



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0619190-8 B1**

**(22) Data do Depósito:** 06/11/2006

**(45) Data de Concessão:** 13/09/2016



---

**(54) Título:** MISTURA DE CORANTES, RADICAL CORANTE, CORANTE REATIVO, E PROCESSO PARA COLORAÇÃO OU IMPRESSÃO DICROMÁTICA OU TRICROMÁTICA DE MATERIAIS FIBROSOS QUE CONTÊM GRUPOS HIDRÓXI OU QUE CONTÊM NITROGÊNIO

**(51) Int.Cl.:** C09B 67/22; C09B 62/08; C09B 31/057

**(30) Prioridade Unionista:** 29/11/2005 EP 05 1114515.5

**(73) Titular(es):** HUNTSMAN ADVANCED MATERIAIS (SWITZERLAND) GMBH

**(72) Inventor(es):** JEAN-MARIE SIRE, ATHANASSIOS TZIKAS, GEORG ROENTGEN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MISTURA DE CORANTES, RADICAL CORANTE, CORANTE REATIVO, E PROCESSO PARA COLORAÇÃO OU IMPRESSÃO DICROMÁTICA OU TRICROMÁTICA DE MATERIAIS FIBROSOS QUE CONTÊM GRUPOS HIDRÓXI OU QUE CONTÊM NITROGÊNIO"**.

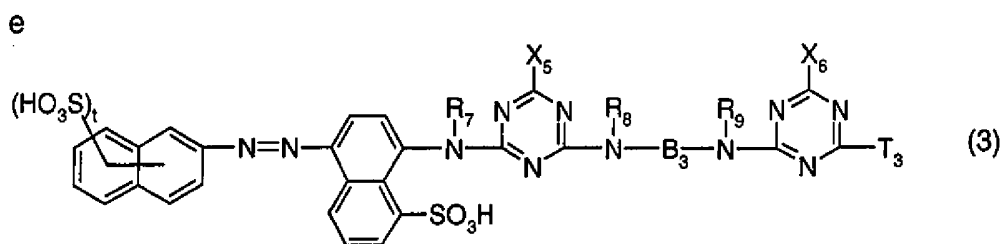
A presente invenção refere-se a misturas de corantes reativos que são adequados para a coloração ou para a impressão de materiais fibrosos contendo nitrogênio ou contendo grupos hidróxi e ao rendimento de tais materiais com colorações e ou impressões que possuem boa capacidade de reprodução e boas propriedades de estabilidade global. A presente invenção refere-se ainda a um método para a coloração ou impressão dicromática ou tricromática em que são utilizadas as misturas reativas de coloração de acordo com a invenção.

Ao longo dos últimos poucos anos, o gosto na moda se voltou para cores mais limitadas. A tendência é para cores de outono desbotadas com, por exemplo, uma grande quantidade de tons marrons, verdes, olivas, beges, caquis e área, tons amarelos sombrios e berinjela. Como um resultado, aproximadamente 30 até 40% dos tecidos corados ou impressos produzidos atualmente estão em tons de cores desbotadas.

Os tons de cores desbotadas sobre a celulose são geralmente produzidos utilizando corantes de tina. Os materiais têxteis corados na tina possuem boas propriedades de estabilidade, por exemplo, propriedades de estabilidade úmida, mas a coloração com corantes de tina é onerosa em termos de equipamento. A coloração na tina é realizada nas assim chamadas máquinas de coloração contínua que não estão universalmente disponíveis. Além disso, a coloração em máquinas contínuas é econômica somente para grandes metragens.

Os materiais têxteis corados ou impressos que possuem boas propriedades de estabilidade úmida podem ser obtidos, por exemplo, utilizando corantes reativos que são covalentemente ligados à fibra têxtil. A coloração com corantes reativos pode ser realizada de acordo com, por exemplo, o método de exaustão ou o método de coloração com bloco. Tais métodos são menos onerosos em termos de equipamento que a coloração em uma máquina contínua e o aparelho adequado está geralmente disponível

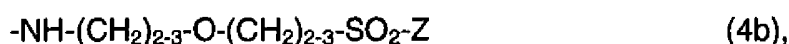


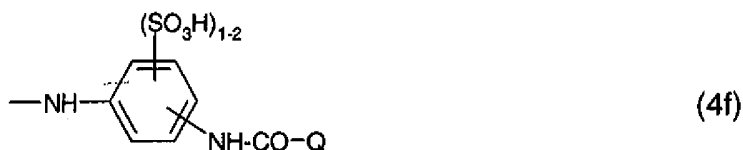
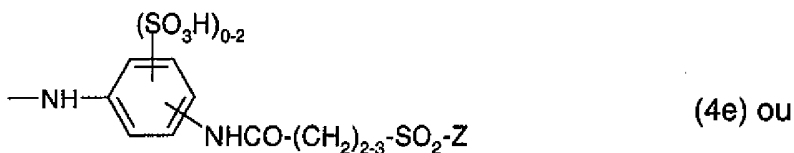
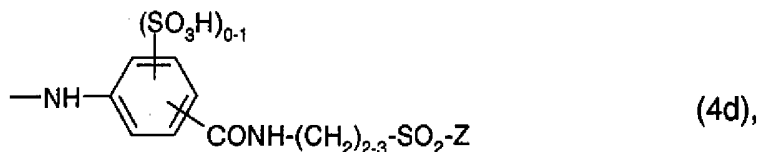


em que

- 5  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$  são cada um independentemente dos outros um membro de formação de pontes orgânico,  
 $Q_1$  é  $C_1$ - $C_4$ alquila, halogênio ou um radical  $-SO_2-Z$ ,  
 $Q_2$  e  $Q_3$  são cada um independentemente do outro  $C_1$ - $C_4$ alcóxi,  
 $Q_4$  é  $C_1$ - $C_4$ alcóxi,  $C_1$ - $C_4$ alquila, halogênio ou sulfú,  
 $Q_5$  é  $C_1$ - $C_4$ alcóxi,  $C_1$ - $C_4$ alquila,  $C_1$ - $C_4$ alcanoilamino, ureído,  
 10 halogênio ou sulfú,  
 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  e  $R_9$  são cada um independentemente dos outros hidrogênio ou  $C_1$ - $C_4$ alquila não substituída ou substituída,  
 $k$  e  $q$  são cada um independentemente do outro o número 0 ou 1,  
 15  $n$  e  $p$  são cada um independentemente do outro o número 0, 1 ou 2,  
 $m$  é o número 0, 1, 2 ou 3,  
 $t$  é o número 1, 2 ou 3,  
 $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$  e  $X_6$  são cada um independentemente dos outros halogênio e  
 20

$T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  são cada um independentemente dos outros um substituinte não reativo à fibra ou um radical reativo à fibra da fórmula





em que

$(R_{10})_{0-2}$  significa de 0 até 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo de halogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi e sulfo,

Z é vinila ou um radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U e U é um grupo que pode ser removido sob condições alcalinas,

Q é um grupo -CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal ou -C(Hal)=CH<sub>2</sub> e

Hal é halogênio.

Preferencialmente, as misturas de corantes de acordo com a invenção compreendem pelo menos um corante da fórmula (1), pelo menos um corante da fórmula (2) e pelo menos um corante da fórmula (3).

No radical da fórmula (4c), Me é o radical metila e Et é o radical etila. Os ditos radicais são levados em consideração, em adição ao hidrogênio, como substituintes no átomo de nitrogênio.

O componente diazo terminal e o componente de acoplamento central no corante da fórmula (2) são cada um independentemente do outro um radical benzeno ou um radical naftaleno, que é indicado pelas linhas interrompidas. Quando o componente diazo terminal é um radical naftaleno, o componente de acoplamento central é preferencialmente um radical benzeno. Quando o componente diazo terminal for um radical benzeno, o componente central é preferencialmente um radical naftaleno.

Como C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila é levado em consideração para Q<sub>1</sub>, Q<sub>4</sub>, Q<sub>5</sub> e R<sub>10</sub> cada um independentemente dos outros, por exemplo, metila, etila, pro-

pila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila e isobutila, preferencialmente metila e etila e especialmente metila.

Os radicais  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  e  $R_9$  como radicais alquila são de cadeia reta ou ramificada. Os radicais alquila podem por si só ser substituídos, por exemplo, por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi. Os exemplos que podem ser mencionados são metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila e isobutila assim como os radicais correspondentes substituídos por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi. São preferidos como substituintes hidróxi, sulfo e sulfato, especialmente hidróxi e sulfato e mais especialmente hidróxi.

Como  $C_1$ - $C_4$ alcóxi são levados em consideração para  $Q_2$ ,  $Q_3$ ,  $Q_4$ ,  $Q_5$  e  $R_{10}$  cada um independentemente dos outros, por exemplo, metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi, n-butóxi e isobutóxi, preferencialmente metóxi e etóxi e especialmente metóxi.

Como halogênio são levados em consideração para  $Q_1$ ,  $Q_4$ ,  $Q_5$  e  $R_{10}$  cada um independentemente dos outros, por exemplo, flúor, cloro e bromo, preferencialmente cloro.

Como  $C_1$ - $C_4$ alcanoilamino são levados em consideração para  $Q_5$ , por exemplo, acetilamino, propionilamino ou butirilamino, preferencialmente acetilamino.

Preferencialmente,  $Q_1$  é metila, cloro ou um radical  $-SO_2-Z$ , especialmente um radical  $-SO_2-Z$  em que Z é como definido anteriormente.

Preferencialmente,  $Q_2$  e  $Q_3$  são metóxi.

Preferencialmente,  $Q_4$  é  $C_1$ - $C_4$ alcóxi,  $C_1$ - $C_4$ alquila ou sulfo, especialmente sulfo.

Preferencialmente,  $Q_5$  é  $C_1$ - $C_4$ alcóxi,  $C_1$ - $C_4$ alquila,  $C_1$ - $C_4$ alcanoilamino ou sulfo. Quando o componente de acoplamento central for um radical naftaleno,  $Q_5$  é especialmente sulfo. Quando o componente de acoplamento central for um radical benzeno,  $Q_5$  é especialmente  $C_1$ - $C_4$ alcóxi,  $C_1$ - $C_4$ alquila ou  $C_1$ - $C_4$ alcanoilamino.

Preferencialmente,  $R_1$ ,  $R_4$  e  $R_7$  são cada um independentemente dos outros hidrogênio ou  $C_1$ - $C_4$ alquila, especialmente hidrogênio.

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> e R<sub>9</sub> são preferencialmente cada um independentemente dos outros hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila não substituída ou substituída por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi. De acordo com uma modalidade de interesse, um dos radicais R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> ou R<sub>5</sub> e R<sub>6</sub> ou R<sub>8</sub> e R<sub>9</sub> é C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila substituída por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi e o outro dos respectivos radicais R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> ou R<sub>5</sub> e R<sub>6</sub> ou R<sub>8</sub> e R<sub>9</sub> é hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, especialmente hidrogênio.

Mais especialmente, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> e R<sub>9</sub> são cada um independentemente dos outros hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, especialmente hidrogênio.

Em uma modalidade importante de interesse da presente invenção, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> e R<sub>9</sub> são hidrogênio.

Preferencialmente, (R<sub>10</sub>)<sub>0-2</sub> significa de 0 até 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi e sulfo, especialmente metila, metóxi e sulfo.

Mais especialmente, R<sub>10</sub> é hidrogênio.

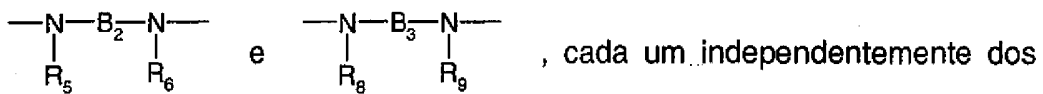
Os membros de formação de pontes orgânicos B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub>, cada um independentemente dos outros, podem ser, por exemplo, um membro de formação de pontes alifático, cicloalifático, aromático ou aralifático.

Como membros de formação de pontes alifáticos, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub> são cada um independentemente dos outros, por exemplo, um radical C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>alquilenos de cadeia reta ou ramificada, especialmente um radical C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>alquilenos, que pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 membros do grupo -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)- e, especialmente, -O- e é não substituído ou substituído por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi. Preferidos como substituintes dos radicais alquilenos mencionados para B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub> são hidróxi, sulfo e sulfato, especialmente hidróxi e sulfato.

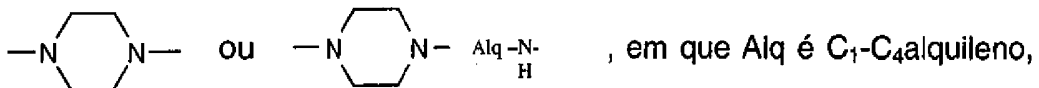
Como membros de formação de pontes alifáticos são levados em consideração para B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub> cada um independentemente dos outros, por exemplo, radicais C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>cicloalquilenos, especialmente radicais ciclohexileno. Os ditos radicais cicloalquilenos podem ser não substituídos ou substituídos por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>alcancilamino, sulfo, halogênio ou

- por carbóxi, especialmente por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila. Podem ser mencionados como membros de formação de pontes alifáticos para B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub>, cada um independentemente dos outros, os radicais metilenociclohexileno, etilenociclohexileno e metilenociclohexilenometileno, cada um não substituído ou substituído no anel ciclohexileno por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, especialmente por metila.

Para os radicais das fórmulas  $\begin{array}{c} \text{---N---B}_1\text{---N---} \\ | \qquad | \\ \text{R}_2 \qquad \text{R}_3 \end{array}$ ,

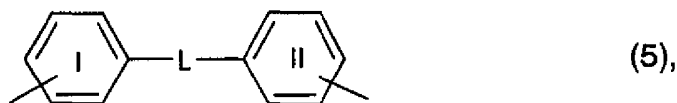


outros, é levado em consideração, por exemplo, um radical da fórmula



- 10 por exemplo, etileno.

- Como membros de formação de pontes aromáticos, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub> são cada um independentemente dos outros, por exemplo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquilenofenileno, por exemplo, metilenofenileno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilenofenileno-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquileno, por exemplo, metilenofenilenometileno ou fenileno, cada um não substituído ou substituído por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>alcanoilamino, sulfato, halogênio ou por carbóxi; ou um radical da fórmula



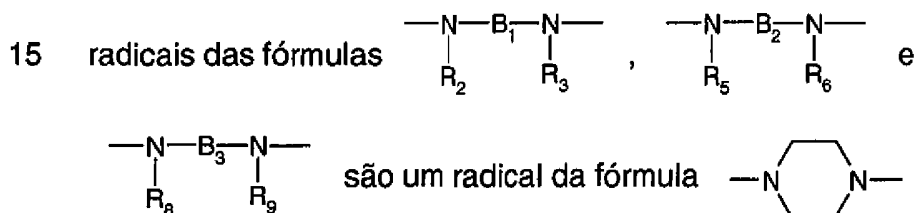
- em que os anéis benzeno I e II são não substituídos ou substituídos por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>alcanoilamino, sulfato, halogênio ou por carbóxi e L é uma ligação direta ou um radical C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>alquileno que pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 átomos de oxigênio ou L é um membro de formação de pontes da fórmula -CH=CH-, -N=N-, -NH-, -CO-, -NH-CO-, -NH-SO<sub>2</sub>-, -NH-CO-NH-, -O-, -S- ou -SO<sub>2</sub>-. Como membros de formação de pontes aromáticos, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub> são cada um independentemente dos outros preferencialmente fenileno que pode ser substituído como indicado anteriormente. Preferencialmente, os membros de formação de pontes aromáticos mencionados para B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub> são cada um independentemente dos outros não substituí-

dos ou substituídos por sulfo.

Os exemplos de membros de formação de pontes aromáticos  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$  são cada um independentemente dos outros 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 4-metil-1,3-fenileno, 4-sulfo-1,3-fenileno, 3-sulfo-1,4-fenileno, 3,6-dissulfo-1,4-fenileno, 4,6-dissulfo-1,3-fenileno, 3,7-dissulfo-1,5-naftileno, 4,8-dissulfo-2,6-naftileno, 2,2'-dissulfo-4,4'-difenileno, ácido 4,4'-fenilenouréia-2,2'-dissulfônico e 2,2'-dissulfo-4,4'-stilbenileno.

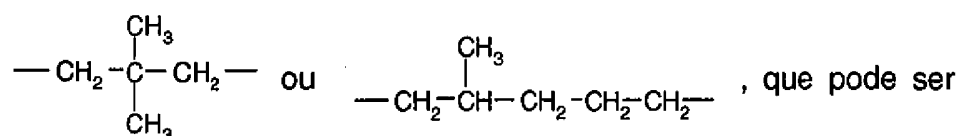
Preferencialmente,  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$  são cada um independentemente dos outros um radical  $C_2$ - $C_{12}$ alquíleno que pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 membros do grupo -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)- e -O- e é não substituído ou substituído por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi;

um radical  $C_5$ - $C_9$ cicloalquíleno, um radical  $C_1$ - $C_6$ alquilenofenileno ou um radical fenileno, cada um não substituído ou substituído por  $C_1$ - $C_4$ alquila,  $C_1$ - $C_4$ alcóxi,  $C_2$ - $C_4$ alcanoilamino, sulfo, halogênio ou por carbóxi; ou os



Mais especialmente,  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$  são cada um independentemente dos outros um radical  $C_2$ - $C_{12}$ alquíleno que pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 membros -O- e é não substituído ou substituído por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi ou um radical fenileno não substituído ou substituído por  $C_1$ - $C_4$ alquila,  $C_1$ - $C_4$ alcóxi,  $C_2$ - $C_4$ alcanoilamino, sulfo, halogênio ou por carbóxi.

Muito especialmente,  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$  são cada um independentemente dos outros um radical  $C_2$ - $C_{12}$ alquíleno, especialmente um radical  $C_2$ - $C_6$ alquíleno, por exemplo, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,3-butileno, 1,5-pentileno, 3,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,5-hexileno, 4,6-hexileno ou um radical da fórmula



interrompido por 1, 2 ou 3 membros -O- e é não substituído ou substituído por hidróxi ou por sulfato, mas é preferencialmente não substituído e não interrompido por -O-.

Especialmente importantes como membros de formação de pontes B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub> são aqueles da fórmula -CH<sub>2</sub>-CH(R<sub>11</sub>)- em que R<sub>11</sub> é C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, especialmente metila e mais especialmente 1,2-propileno.

Como halogênio é levado em consideração para X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub> e X<sub>6</sub> cada um independentemente dos outros, por exemplo, flúor, cloro e bromo, preferencialmente flúor e cloro.

Mais especialmente, X<sub>2</sub>, X<sub>4</sub> e X<sub>6</sub> são flúor.

Mais especialmente, X<sub>1</sub> é cloro.

Mais especialmente, X<sub>3</sub> e X<sub>5</sub> são cloro.

Quando T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> e T<sub>3</sub> são cada um independentemente dos outros um substituinte não reativo à fibra, tal substituinte pode ser, por exemplo, hidróxi; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquiltio não substituído ou substituído, por exemplo, por hidróxi, carbóxi ou por sulfo; amino; amino mono- ou dissustituído por C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alquila, em que alquila é não substituída ou é por si só substituída, por exemplo, por sulfo, sulfato, hidróxi, carbóxi ou por fenila, especialmente por sulfo ou por hidróxi e pode ser interrompido uma ou mais vezes pelo radical -O-; ciclohexilamino; morfolino; N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquil-N-fenilamino ou fenilamino ou naftilamino, em que a fenila ou a naftila é não substituída ou substituída, por exemplo, por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcanoilamino, carbóxi, sulfo ou por halogênio e o alquila é não substituída ou substituída, por exemplo, por hidróxi, sulfo ou por sulfato.

Os exemplos de substituintes não reativos à fibra adequados T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> e T<sub>3</sub> são amino, metilamino, etilamino, β-hidroxietilamino, N-metil-N-β-hidroxietilamino, N-etil-N-β-hidroxietilamino, N,N-di-β-hidroxietilamino, β-sulfoetilamino, ciclohexilamino, morfolino, 2-, 3- ou 4-clorofenilamino, 2-, 3- ou 4-metilfenilamino, 2-, 3- ou 4-metoxifenilamino, 2-, 3- ou 4-sulfofenilamino, 2,5-dissulfofenilamino, 2-, 3- ou 4-carboxifenilamino, 1- ou 2-naftilamino, 1-sulfo-2-naftilamino, 4,8-dissulfo-2-naftilamino, N-etil-N-fenilamino, N-metil-N-fenilamino, metóxi, etóxi, n- ou iso-propóxi e hidróxi.

Como substituintes não reativos à fibra,  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  são cada um independentemente dos outros preferencialmente  $C_1$ - $C_4$ alcóxi;  $C_1$ - $C_4$ alquiltio não substituído ou substituído por hidróxi, carbóxi ou por sulfo; hidroxi; amino; N-mono- ou N,N-di- $C_1$ - $C_4$ alquilamino não substituído ou substituído na porção alquila por hidróxi, sulfato ou por sulfo; morfolino; fenilamino não substituído ou substituído no anel fenila por sulfo, carbóxi, acetilamino, cloro, metila ou por metóxi ou N- $C_1$ - $C_4$ alquil-N-fenilamino não substituído ou substituído da mesma maneira em que o alquila é não substituída ou substituída por hidróxi, sulfo ou por sulfato; ou naftilamino não substituído ou substituído por de 1 até 3 grupos sulfo.

Os substituintes não reativos à fibra especialmente preferidos  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  são cada um independentemente dos outros amino, N-metilamino, N-etilamino, N- $\beta$ -hidroxietilamino, N-metil-N- $\beta$ -hidroxietilamino, N-etil-N- $\beta$ -hidroxietilamino, N,N-di- $\beta$ -hidroxietilamino,  $\beta$ -sulfoetilamino, morfolino, 2-, 3- ou 4-carboxifenilamino, 2-, 3- ou 4-sulfofenilamino, 2,5-dissulfofenilamino ou 4,8-dissulfo-2-naftilamino, especialmente 2-, 3- ou 4-sulfofenilamino, 2,5-dissulfofenilamino ou 4,8-dissulfo-2-naftilamino.

Hal no radical reativo à fibra da fórmula (4f) é preferencialmente cloro ou bromo, especialmente bromo.

Como grupo de partida U é levado em consideração, por exemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSO<sub>2</sub>- $C_1$ - $C_4$ alquila ou -OSO<sub>2</sub>-N( $C_1$ - $C_4$ alquil)<sub>2</sub>. U é preferencialmente um grupo da fórmula -Cl, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ou -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, especialmente -Cl ou -OSO<sub>3</sub>H.

Os exemplos de radicais adequados Z são conseqüentemente vinila,  $\beta$ -bromo- ou  $\beta$ -cloro-etila,  $\beta$ -acetoxi-etila,  $\beta$ -benzoiloxietila,  $\beta$ -fosfatoetila,  $\beta$ -sulfatoetila e  $\beta$ -tiosulfatoetila. Z é preferencialmente vinila,  $\beta$ -cloroetila ou  $\beta$ -sulfatoetila e especialmente  $\beta$ -sulfatoetila ou vinila.

Quando  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  forem cada um um radical reativo à fibra,  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  são cada um independentemente dos outros preferencialmente um radical da fórmula (4c), (4d), (4e) ou (4f), especialmente da fórmula (4c) ou (4d) e mais especialmente da fórmula (4c).

k é preferencialmente o número 0.

Quando o componente diazo terminal no corante da fórmula (2) for um radical benzeno, m é preferencialmente o número 0, 1 ou 2, especialmente o número 1 ou 2. Quando o componente diazo terminal no corante da fórmula (2) for um radical naftaleno, m é preferencialmente o número 1, 2 ou 3, especialmente o número 2 ou 3.

Quando o componente de acoplamento central no corante da fórmula (2) for um radical benzeno, n é preferencialmente o número 1 ou 2, especialmente o número 2. Quando o componente de acoplamento central no corante da fórmula (2) for um radical naftaleno, n é preferencialmente o número 1.

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

Preferencialmente, q é o número 0.

Preferencialmente, t é o número 2 ou 3, especialmente o número 2.

O radical da fórmula (4c) é preferencialmente um radical da fórmula



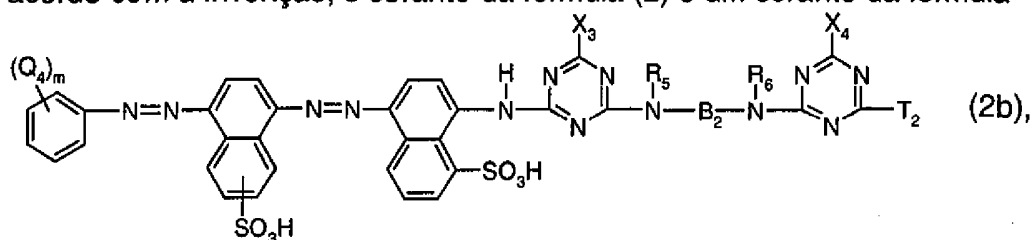
em que Z possui os significados e os significados preferidos definidos anteriormente.

É dada preferência às misturas de corantes em que o corante da fórmula (1) corresponde a um corante da fórmula



C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcanoilamino, especialmente metóxi, metila ou acetilamino e T<sub>2</sub> é um radical reativo à fibra da fórmula (4c) mencionada anteriormente.

Em uma modalidade interessante das misturas de corantes de acordo com a invenção, o corante da fórmula (2) é um corante da fórmula



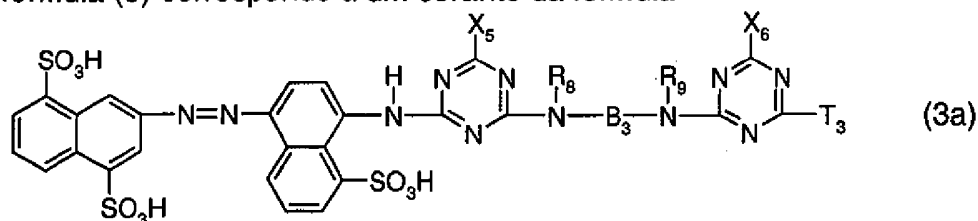
5 em que

B<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, Q<sub>4</sub>, T<sub>2</sub> e m possuem cada um os significados e os significados preferidos definidos anteriormente e

especialmente, B<sub>2</sub> é um radical C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>alquilenos, R<sub>5</sub> e R<sub>6</sub> são hidrogênio, X<sub>3</sub> é flúor ou cloro, X<sub>4</sub> é flúor, m é o número 1 ou 2, Q<sub>4</sub> é C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

10 alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila ou sulfo, especialmente metila, metóxi ou sulfo e T<sub>2</sub> é um radical reativo à fibra da fórmula (4c) mencionada anteriormente.

São também preferidas as misturas de corantes em que o corante da fórmula (3) corresponde a um corante da fórmula



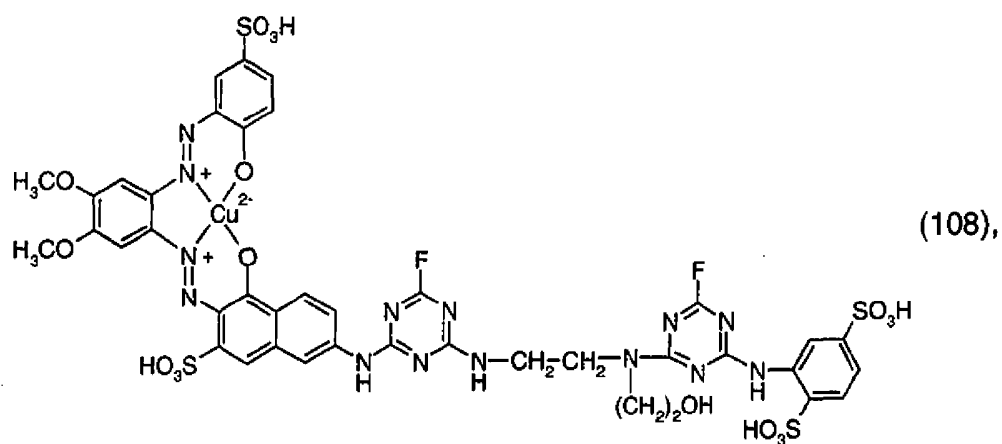
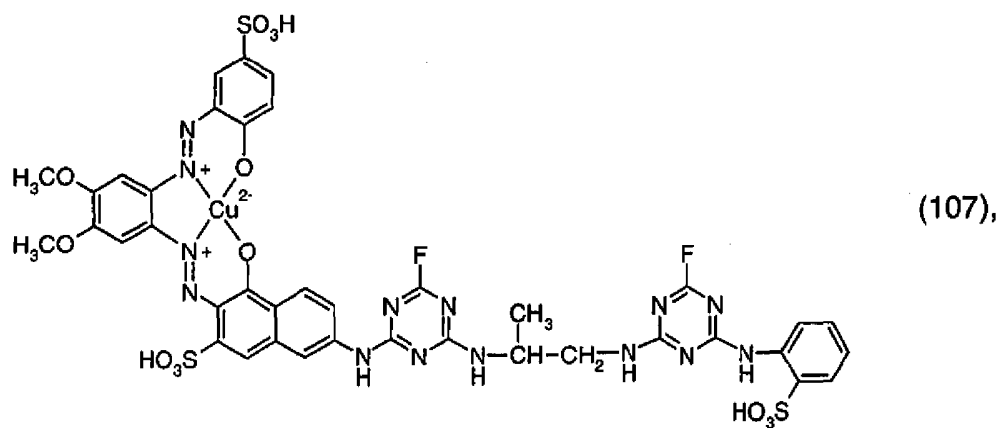
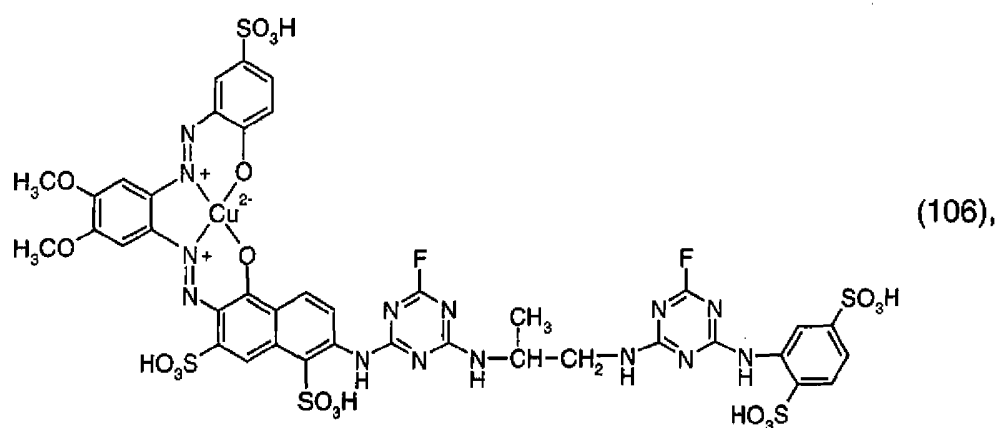
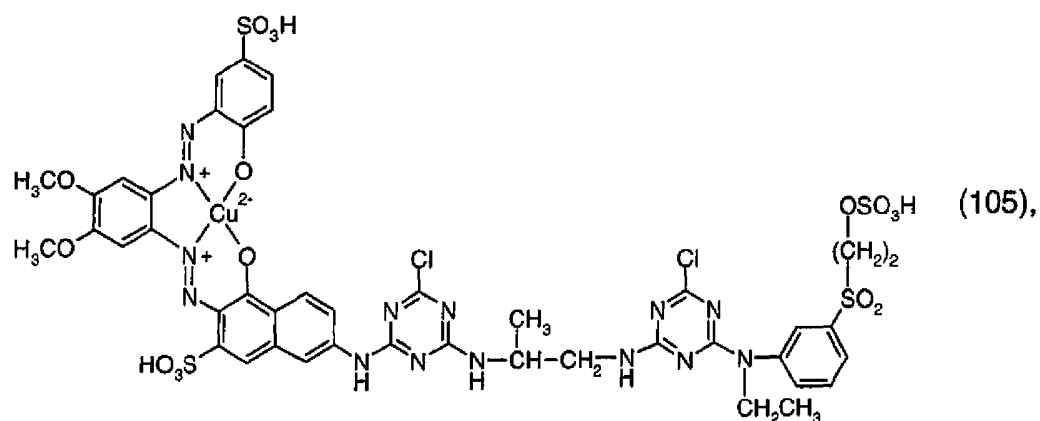
em que

15 B<sub>3</sub>, X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> e T<sub>3</sub> possuem cada um os significados e os significados preferidos definidos anteriormente e

especialmente, B<sub>3</sub> é um radical C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>alquilenos, R<sub>8</sub> e R<sub>9</sub> são hidrogênio, X<sub>5</sub> é flúor ou cloro, X<sub>6</sub> é flúor e T<sub>3</sub> é um radical reativo à fibra da fórmula (4c) mencionada anteriormente.

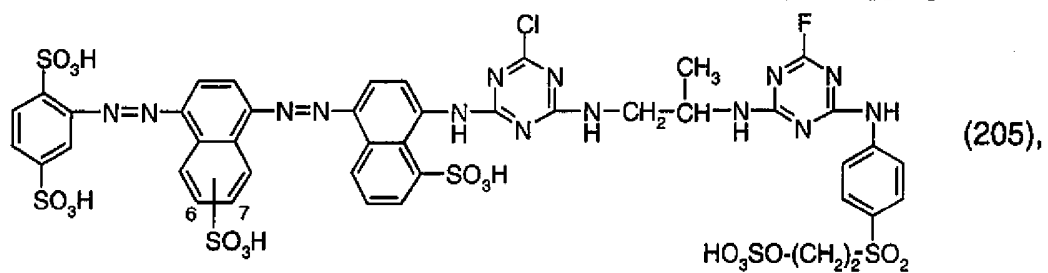
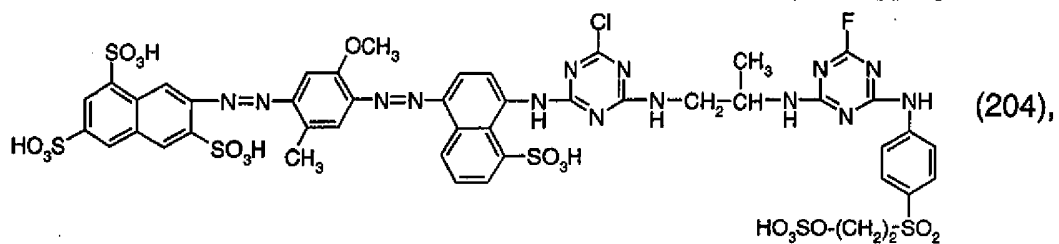
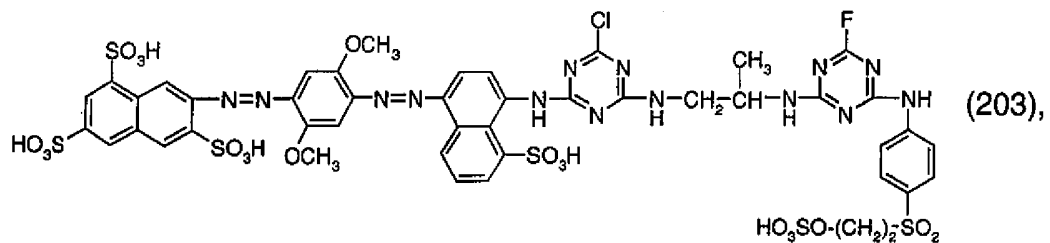
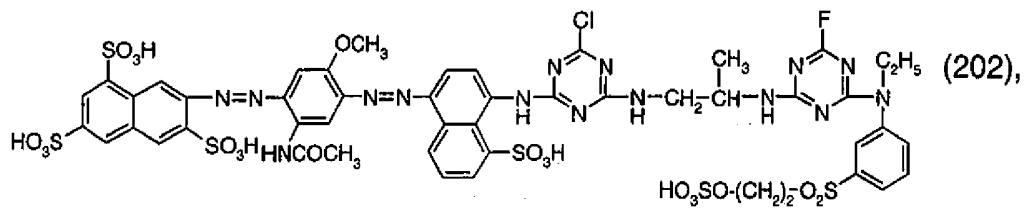
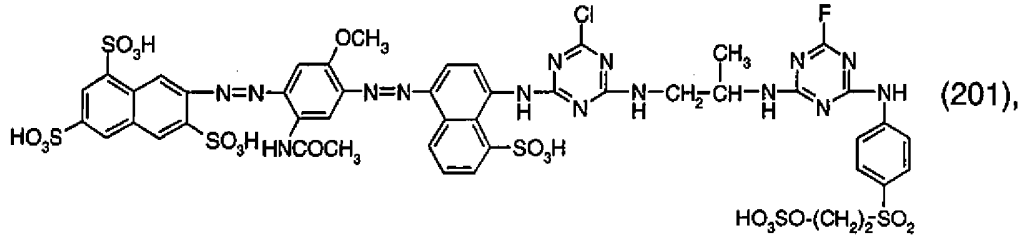
20 O corante da fórmula (1) é, por exemplo, um corante da fórmula





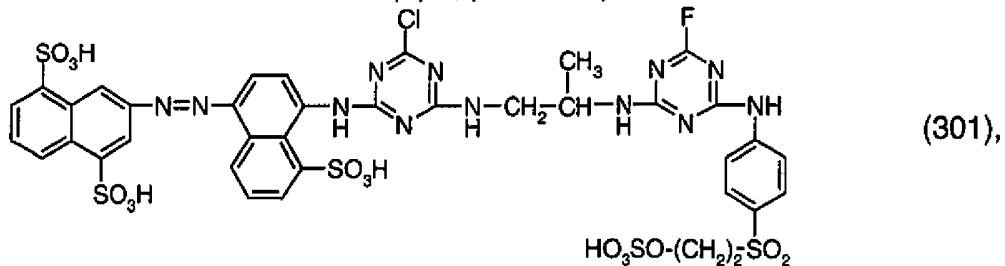
preferencialmente um corante da fórmula (101) ou (102).

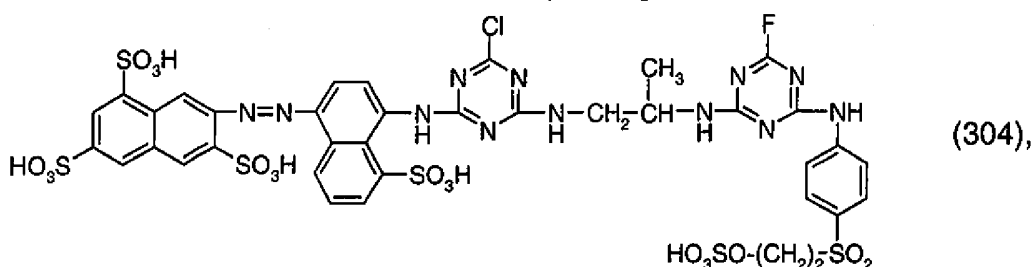
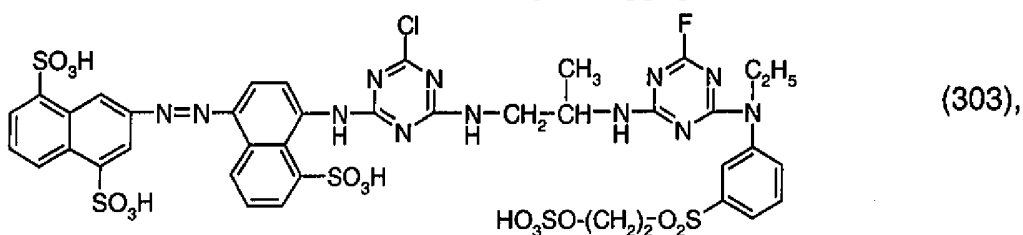
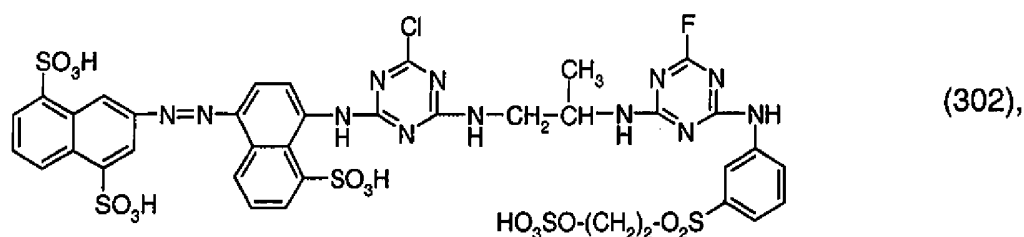
O corante da fórmula (2) é, por exemplo, um corante da fórmula



preferencialmente um corante da fórmula (201).

O corante da fórmula (3) é, por exemplo, um corante da fórmula



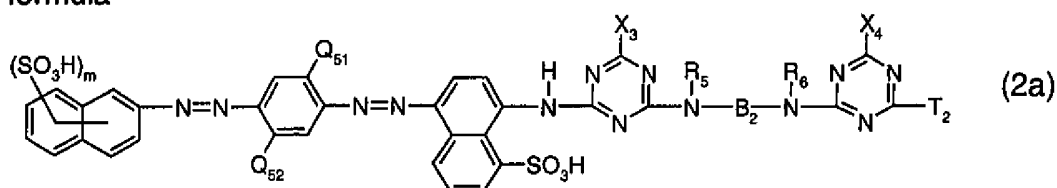


preferencialmente um corante da fórmula (301).

Os corantes reativos das fórmulas (1) até (3) nas misturas de corantes de acordo com a invenção contêm grupos sulfo que estão em cada caso na forma do ácido sulfônico livre ou preferencialmente na forma de um sal do mesmo, por exemplo, na forma de um sal de sódio, lítio, potássio ou amônio ou na forma de um sal de uma amina orgânica, por exemplo, um sal de trietanolamônio.

Os corantes das fórmulas (1), (2) e (3) são conhecidos em alguns casos ou podem ser preparados de acordo com processos conhecidos *per se*. Tais processos são descritos, por exemplo, na EP-A-1 299 594 e na EP-A-0 755 985. Os corantes da fórmula (1) são descritos, por exemplo, no Pedido de Patente Europeu Nº EP 05 107 317.9. Alguns dos corantes da fórmula (2) são conhecidos da EP-A-1 299 594.

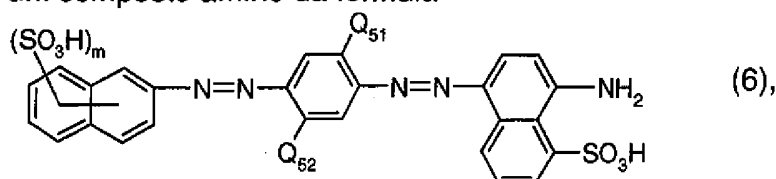
A presente invenção refere-se, portanto, ainda aos corantes da fórmula



em que

$B_2$ ,  $Q_{51}$ ,  $Q_{52}$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $T_2$  e  $m$  possuem cada um os significados e os significados preferidos definidos anteriormente.

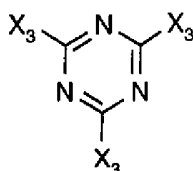
Os corantes reativos da fórmula (2a) podem ser obtidos, por exemplo, através da reação com um outro, em qualquer ordem, um composto amino da fórmula



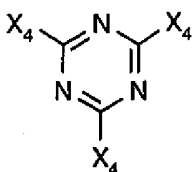
uma diamina da fórmula  $R_5$ -HN-B<sub>2</sub>-NH-R<sub>6</sub> (7),

um composto da fórmula  $T_2$ -H (8),

10 um composto da fórmula



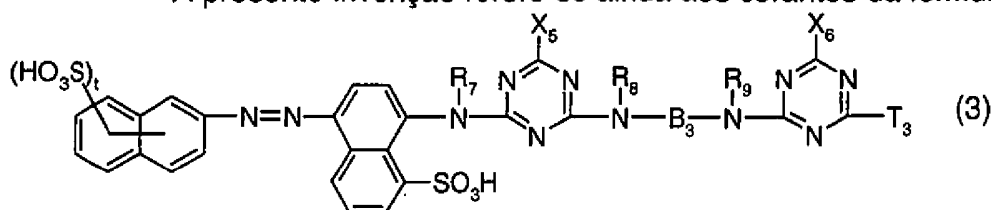
um composto da fórmula



em que  $B_2$ ,  $Q_{51}$ ,  $Q_{52}$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $T_2$  e  $m$  possuem cada um os significados e os significados preferidos definidos anteriormente.

Uma variação do processo compreende primeiramente a condensação dos compostos das fórmulas (6) e (8) com um composto da fórmula (9a) ou (9b), a condensação do produto da condensação com uma diamina da fórmula (7) e a reação do produto de reação resultante com o outro composto da fórmula (6) ou (8), que foi condensado anteriormente com o outro composto da fórmula (9a) ou (9b).

20 A presente invenção refere-se ainda aos corantes da fórmula

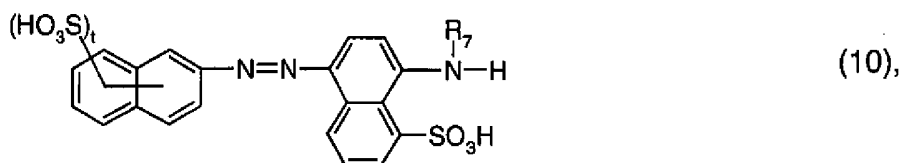


em que

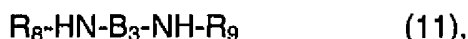
$B_3$ ,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $T_3$  e  $t$  possuem cada um os significados e os significados preferidos definidos anteriormente.

Os corantes reativos da fórmula (3) podem ser obtidos de uma maneira análoga à dos compostos da fórmula (2a), por exemplo, através da reação um com um outro, em qualquer ordem,

um composto amino da fórmula



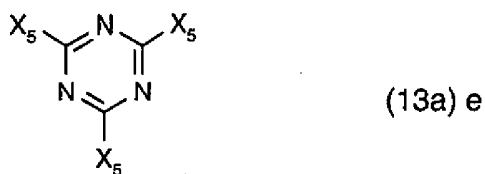
uma diamina da fórmula



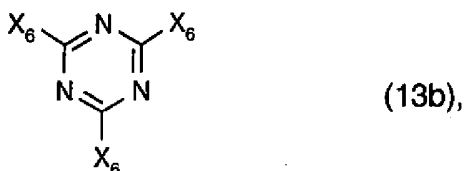
10 um composto da fórmula



um composto da fórmula



um composto da fórmula



em que  $B_3$ ,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $T_3$  e  $t$  possuem cada um os significados e os significados preferidos definidos anteriormente.

15 Uma variação do processo compreende primeiramente a condensação de um dos compostos das fórmulas (10) e (12) com um composto da fórmula (13a) ou (13b), a condensação do produto de condensação com uma diamina da fórmula (11) e a reação do produto de reação resultante com o outro composto da fórmula (10) ou (12), que foi condensado anterior-  
20 mente com o outro composto da fórmula (13a) ou (13b).

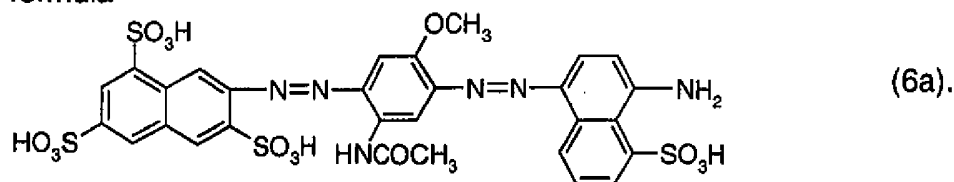
Na preparação de um corante reativo da fórmula (2a) ou (3) são preferencialmente utilizadas quantidades equimolares dos compostos das fórmulas (6), (7), (8), (9a) e (9b) ou das fórmulas (10), (11), (12), (13a) e (13b).

As reações de condensação entre os compostos das fórmulas (6), (7), (8), (9a) e (9b) ou entre os compostos das fórmulas (10), (11), (12), (13a) e (13b) são geralmente realizadas de forma análoga a processos conhecidos, geralmente em solução aquosa a temperaturas de, por exemplo, 0  
 5 até 50°C e um pH de, por exemplo, 4 até 10. Os compostos das fórmulas (6), (7) e (8) ou das fórmulas (10), (11) e (12) assim como os halogenetos cianúricos das fórmulas (9a) e (9b) ou das fórmulas (13a) e (13b) são conhecidos ou podem ser preparados analogamente aos compostos conhecidos.

10 O produto final pode ser ainda opcionalmente submetido a uma reação de transformação. Tal reação de transformação é, por exemplo, a conversão de um grupo reativo que pode ser vinilado T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> ou T<sub>3</sub> (Z ou Q) em sua forma de vinila através do tratamento com uma solução de hidróxido de sódio diluída, tal como, por exemplo, a conversão do grupo β-sulfatoetilsulfonila ou β-cloroetilsulfonila no radical vinitilsulfonila ou a  
 15 conversão do grupo α, β-dihalopropionilamino no radical α-haloacrililamino. Tais reações são conhecidas *per se*. Tais reações de transformação são geralmente realizadas em um meio neutro a alcalino a uma temperatura de, por exemplo, 20 até 70°C, em um pH de, por exemplo, 6 até 14.

20 Como halogenetos cianúricos das fórmulas (9a) e (9b) e da fórmula (13a) ou (13b) são adequados, por exemplo, o cloreto cianúrico e o fluoreto cianúrico. É especialmente adequado como um halogeneto cianúrico da fórmula (9b) ou da fórmula (13b) o fluoreto cianúrico.

A presente invenção refere-se ainda ao radical de corante da  
 25 fórmula



O radical de corante da fórmula (6a) pode ser preparado analogamente a processos conhecidos. Vantajosamente, em uma primeira etapa o ácido 2-naftilamina-3,6,8-trissulfônico é diazotizado e o composto diazotizado é acoplado com a 3-amino-4-metoxiacetanilida. O composto monoazo

obtido de tal maneira é então diazotizado e acoplado com o ácido 1-naftilamina-8-sulfônico.

A diazotização é realizada de forma costumeira, por exemplo, com um nitrito, por exemplo, com um nitrito de metal alcalino, tal como nitrito de sódio, em um meio contendo ácido mineral, por exemplo, um meio con-  
5 tendo ácido clorídrico, a temperaturas de, por exemplo, -5 até 40°C, preferencialmente de 0 até 25°C. O acoplamento é realizado de uma maneira conhecida *per se*, em um valor de pH ácido ou neutro até fracamente alcalino, por exemplo, em um pH de 1 até 10, vantajosamente em pH 3 até 7 e tem-  
10 peraturas de, por exemplo, -5 até 40°C, preferencialmente de 0 até 35°C.

As misturas de corantes de acordo com a invenção podem ser preparadas, por exemplo, através da mistura dos corantes individuais juntos. O procedimento de mistura é realizado, por exemplo, em moinhos adequados, por exemplo, moinhos de bola ou moinhos de pino, assim como em  
15 amassadeiras ou misturadores. As misturas de corantes de acordo com a invenção também podem ser preparadas, por exemplo, através da dissolução dos corantes reativos das fórmulas (1), (2) e (3) diretamente no banho de corantes ou no meio de impressão. A quantidade dos corantes reativos individuais é controlada pelo tom que será obtido. O corante da fórmula (1) e  
20 a quantidade total dos corantes das fórmulas (2) e (3) estão presentes nas misturas de corantes de acordo com a invenção em uma proporção em peso de, por exemplo, 1:99 até 99:1, preferencialmente de 5:95 até 95:5 e especialmente de 10:90 até 90:10.

Os corantes reativos das fórmulas (1), (2) e (3) em, conseqüentemente, também as misturas de corantes de acordo com a invenção podem compreender aditivos adicionais, por exemplo, cloreto de sódio ou dextrina.  
25

Se desejado, os corantes reativos das fórmulas (1), (2) e (3) e as misturas de corantes de acordo com a invenção podem compreender auxiliares adicionais que, por exemplo, melhoram a manipulação ou aumentam a  
30 estabilidade ao armazenamento, tais como tampões, agentes de dispersão ou antiformação de poeira. Tais auxiliares são conhecidos pelo versado na técnica.

As misturas de corantes de acordo com a invenção e os corantes reativos de acordo com a invenção são adequados para a coloração e para a impressão de uma variedade extremamente ampla de materiais, especialmente materiais fibrosos que contêm grupos hidróxi ou que contêm nitrogênio. Os exemplos destes são papel, seda, couro, lã, fibras de poliamida e poliuretanas assim como, especialmente, materiais fibrosos de celulose de todos os tipos. Tais materiais fibrosos são, por exemplo, fibras de celulose naturais, tais como algodão, linho e cânhamo, assim como celulose e celulose regenerada. As misturas de corantes de acordo com a invenção e os corantes reativos de acordo com a invenção são também adequados para corar ou imprimir fibras contendo grupos hidróxi que estão contidas em tecidos mesclados, por exemplo, misturas de algodão com fibras de poliéster ou fibras de poliamida.

A presente invenção refere-se ainda a um método para a coloração ou para a impressão dicromática ou tricromática de materiais fibrosos que contêm grupos hidróxi ou que contêm nitrogênio, especialmente materiais fibrosos de celulose, cujo método compreende a utilização de pelo menos um corante, por exemplo, um, dois ou três corantes, preferencialmente, um corante da fórmula (1) mencionada anteriormente, junto com pelo menos um corante, por exemplo, um, dois ou três corantes, do grupo das fórmulas (2) e (3) mencionadas anteriormente, em que  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$ ,  $Q_4$ ,  $Q_5$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $k$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  e  $t$  cada um possui os significados e os significados preferidos definidos anteriormente.

É dada preferência aos métodos correspondentes para a coloração ou para a impressão tricromática de materiais fibrosos que contêm grupos hidróxi ou que contêm nitrogênio em que pelo menos um corante da fórmula (1) mencionada anteriormente é utilizado junto com pelo menos um corante da fórmula (2) mencionada anteriormente e junto com pelo menos um corante da fórmula (3) mencionada anteriormente.

Os corantes ou as misturas de corantes de acordo com a invenção são adequadas para os métodos de coloração e de impressão costumei-

ros e podem ser aplicadas ao material fibroso e fixadas ao mesmo em uma ampla variedade de maneiras, especialmente na forma de soluções corantes aquosas ou pastas para impressão. Conseqüentemente, o método de acordo com a invenção para a coloração ou para a impressão dicromática ou tricromática também pode ser realizado de acordo com os métodos de coloração ou de impressão costumeiros. As soluções corantes resultantes são adequadas tanto para o método de exaustão quanto para coloração com bloco, em que os produtos são impregnados com soluções corantes aquosas contendo opcionalmente sais e os corantes são fixados após um tratamento alcalino ou na presença de um álcali, opcionalmente sob a ação de calor. Os corantes e as misturas de corantes de acordo com a invenção e o método para a coloração dicromática ou tricromática de acordo com a invenção são similarmente adequados para o assim chamado processo de batelada com bloco a frio, em que o corante é aplicado, junto com o álcali, no dispositivo de bloco e é então fixado através do armazenamento durante várias horas à temperatura ambiente.

As soluções corantes ou as pastas para impressão, em adição ao fato de conterem água e os corantes, também podem compreender aditivos adicionais, por exemplo, corantes tonalizadores conhecidos *per se*, sais, substâncias tamponantes, agentes umectantes, antiespumantes, agentes de nivelamento ou agentes que influenciam as propriedades do material têxtil, por exemplo, amaciantes, aditivos para acabamentos resistentes à chama ou agentes repelentes de sujeira, água ou óleo, assim como amaciantes de água e agentes espessantes naturais ou sintéticos, por exemplo, alginatos ou éteres de celulose.

As quantidades em que os corantes individuais são utilizados nos banhos de corantes ou nas pastas de impressão podem variar dentro de limites amplos na dependência da intensidade da cor desejada do tom; em geral, foi provado que quantidades de 0,01 até 15% em peso, especialmente de 0,1 até 10% em peso, baseadas nos produtos que serão corados ou na pasta de impressão, são vantajosas.

Os corantes das fórmulas (1), (2) e (3) utilizados no método de

acordo com a invenção e os corantes das fórmulas (2a) e (3) de acordo com a invenção são distinguidos na coloração ou na impressão dicromática ou tricromática pela constituição de cores uniforme, pelo bom comportamento de exaustão e de fixação, pela boa consistência do tom mesmo em concentrações diferentes, pelas boas propriedades de estabilidade e, em particular, pela capacidade muito boa de capacidade de combinação. As colorações e as impressões produzidas de acordo com o método da invenção possuem capacidade muito boa de reprodução.

O dito material têxtil pode estar em uma variedade extremamente ampla de formas de processamento, por exemplo, na forma de fibras, fio, tecido de algodão ou tecido de malha.

As colorações e as impressões produzidas utilizando os corantes e as misturas de corantes de acordo com a invenção exibem boa estabilidade à luz e propriedades muito boas de estabilidade úmida, tal como estabilidade à lavagem, à água, à água do mar, ao tingimento cruzado e à perspiração, assim como boa estabilidade ao cloro, à formação de pregas, ao ato de passar o tecido e à fricção.

Os corantes e as misturas de corantes de acordo com a invenção também são adequados como corantes para uso em sistemas de gravação. Tais sistemas de gravação são, por exemplo, impressoras de jato de tinta disponíveis comercialmente para a impressão de papel ou tecido ou para implementos de escrita, tais como canetas tinteiro ou canetas esferográficas e especialmente impressoras de jato de tinta. Para tal finalidade, a mistura de corantes de acordo com a invenção ou os corantes de acordo com a invenção são primeiramente convertidos em uma forma adequada para uso nos sistemas de gravação. Uma forma adequada é, por exemplo, uma tinta adequada que compreende a mistura de corantes de acordo com a invenção ou os corantes de acordo com a invenção como agente de coloração. As tintas podem ser preparadas de forma costumeira através da mistura dos constituintes individuais costumeiros na impressão por jato de tinta na quantidade desejada de água.

Os exemplos de substratos que são levados em consideração

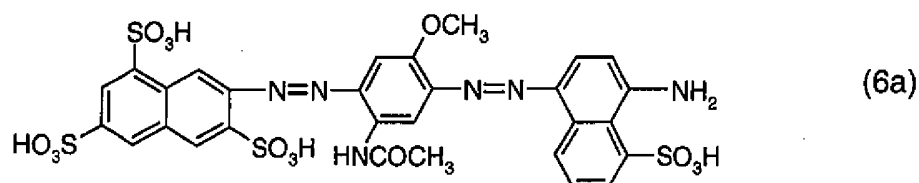
para a impressão por jato de tinta, em adição ao papel ou a filmes plásticos, incluem os materiais fibrosos que contêm grupos hidróxi ou que contêm nitrogênio mencionados anteriormente, especialmente materiais de fibra de celulose. Os substratos são preferencialmente materiais fibrosos têxteis.

5 Os Exemplos a seguir servem para ilustrar a invenção. A não ser que seja indicado de outra maneira, as temperaturas são fornecidas em graus Celsius, as partes são partes em peso e as porcentagens se referem à porcentagem em peso. As partes em peso se referem às partes em volume em uma proporção de quilogramas em relação a litros.

10 Exemplo 1:

- (a) 38,4 partes de ácido 2-naftilamina-3,6,8-trissulfônico são homogeneizados em 80 partes de água e 12 partes de ácido clorídrico concentrado são adicionadas. A temperatura da mistura é ajustada em 10°C com 20 partes de gelo. 25 partes de solução de nitrito de sódio a 4 N são adicionadas lentamente à mistura resultante a uma temperatura de 10-25°C.
- 15
- (b) A suspensão de diazo obtida de acordo com a etapa (a) é adicionada a uma temperatura de 15-25°C a uma mistura de 18 partes de 3-amino-4-metoxiacetanilida em 100 partes de água, o pH sendo mantido em 5,5 através da adição de uma solução de soda.
- 20
- (c) 22 partes de ácido clorídrico concentrado e 40 partes de gelo são adicionadas à solução obtida de acordo com a etapa (b) e, então, 26 partes de solução de nitrito de sódio a 4 N são lentamente adicionadas a uma temperatura de 15-20°C.
- 25
- (d) A solução diazo obtida de acordo com a etapa (c) é lentamente adicionada, em pH 6,2 até 6,5 e a uma temperatura de 20-25°C, a uma mistura de 22,3 partes de ácido 1-naftilamina-8-sulfônico em 150 partes de água e 10 partes de solução de hidróxido de sódio a 30%. O corante resultante é então precipitado através da
- 30
- adição de 90 partes de cloreto de sódio. A filtração e lavagem do precipitado fornece 150 partes de um produto úmido que, na

forma do ácido livre, corresponde a um radical de corante da fórmula

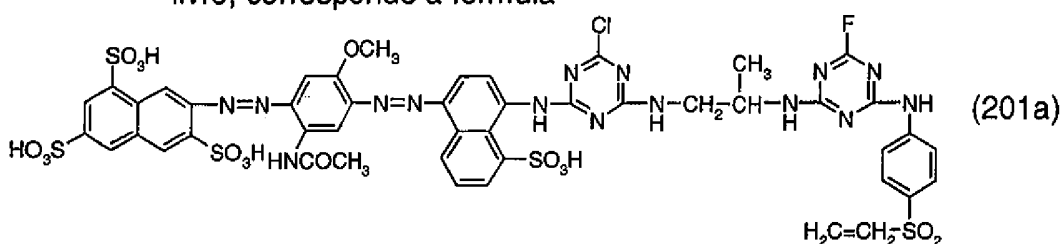


( $\lambda_{\max} = 581 \text{ nm}$ ).

**Exemplo 2:**

- 5 (a) O produto obtido de acordo com o Exemplo 1(d) é dissolvido em 700 partes de água e, a uma temperatura de 5 até 20°C, lentamente adicionado a uma suspensão de 18,4 partes de cloreto cianúrico em 50 partes de gelo. Através da adição de álcali o pH é mantido em 6,5 e a temperatura a 20°C durante mais três horas.
- 10 (b) Uma mistura de 7,9 partes de 1,2-propilenodiamina em 50 partes de água e 20 partes de ácido clorídrico concentrado é adicionada com medida na solução da etapa (a) que foi aquecida a 40-50°C. O pH é mantido em 5,5 através da adição de álcali e a mistura é agitada durante três horas a 45°C. A solução de reação é então tornada livre de sais inorgânicos através de diálise.
- 15 (c) 38,2 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonil)anilina e 3 partes de fluoreto de sódio são dissolvidas em 350 partes de água em pH 5 até 6 através da adição de 25 partes de solução de soda a 4 N. A solução é resfriada através da adição de 70 partes de gelo. 19,4 partes de fluoreto cianúrico são adicionadas à mistura resultante, com agitação, dentro de um período de 5 até 10 minutos. A agitação é mantida durante mais 10 minutos e, então, o pH da solução de reação é ajustado em 5,3 até 5,5 através da adição de solução de soda a 4 N, uma suspensão sendo formada.
- 20 (d) É permitido que a solução de reação da etapa (b) reaja completamente, a 20-30°C e pH 6,5 até 7,0, com a suspensão obtida de acordo com a etapa (c). O pH da solução de reação é então a-
- 25

justado em 10,5 e a vinilação é realizada a uma temperatura de 30°C dentro de um período de 30 minutos, o pH sendo mantido em 10,5 através da adição de álcali. A mistura de reação é então ajustada em pH 6,5 até 7,0 com ácido clorídrico, clarificada por filtração, tornada livre de sal através da diálise e concentrada, fornecendo 190 partes de um composto que, na forma do ácido livre, corresponde à fórmula



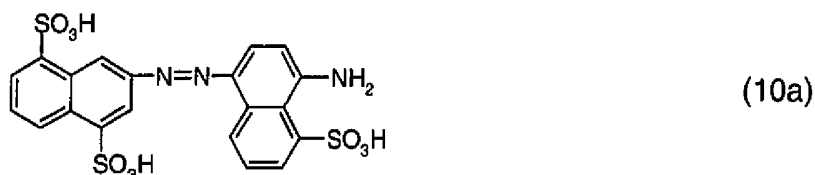
( $\lambda_{\max} = 504 \text{ nm}$ ) e cora algodão em um tom marrom possuindo boas propriedades de estabilidade geral. O corante da fórmula (201a) é a forma vinilada do corante da fórmula (201).

**Exemplos 3 até 6:** De uma maneira análoga à descrita nos Exemplos 1 e 2, são obtidos os corantes das fórmulas mencionadas anteriormente (202)  $\lambda_{\max} = 499 \text{ nm}$ , (203)  $\lambda_{\max} = 517 \text{ nm}$ , (204)  $\lambda_{\max} = 502 \text{ nm}$  e (205)  $\lambda_{\max} = 492 \text{ nm}$  na forma vinilada que coram algodão em tons marrons possuindo boas propriedades de estabilidade geral.

**Exemplo 7:**

- (a) 60,7 partes de ácido 2-naftilamina-4,8-dissulfônico são dissolvidas em 250 partes de água com 26,5 partes de solução de hidróxido de sódio a 30% para formar uma solução neutra. 60 partes de solução de nitrito de sódio a 4 N são adicionadas à solução resultante. A solução obtida é lentamente adicionada em gotas a uma mistura de 70 partes de gelo e 56 partes de ácido clorídrico concentrado. A agitação é realizada durante mais 30 minutos e qualquer nitrito em excesso é destruído.
- (b) A uma temperatura de 5-15°C e um pH de 3,0 até 4,0, uma solução neutra de 44,7 partes de ácido 1-naftilamina-8-sulfônico em 280 partes de água e 33 partes de solução de hidróxido de sódio a 30% é adicionada de forma medida na suspensão de diazo

obtida de acordo com a etapa (a) e a agitação é então realizada durante 30 minutos em pH 3,5. A solução de reação contém um radical de corante que, na forma do ácido livre, corresponde à fórmula

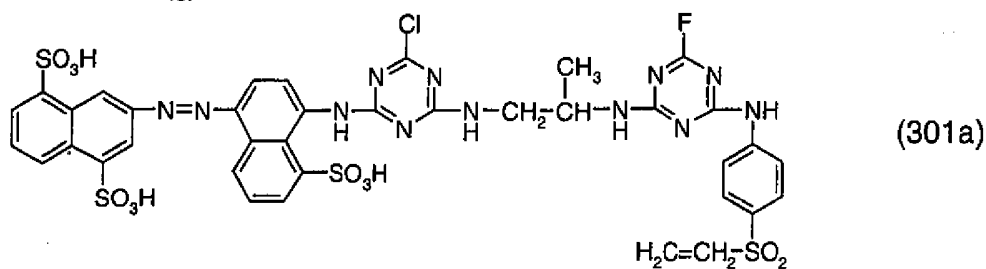


5  $(\lambda_{\max} = 497 \text{ nm})$ .

**Exemplo 8:**

- 10 (a) À solução de reação obtida de acordo com o Exemplo 7(b), que é resfriada com 200 partes de gelo, é adicionada uma suspensão de 40,6 partes de cloreto cianúrico em 50 partes de gelo. O pH é mantido em 5,0 até 6,0 através da adição da solução de hidróxido de sódio concentrada. A temperatura aumenta até 20°C no curso de 3 horas.
- 15 (b) Uma solução neutra de 16,3 partes de 1,2-propilenodiamina em 100 partes de água e 47,6 partes de ácido clorídrico concentrado é adicionada de forma medida na mistura de reação da etapa (a) que foi aquecida a 40-50°C, o pH sendo mantido entre 5,0 e 5,5 através da adição de 50,3 partes da solução de hidróxido de sódio a 30%. É então permitido que a mistura reaja durante mais três horas a 40-50°C e pH 5,5, sobre a qual é formado um precipitado. A precipitação é completada através da adição de 170 partes de cloreto de sódio. O precipitado é extraído por precipitação e 360 partes de um produto de reação úmido são obtidas na forma da torta de filtro.
- 20 (c) O produto de reação obtido de acordo com a etapa (b) é agitado em 500 partes de água e o pH da mistura é ajustado em 7,0 e a temperatura em 40°C. Uma suspensão obtida de acordo com o Exemplo 2(c) partindo de 61,8 partes de 4-(β-sulfatoetilsulfonil) anilina e 31,2 partes de fluoreto cianúrico é adicionada de forma medida na mistura resultante, o pH sendo mantido em 7,0 com o
- 25

5 auxílio da solução de hidróxido de sódio concentrada. A agitação é realizada durante mais 30 minutos. O pH da solução de reação é então ajustado em 10,5 e a vinilação é realizada dentro de um período de 30 minutos. A mistura de reação é então ajustada em pH 6,5 até 7,0 com ácido clorídrico, clarificada por filtração, tornada livre de sal através da diálise e concentrada, fornecendo um composto que, na forma do ácido livre, corresponde à fórmula



10 ( $\lambda_{\max} = 422 \text{ nm}$ ) e cora algodão com um tom amarelo possuindo boas propriedades de estabilidade geral. O corante da fórmula (301a) é a forma vinilada do corante da fórmula (301).

Exemplos 9 até 11: De uma maneira análoga à descrita no Exemplo 8, são obtidos os corantes das fórmulas mencionadas anteriormente (302)  $\lambda_{\max} = 422 \text{ nm}$ , (303)  $\lambda_{\max} = 422 \text{ nm}$  e (304)  $\lambda_{\max} = 428 \text{ nm}$  na forma vinilada que coram algodão em tons amarelos possuindo boas propriedades de estabilidade geral.

#### Procedimento de coloração I

20 100 partes de tecido de algodão são colocadas 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 da fórmula (201a) obtido de acordo com o Exemplo 2. Após 45 minutos a 60°C, 20 g/L de soda calcinada são adicionados. O corante é mantido a tal temperatura durante mais 45 minutos. Os produtos corados são então lavados, ensaboado em ebulição durante um quarto de hora com um detergente não iônico, lavados novamente e secos.

25 Como uma alternativa a tal procedimento, a coloração pode ser realizada a 80°C ao invés de a 60°C.

#### Procedimento de coloração II

0,1 parte do corante da fórmula (201a) de acordo com o Exemplo 2 é dissolvida em 200 partes de água e 0,5 parte de sulfato de sódio, 0,1 parte de um agente de nivelamento (com base no produto de condensação de uma amina alifática superior e óxido de etileno) e 0,5 parte de acetato de sódio são adicionadas. O pH é então ajustado em um valor de 5,5 com ácido acético (80%). O banho de corante é aquecido a 50°C durante 10 minutos e, então, 10 partes de um tecido lanoso são adicionadas. O banho de corante é aquecido a uma temperatura de 100°C dentro de um período de aproximadamente 50 minutos e a coloração é realizada a tal temperatura durante 60 minutos. O banho de corante é então resfriado a 90°C e os produtos corados são removidos. O tecido lanoso é lavado com água morna e gelada, então centrifugado e seco.

#### Procedimento de impressão

Enquanto são agitadas rapidamente, 3 partes do corante da fórmula (201a) obtido de acordo com o Exemplo 2 são borrifadas em 100 partes de um espessante estoque contendo 50 partes de espessante de alginato de sódio a 5%, 27,8 partes de água, 20 partes de uréia, 1 parte de m-nitrobenzenossulfonato de sódio e 1,2 parte de bicarbonato de sódio. A pasta de impressão é utilizada para imprimir um tecido de algodão; a secagem é realizada e o material impresso resultante é submetido ao vapor em um vapor saturado a 102°C durante 2 minutos. O tecido impresso é então lavado, se desejado ensaboado em ebulição e novamente lavado e, então, seco.

#### Exemplo 1 do Princípio Tricromático: Método de batelada com bloco

Em um aplicador de bloco possuindo um efeito de compressão de 70% de captação de solução, um tecido cretone de algodão alvejado é impregnado com uma solução aquosa contendo, por litro,

1,5 g do corante que cora de amarelo da fórmula (301a),  
0,5 g do corante que cora de marrom da fórmula (201a),  
2,0 g do corante que cora de oliva da fórmula (101),  
1 g de um agente umectante,  
5 g de hidróxido de sódio e  
80 g de silicato de sódio 38°Bé.

O tempo de imersão é de 2 segundos. Após a aplicação de bloco, o tecido é enrolado e, então, armazenado durante 12 horas a uma temperatura de 25°C. Após o armazenamento, o material de algodão corado é lavado a frio e, então, lavado a quente com água, subseqüentemente ensaboado, lavado a quente e lavado a morno.

Um tom caqui-claro possuindo propriedades de estabilidade muito boas é obtido.

De uma maneira análoga à descrita no Exemplo 1 do Princípio Tricromático, ao invés do corante que cora de amarelo da fórmula (301a) é possível utilizar a quantidade equivalente de um corante que cora de amarelo da fórmula (302), (303) ou (304) na forma vinilada. De tal maneira é similarmente obtido um tom caqui-claro que possui propriedades de estabilidade muito boas.

De uma maneira análoga à descrita no Exemplo 1 do Princípio Tricromático, ao invés do corante que cora de marrom da fórmula (201a) é possível utilizar a quantidade equivalente de um corante que cora de marrom da fórmula (202), (203), (204) ou (205) na forma vinilada. De tal maneira é similarmente obtido um tom caqui-claro que possui propriedades de estabilidade muito boas.

De uma maneira análoga à descrita no Exemplo 1 do Princípio Tricromático, ao invés do corante que cora de oliva da fórmula (101) é possível utilizar a quantidade equivalente de um corante da fórmula (102), (103), (106), (107) ou (108) ou a quantidade equivalente de um corante da fórmula (104) ou (105) na forma vinilada. De tal maneira é similarmente obtido um tom caqui-claro que possui propriedades de estabilidade muito boas.

#### Exemplo 2 do Princípio Tricromático: Método de vapor com bloco

Em um aplicador de bloco possuindo um efeito de compressão de 100% de captação de solução, um tecido atoalhado de algodão alvejado é impregnado com uma solução aquosa contendo, por litro,

0,25 g do corante que cora de amarelo da fórmula (301a),  
0,32 g do corante que cora de marrom da fórmula (201a),  
0,59 g do corante que cora de oliva da fórmula (101),

1 g de um agente umectante,  
10 g de cloreto de sódio e  
5 g de carbonato de sódio.

O tempo de imersão é de 2,5 segundos. Após a aplicação de  
5 bloco, o tecido é submetido ao vapor durante um minuto a 100°C e, então,  
lavado com água, subseqüentemente ensaboado, lavado a quente e lavado  
a morno. Um tom bege-claro possuindo propriedades de estabilidade muito  
boas é obtido.

De uma maneira análoga à descrita no Exemplo 2 do Princípio  
10 Tricromático, ao invés do corante que cora de amarelo da fórmula (301a) é  
possível utilizar a quantidade equivalente de um corante que cora de amarelo  
da fórmula (302), (303) ou (304) na forma vinilada. De tal maneira é simi-  
larmente obtido um tom bege-claro que possui propriedades de estabilidade  
muito boas.

15 De uma maneira análoga à descrita no Exemplo 2 do Princípio  
Tricromático, ao invés do corante que cora de marrom da fórmula (201a) é  
possível utilizar a quantidade equivalente de um corante que cora de marrom  
da fórmula (202), (203), (204) ou (205) na forma vinilada. De tal maneira é  
similarmente obtido um tom bege-claro que possui propriedades de estabili-  
20 dade muito boas.

De uma maneira análoga à descrita no Exemplo 2 do Princípio  
Tricromático, ao invés do corante que cora de oliva da fórmula (101) é pos-  
sível utilizar a quantidade equivalente de um corante da fórmula (102), (103),  
(106), (107) ou (108) ou a quantidade equivalente de um corante da fórmula  
25 (104) ou (105) na forma vinilada. De tal maneira é similarmente obtido um  
tom bege-claro que possui propriedades de estabilidade muito boas.

Exemplo 3 do Princípio Tricromático: Método de bloco seco-vapor em bloco

Em um aplicador de bloco que possui um efeito de compressão  
de 65% de captação de solução, um tecido gabardine de algodão alvejado é  
30 impregnado com uma solução aquosa contendo, por litro

3,30 g do corante que cora de amarelo da fórmula (301a),  
7,90 g do corante que cora de marron da fórmula (201a),

9,60 g do corante que cora de oliva da fórmula (101),  
1 g de um agente umectante e  
10 g de um inibidor de migração (à base de acrilato).

O tempo de imersão é de 2 segundos. Após a aplicação de blo-  
5 co, o tecido é seco durante um minuto a 120°C. O material corado é então  
impregnado com uma solução aquosa contendo, por litro, 200 g de cloreto  
de sódio, 5 g de hidróxido de sódio e 20 g de carbonato de sódio.

O tempo de imersão é de 2 segundos. Após a aplicação de blo-  
co, o tecido é submetido ao vapor durante um minuto a 100°C e, então, la-  
10 vado com água, subsequente mente ensaboado, lavado a quente e lavado a  
morno.

Um tom marrom que possui propriedades de estabilidade muito  
boas é obtido.

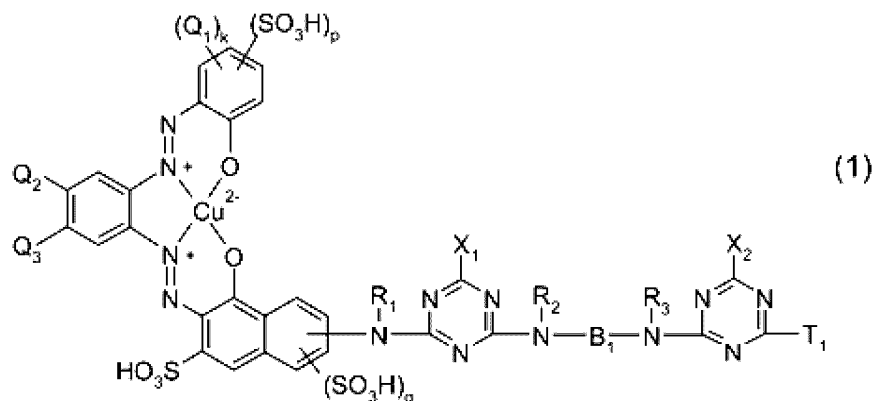
De uma maneira análoga à descrita no Exemplo 3 do Princípio  
15 Tricromático, ao invés do corante que cora de amarelo da fórmula (301a) é  
possível utilizar a quantidade equivalente de um corante que cora de amare-  
lo da fórmula (302), (303) ou (304) na forma vinilada. De tal maneira é simi-  
larmente obtido um tom marrom que possui propriedades de estabilidade  
muito boas.

20 De uma maneira análoga à descrita no Exemplo 3 do Princípio  
Tricromático, ao invés do corante que cora de marrom da fórmula (201a) é  
possível utilizar a quantidade equivalente de um corante que cora de marrom  
da fórmula (202), (203), (204) ou (205) na forma vinilada. De tal maneira é  
similamente obtido um tom marrom que possui propriedades de estabilidade  
25 muito boas.

De uma maneira análoga à descrita no Exemplo 3 do Princípio  
Tricromático, ao invés do corante que cora de oliva da fórmula (101) é pos-  
sível utilizar a quantidade equivalente de um corante da fórmula (102), (103),  
(106), (107) ou (108) ou a quantidade equivalente de um corante da fórmula  
30 (104) ou (105) na forma vinilada. De tal maneira é similarmente obtido um  
tom marrom que possui propriedades de estabilidade muito boas.

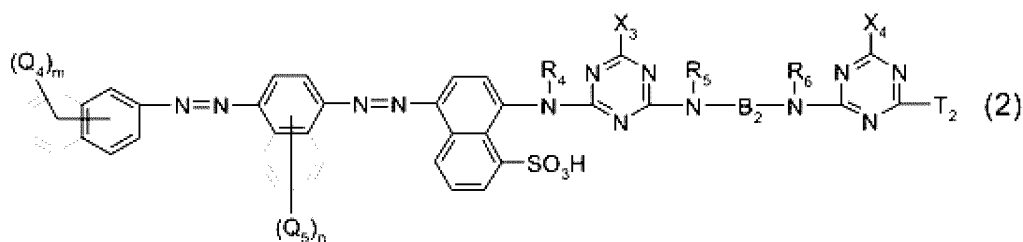
## REIVINDICAÇÕES

1. Mistura de corantes, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um corante da fórmula (1)

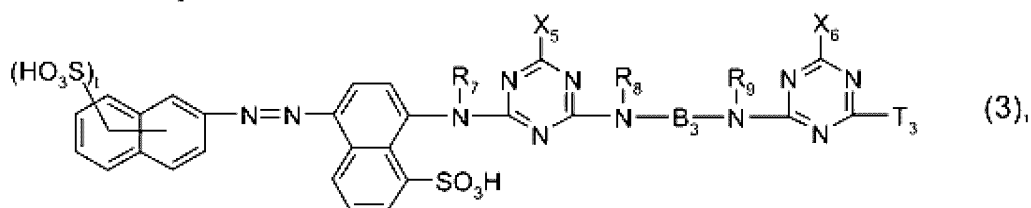


e

5 pelo menos um corante do grupo das fórmulas



e



nas quais

B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub> são cada um, independentemente dos outros, um membro de formação de pontes orgânico,

Q<sub>1</sub> é C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, halogênio ou um radical -SO<sub>2</sub>-Z,

10 Q<sub>2</sub> e Q<sub>3</sub> são cada um independentemente do outro C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi,

Q<sub>4</sub> é C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, halogênio ou sulfo,

Q<sub>5</sub> é C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcanoilamino, ureído, halogênio ou sulfo,

15 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> e R<sub>9</sub> são cada um independentemente dos outros hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila não substituída ou substituída,

k e q são cada um independentemente do outro o número 0 ou 1,

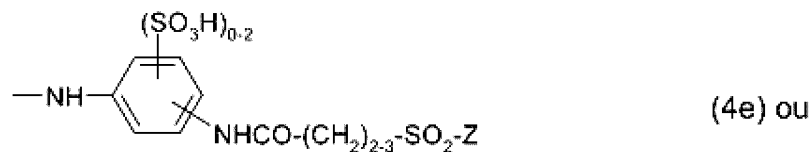
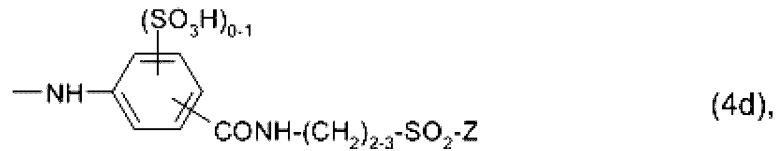
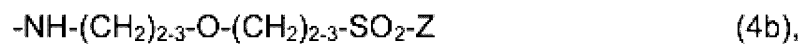
n e p são cada um independentemente do outro o número 0, 1 ou 2,

5 m é o número 0, 1, 2 ou 3,

t é o número 1, 2 ou 3,

$X_1, X_2, X_3, X_4, X_5$  e  $X_6$  são cada um, independentemente dos outros, halogênio e

10  $T_1, T_2$  e  $T_3$  são cada um, independentemente dos outros, um substituinte não reativo à fibra ou um radical reativo à fibra da fórmula:



nas quais

$(R_{10})_{0-2}$  significa de 0 até 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio,  $C_1$ - $C_4$ alquila,  $C_1$ - $C_4$ alcóxi e sulfo,

15 Z é vinila ou um radical  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$  e U é um grupo que pode ser removido sob condições alcalinas,

Q é um grupo  $-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$  ou  $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$  e

Hal é halogênio.

2. Mistura de corantes, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que Q<sub>2</sub> e Q<sub>3</sub> são metóxi.

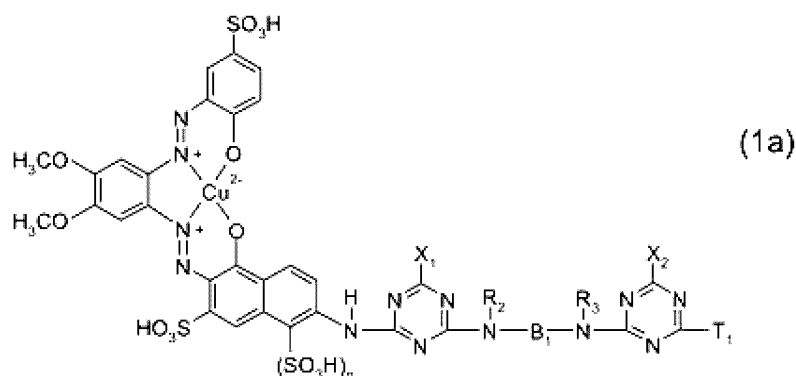
3. Mistura de corantes, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub> e R<sub>7</sub> são cada um, independentemente dos outros, hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, especialmente hidrogênio.

4. Mistura de corantes, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> e R<sub>9</sub> são cada um, independentemente dos outros, hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, especialmente hidrogênio.

5. Mistura de corantes, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub> são cada um, independentemente dos outros, um radical C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>alquilenos, que pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 membros -O- e é não substituído ou substituído por hidróxi, sulfo, sulfato, ciano ou por carbóxi ou um radical fenileno não substituído ou substituído por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>alcanoilamino, sulfo, halogênio ou por carbóxi.

6. Mistura de corantes, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub> e X<sub>6</sub> são cada um, independentemente dos outros, flúor ou cloro.

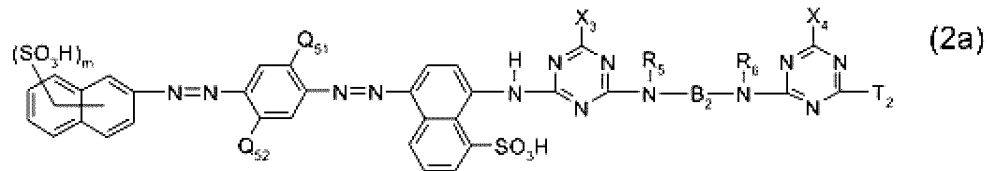
7. Mistura de corantes, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o corante da fórmula (1) corresponde a um corante da fórmula



na qual

B<sub>1</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, T<sub>1</sub> e q são cada um como definidos na reivindicação 1.

8. Mistura de corantes, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o corante da fórmula (2) corresponde a um corante da fórmula



na qual

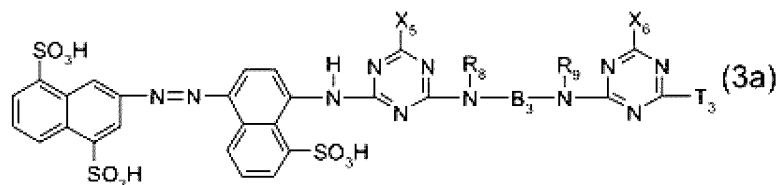
5  $B_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  e  $T_2$  são cada um como definidos na reivindicação 1,

$m$  é o número 1, 2 ou 3,

$Q_{51}$  é C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, halogênio ou sulfato, e

$Q_{52}$  é C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcanoilamino ou ureído.

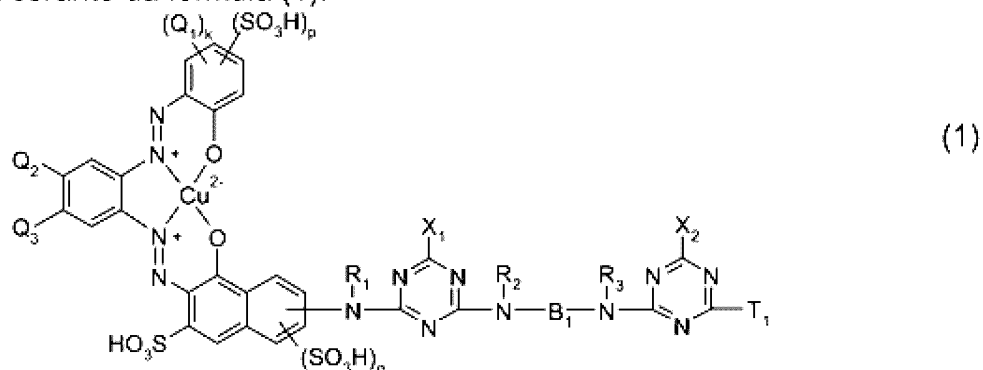
10 9. Mistura de corantes, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o corante da fórmula (3) corresponde a um corante da fórmula



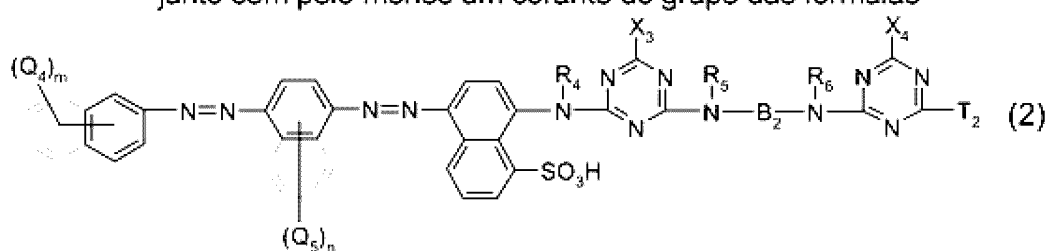
na qual

15  $B_3$ ,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  e  $T_3$  são cada um como definidos na reivindicação 1.

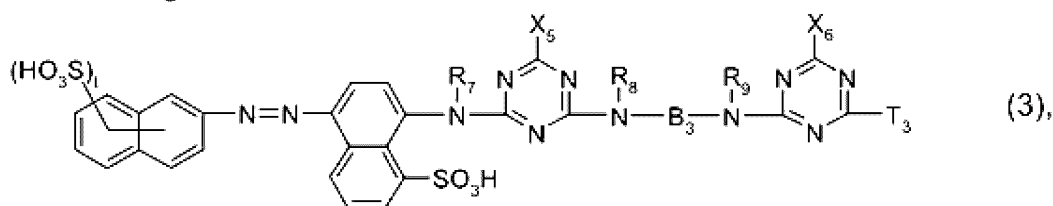
10. Processo para coloração ou impressão dicromática ou tricromática de materiais fibrosos que contêm grupos hidróxi ou que contêm nitrogênio, caracterizado pelo fato de que compreende o uso de pelo menos um corante da fórmula (1):



junto com pelo menos um corante do grupo das fórmulas



e



nas quais

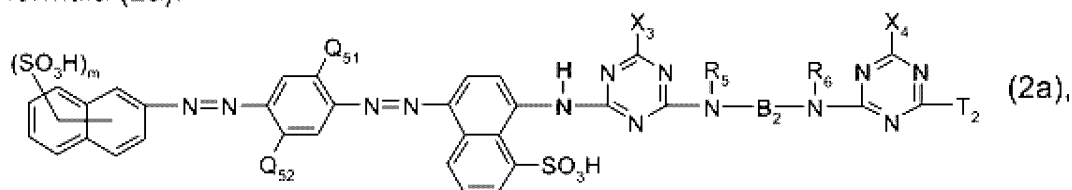
B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub>, Q<sub>5</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, k, m, n, p, q e t são cada um como definidos na reivindicação 1.

5

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o material fibroso de celulose, especialmente material fibroso que contém algodão, é corado ou impresso.

12. Corante reativo, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula (2a):

10



na qual

B<sub>2</sub> é um membro formador de pontes orgânico,

Q<sub>51</sub> é C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, halogênio ou sulfô,

Q<sub>52</sub> é C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcanoilamino ou ureído,

15

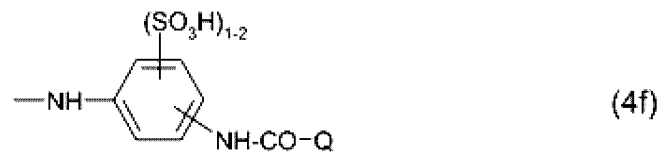
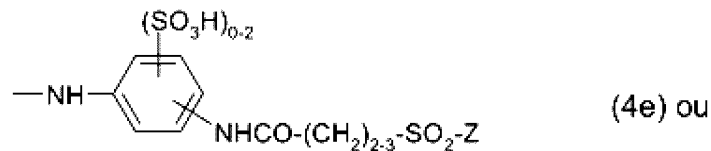
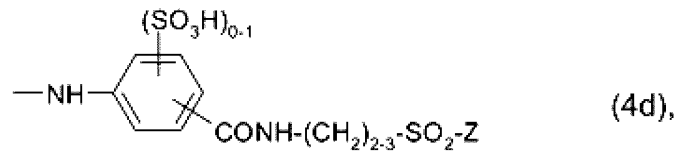
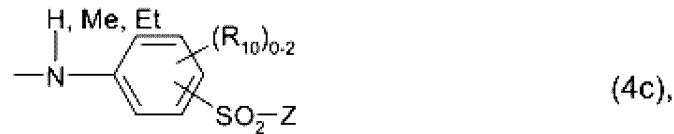
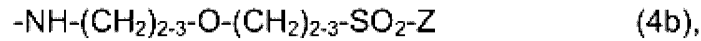
R<sub>5</sub> e R<sub>6</sub> são cada um independentemente do outro hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila não substituída ou substituída,

m é o número 1, 2 ou 3,

X<sub>3</sub> e X<sub>4</sub> são cada um independentemente do outro halogênio, e

T<sub>2</sub> é um substituinte não reativo à fibra ou um radical reativo à

fibra da fórmula:



nas quais

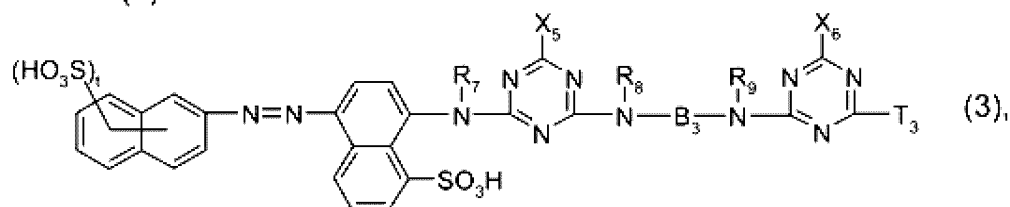
$(\text{R}_{10})_{0-2}$  significa de 0 até 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi e sulfo,

5 Z é vinila ou um radical  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$  e U é um grupo que pode ser removido sob condições alcalinas,

Q é um grupo  $-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$  ou  $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$ , e Hal é halogênio.

13. Corante reativo, caracterizado pelo fato de que apresenta a

10 fórmula (3):



em que

$\text{B}_3$  é um membro de formação de pontes orgânico,

$\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$  e  $\text{R}_9$  são cada um independentemente dos outros hidro-

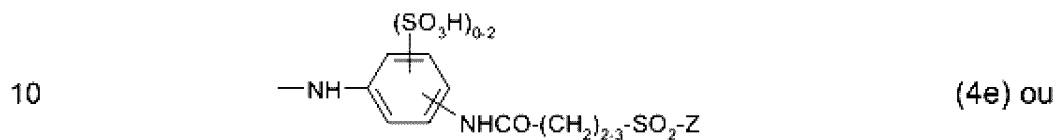
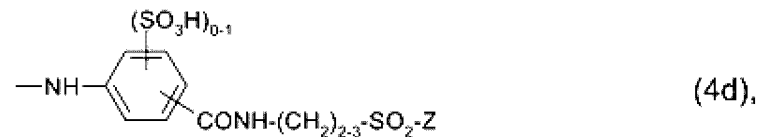
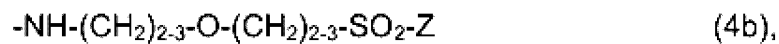
gênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquila não substituída ou substituída,

t é o número 1, 2 ou 3,

X<sub>5</sub> e X<sub>6</sub> são cada um independentemente do outro halogênio e

T<sub>3</sub> é um substituinte não reativo à fibra ou um radical reativo à

5 fibra da fórmula



nas quais

(R<sub>10</sub>)<sub>0-2</sub> significa de 0 até 2 substituintes idênticos ou diferentes do grupo halogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alcóxi e sulfo,

15 Z é vinila ou um radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U e U é um grupo que pode ser removido sob condições alcalinas,

Q é um grupo -CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal ou -C(Hal)=CH<sub>2</sub>, e

Hal é halogênio.

14. Radical corante, caracterizado pelo fato de que apresenta a  
20 fórmula (6a):

