



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

(11) PI 0818211-6 B1

(22) Data do Depósito: 07/10/2008

(45) Data de Concessão: 11/07/2017



(54) Título: TINTAS REATIVAS, PROCESSOS PARA SUA PREPARAÇÃO E SEU USO

(51) Int.Cl.: C09B 62/503; C09B 62/465; C09B 67/22

(30) Prioridade Unionista: 25/10/2007 EP 07 119331.2

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

(72) Inventor(es): ATHANASSIOS TZIKAS; THOMAS VERDUGO; GEORG ROENTGEN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"TINTAS REATIVAS, PROCESSOS PARA SUA PREPARAÇÃO E SEU
USO".**

5 A presente invenção refere-se a novas tinturas de dioxazina simétricas e assimétricas que são reativas por fibra, processos para sua preparação e seu emprego para tingir ou estampar materiais de fibra.

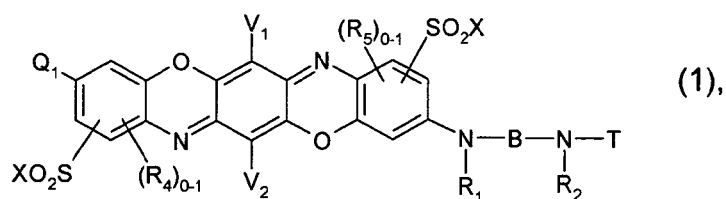
A prática de tingir empregando-se tinturas reativas recentemente levou as exigências aumentadas quanto à qualidade das tinturas e a lucratividade dos processos de tintura. Consequentemente, continua ter uma demanda para novas tinturas reativas que possuem propriedades melhoradas, em particular com respeito à aplicação.

As tinturas reativas que possuem um grau elevado de esgotamento e um grau elevado de fixação, em particular nenhum pós-tratamento alcalino para remoção de tintura não-fixada sendo necessário, atualmente
15 requerido para tintura. Estas tinturas devem, além disso, ter uma boa produção tintorial e reatividade elevada. US-A-4 841 049 e US-A-5 772 698 descrevem tinturas de dioxazina reativas à fibra. Entretanto, as tinturas conhecidas não apresentam todos os requisitos mencionados.

A presente invenção é, portanto, baseada no objetivo de fornecer
20 novas tinturas de dioxazina reativas à fibra melhoradas para tingir e estampar materiais de fibra os quais possuem as qualidades caracterizadas acima em um grau elevado. As novas tinturas devem possuir as características distintivas em particular de elevados graus de exaustão, rendimentos de fixação elevados e estabilidades de ligação à tintura de fibra elevadas. Elas devem,
25 além disso, produzir tinturas com boas propriedades por todos os lados, por exemplo, propriedades de firmeza em umidade e luz.

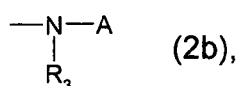
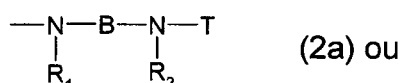
Foi descoberto que o objetivo estabelecido é substancialmente alcançado pelas tinturas reativas definidas abaixo.

A presente invenção desse modo fornece tinturas reativas da
30 fórmula



na qual

Q_1 é hidrogênio, halogênio ou um radical da fórmula



R_1 , R_2 e R_3 independentemente um do outro são hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila que é não-substituída ou substituída por hidroxila, sulfo, carboxila ou sulfato, e

5 R_1 na fórmula (1) e R_1 na fórmula (2a) possuem significados idênticos ou diferentes e R_2 na fórmula (1) e R_2 na fórmula (2a) possuem significados idênticos ou diferentes,

$(R_4)_{0-1}$ e $(R_5)_{0-1}$ independentemente um do outro são 0 ou 1 substituinte idêntico ou diferente do grupo consistindo em C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, halogênio e sulfo,

10 A é hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila que é não-substituído ou substituído por hidroxila, sulfo, carboxila ou sulfato, fenila que é não-substituída ou substituída por C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, C_2 - C_4 alcanoilamino, hidroxila, carboxila, carbamoíla, sulfo ou halogênio, fenil- C_1 - C_2 alquileno que é não-substituído ou substituído no anel de fenila por C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, C_2 - C_4 alcanoilamino, hidroxila, carboxila, sulfo, carbamoíla ou halogênio, ou C_5 - C_7 cicloalquila que é não-substituída ou substituído por C_1 - C_4 alquila,

15 B é um radical C_2 - C_{12} alquileno que pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 membros do grupo consistindo em -NH-, -N(CH₃)- ou -O- e é não-substituído ou substituído por hidroxila, sulfo, sulfato, ciano ou carboxila, um radical C_5 - C_7 cicloalquileno ou radical C_1 - C_2 alquileno- C_5 - C_7 cicloalquileno os quais são não-substituídos ou substituídos no anel de cicloalquila por C_1 - C_4 alquila, radical C_1 - C_2 alquilenofenileno ou radical fenileno os quais são

- 5 -CO-(CH₂)_m-SO₂-Y (3a),
 -CO-CH(Hal)-CH₂-Hal (3b) ou
 -CO-C(Hal)=CH₂ (3c),

Hal é halogênio,

X é hidroxila ou Y,

- 10 Y é vinila ou um radical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ e U é um grupo que pode ser dividido sob condições alcalinas, e
m é o número 2, 3 ou 4.

Halogênio Q₁ é, por exemplo, flúor, cloro ou bromo, preferivelmente flúor ou cloro e em particular flúor.

- Os radicais alquila R_1 , R_2 , R_3 e A são de cadeia reta ou ramificada. Os radicais alquila podem ser também substituídos por hidroxila, sulfo, sulfato ou carboxila. Exemplos são os seguintes radicais: metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila ou terc-butila, e os correspondentes radicais substituídos por hidroxila, sulfo, sulfato ou carboxila. Os substituintes preferidos são hidroxila, sulfo ou sulfato, em particular hidroxila ou sulfato e especialmente preferivelmente sulfato.

- R₁ na fórmula (1) e R₁ na fórmula (2a) possuem significados idênticos ou diferentes. preferivelmente os significados de R₁ são idênticos. R₂ na fórmula (1) e R₂ na fórmula (2a) possuem significados idênticos ou diferentes. Preferivelmente os significados de R₂ são idênticos.

- C₁-C₄alquila (R₄)₀₋₁ e (R₅)₀₋₁ independentemente um do outro são, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila ou isobutila, preferivelmente metila ou etila, e em particular metila, as definições e preferências também aplicam-se aos seguintes radicais C₁-C₄alquila, tal como indicado para o radical A no significado de fenila, fenil-C₁-C₂alquileno ou C₅-C₇ cicloalquila cada um dos quais é substituído por C₁-C₄alquila ou para o radical B no significado de C₅-C₇cicloalquileno, C₁-C₂alquileno-C₅-C₇-ci-

cicloalquilenos, C_1 - C_2 alquilenofenileno ou fenileno cada um dos quais é substituído por C_1 - C_4 alquila.

C_1 - C_4 alcóxi (R_4)₀₋₁ e (R_5)₀₋₁ independentemente um do outro são, por exemplo, metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi, n-butóxi ou isobutóxi, preferivelmente metóxi ou etóxi e em particular metóxi, as definições e preferências mencionadas também se aplicam aos seguintes radicais C_1 - C_4 alcóxi, tal como indicado para o radical A no significado de fenila ou fenil- C_1 - C_2 alquilenos cada um dos quais é substituído por C_1 - C_4 alcóxi pelo radical B no significado de C_1 - C_2 alquilenofenileno ou fenileno cada um dos quais é substituído por C_1 - C_4 alcóxi.

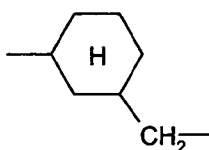
Halogênio (R_4)₀₋₁ e (R_5)₀₋₁ independentemente um do outro são, por exemplo, flúor, cloro ou bromo, preferivelmente cloro ou bromo e em particular cloro, as definições e preferências mencionadas também aplicam-se a A no significado de fenila que é substituída por halogênio, B no significado de fenileno que é substituído por halogênio e os seguintes radicais que são substituídos por halogênio.

Fenil- C_1 - C_2 alquilenos A é, por exemplo, benzila e os correspondentes radicais substituídos no anel de fenila por C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 alcóxi, C_2 - C_4 alcanoilamino, hidroxila, carboxila, sulfo, carbamoila ou halogênio.

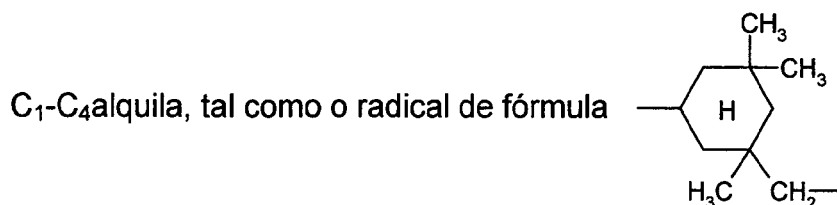
C_5 - C_7 cicloalquila A é, por exemplo, ciclopropila ou ciclo-hexila, preferivelmente ciclo-hexila, e os correspondentes radicais substituídos por C_1 - C_4 alquila.

C_5 - C_7 cicloalquilenos B é, por exemplo, ciclopropileno ou ciclo-hexileno, preferivelmente ciclo-hexileno, e os correspondentes radicais substituídos por C_1 - C_4 alquila.

C_1 - C_2 alquilenos- C_5 - C_7 cicloalquilenos B é, por exemplo, o radical da fórmula



e os correspondentes radicais substituídos por



C₁-C₂alquilenofenileno B é, por exemplo, benzilideno e os correspondentes radicais substituídos por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₂-C₄alcanoilamino, sulfo, halogênio ou carboxila.

C₂-C₄alcanoilamino geralmente significa, por exemplo, acetilamino ou propionilamino, preferivelmente acetilamino.

Halogênio V₁ e V₂ independentemente um do outro são, por exemplo, flúor, cloro ou bromo, preferivelmente cloro ou bromo e em particular cloro.

V₁ e V₂ são idênticos ou não-idênticos, preferivelmente idênticos.

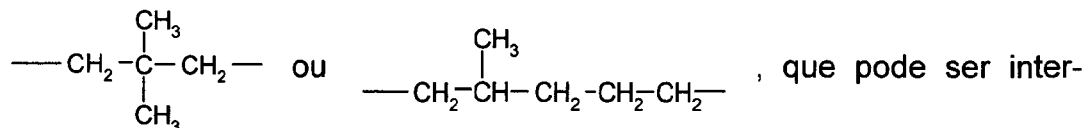
A nas tinturas reativas de acordo com a invenção é preferivelmente hidrogênio ou C₁-C₄alquila que é não-substituído ou substituído por hidroxila, sulfo, carboxila ou sulfato, fenila que é não-substituída ou substituída por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, sulfo ou halogênio, fenil-C₁-C₂alquilenos que é não-substituído ou substituído no anel de fenila por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, sulfo ou halogênio, ou C₅-C₇cicloalquila que é não-substituído ou substituído por C₁-C₄alquila.

A nas tinturas reativas de acordo com a invenção é particularmente preferivelmente hidrogênio, C₁-C₄alquila que é não-substituída ou substituída por hidroxila, sulfo, carboxila ou sulfato, preferivelmente hidroxila ou sulfato, e em particular sulfato. Os radicais alquila substituídos são preferidos.

B é preferivelmente um radical C₂-C₁₂alquilenos, que pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 membros -O- e é não-substituído ou substituído por hidroxila, sulfo, sulfato, ciano ou carboxila, ou um radical fenileno que é não-substituído ou substituído por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₂-C₄alcanoilamino, sulfo, halogênio ou carboxila.

B é particularmente e preferivelmente um radical C₂-C₆alquilenos, por exemplo, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno,

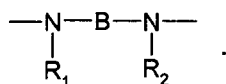
1,3-butileno, 1,5-pentileno, 3,5-pentileno, 1,6-hexileno, 2,5-hexileno, 4,6-hexileno ou o radical de fórmula



rompido por 1, 2 ou 3 membros -O- e é não-substituído ou substituído por hidroxila ou sulfato, e é preferivelmente não interrompido por -O-.

Membros em ponte especialmente importante B são 1,2-etileno, 1,2-propileno ou 1,3-propileno, em particular 1,2-etileno ou 1,2-propileno.

T é um grupo carbonila contendo radical reativo em fibra da fórmula (3a), (3b) ou (3c). Os radicais reativos em fibra são entendidos como significando aqueles que são capazes de reagir com os grupos hidroxila de celulose, amino, carboxila, hidroxila e grupos tiol em lã e seda, ou amino e quaisquer grupos carboxila de poliamidas sintéticas para formar ligações químicas covalentes. Os radicais reativos em fibra T são ligados ao radical cromóforo por meio de um membro em ponte de diamino da fórmula



- 5 Um grupo U que pode ser dividido sob condições alcalinas é, por exemplo, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄alquila, -OSO₂-N(C₁-C₄alquil)₂, 3-carboxipiridin-1-ila ou 3-carbamoilpiridin-1-ila. U é preferivelmente um grupo da fórmula -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ ou -OPO₃H₂, em particular -Cl ou
- 10 -OSO₃H e particularmente preferivelmente -Cl.

- Exemplos de radicais adequados Y são consequentemente vinila, β-bromo- ou β-cloroetila, β-acetoxietila, β-benzoiloxietila, β-fosfatoetila, β-sulfatoetila, β-tiosulfatoetila, β-(3-carboxipiridin-1-il)etila e β-(3-carbamoilpiridin-1-il)etila. Y é preferivelmente vinila, β-cloroetila ou β-sulfatoetila e em
- 15 particular vinila ou β-cloroetila.

m é preferivelmente o número 2 ou 3, e particularmente preferivelmente o número 3.

Hal é preferivelmente bromo.

O radical de fórmula (3b) é preferivelmente um radical $-\text{CO}-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{Br}$. O radical de fórmula (3c) é preferivelmente um radical $-\text{CO}-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$.

5 R_1 e R_2 preferivelmente independentemente um do outro são hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila e em particular hidrogênio.

R_3 preferivelmente é hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila e em particular hidrogênio.

R_1 , R_2 e R_3 especialmente preferivelmente são hidrogênio.

10 Q_1 é preferivelmente hidrogênio, amino, flúor ou um radical da fórmula (2a), em que

R_1 , R_2 , B e T são como definidos e preferidos acima, particularmente e preferivelmente

R_1 e R_2 são hidrogênio,

15 B é 1,2-etileno, 1,2-propileno ou 1,3-propileno,

T é um radical da fórmula (3a), (3b) ou (3c) como definido acima, em que

Hal é bromo,

Y é vinila ou β -cloroetila, e

m é o número 2 ou 3.

20 Q_1 é especialmente preferivelmente hidrogênio, flúor ou um radical da fórmula (2a), em que

R_1 e R_2 são hidrogênio,

B é 1,2-etileno ou 1,2-propileno,

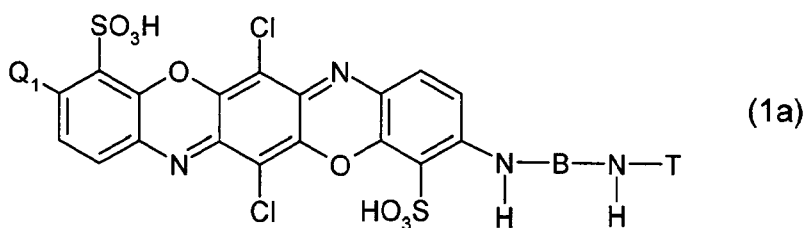
T é um radical da fórmula (3a) como definido acima, em que

25 Y é vinila ou β -cloroetila, e

m é o número 3.

Em uma modalidade muito importante da presente invenção Q_1 é um radical da fórmula (2a), em que R_1 , R_2 , B e T são como definidos e preferidos acima.

30 Preferivelmente, as tinturas reativas de acordo com a invenção possuem a fórmula



na qual Q_1 , B e T são como definidos e preferidos acima, preferivelmente

Q_1 é hidrogênio, amino, flúor ou um radical da fórmula (2a),

B é 1,2-etileno, 1,2-propileno ou 1,3-propileno,

T é um radical da fórmula (3a), (3b) ou (3c), em que

5 Hal é bromo,

Y é vinila ou β -cloroetila, e

m é o número 2 ou 3.

Particularmente preferivelmente, as tinturas reativas da fórmula (1a) de acordo com a invenção são aquelas nas quais

10 Q_1 é hidrogênio, flúor ou um radical da fórmula (2a), preferivelmente um radical da fórmula (2a),

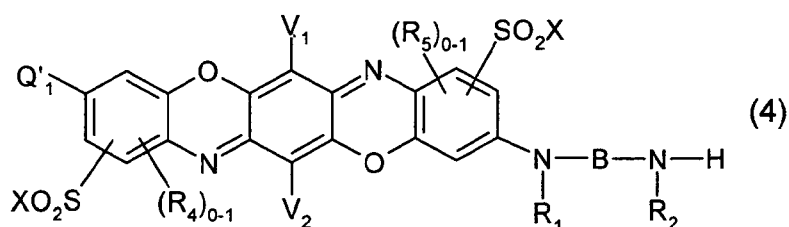
B é 1,2-etileno ou 1,2-propileno,

T é um radical da fórmula (3a), em que

Y é vinila ou β -cloroetila, e

15 m é o número 3.

A presente invenção também refere-se a um processo para a preparação das tinturas reativas de acordo com a invenção, que compreende submeter um composto da fórmula

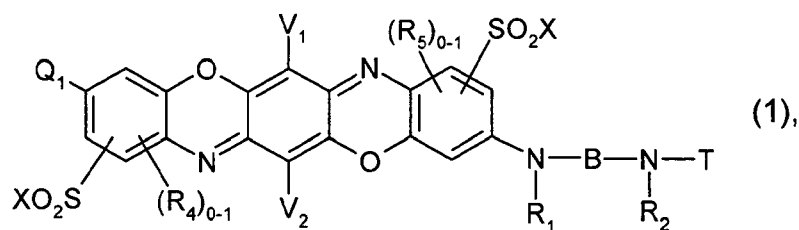


a uma reação de condensação em qualquer seqüência desejada com um composto da fórmula

20 Z-T (5),

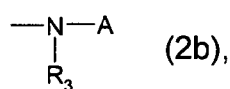
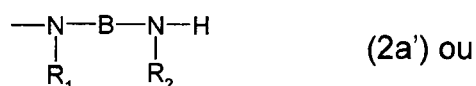
Z-T (5),

para fornecer um composto da fórmula



em que

Q_1 é hidrogênio, halogênio ou um radical da fórmula

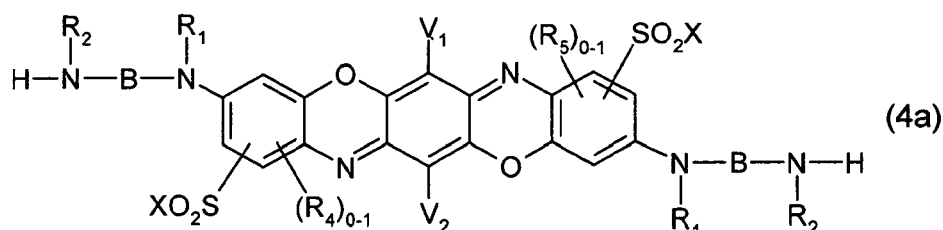


Q_1 , R_1 , R_2 , R_3 , $(R_4)_{0-1}$, $(R_5)_{0-1}$, A, B, V_1 , V_2 e T são como definidos e preferidos acima, e

- 5 Z é um grupo de saída, por exemplo, cloro.

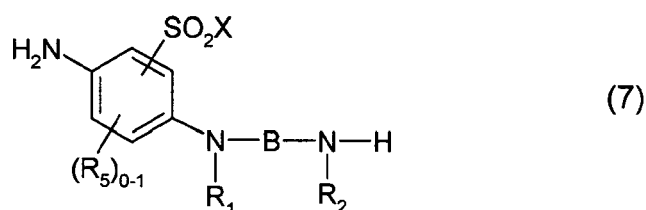
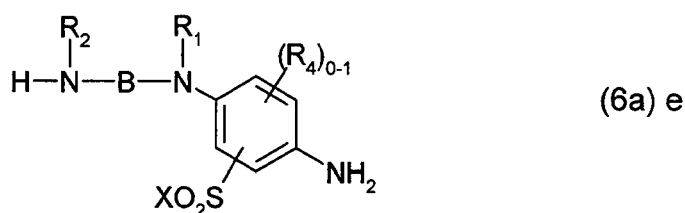
A condensação do composto da fórmula (4) com o composto da fórmula (5) é vantajosamente realizada em suspensão ou solução aquosa em baixas temperaturas, por exemplo, de 0 a 5°C, e em uma neutra ou, preferivelmente, pH levemente alcalino a alcalino, por exemplo, em um pH de 7,5 a 11,5, o cloreto de hidrogênio liberado durante a condensação sendo continuamente neutralizado pela adição de, por exemplo, hidróxidos de metal de álcali aquoso, carbonatos de metal de álcali ou bicarbonatos de metal de álcali.

- 15 As tinturas de dioxazina simétricas da fórmula (1), isto é, tinturas de fórmula (1) em que Q_1 é um radical da fórmula (2a), podem ser preparadas, por exemplo, por condensação durante cerca de 1 mol equivalente de um composto da fórmula

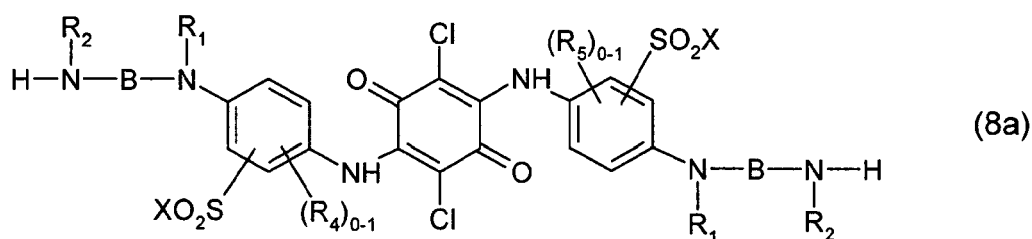


com cerca de 2 moles equivalentes de um composto da fórmula (5), em que os radicais são como definidos e preferidos acima.

O composto da fórmula (4a) pode ser obtido de uma maneira conhecida *de per si*, por exemplo, pela condensação de 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona com as aminas aromáticas correspondentes. O procedimento pode ser, por exemplo, tal que cerca de 1 mol equivalente de 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona seja condensado com cerca de 1 mol equivalente de cada uma das aminas da fórmula

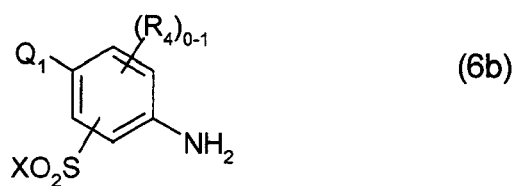


a dianilida resultante de fórmula

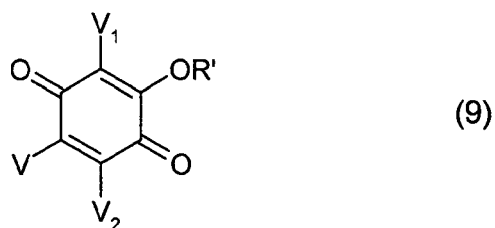


é ciclizada na presença de um agente de oxidação, por exemplo óleo, para a dioxazina.

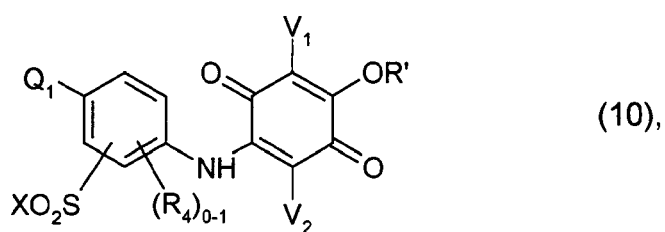
As tinturas de dioxazina assimétricas da fórmula (1), isto é, as tinturas de fórmula (1) em que Q₁ é hidrogênio, halogênio ou um radical da fórmula (2b) podem ser preparadas, por exemplo, reagindo-se cerca de 1 mol equivalente de um composto da fórmula



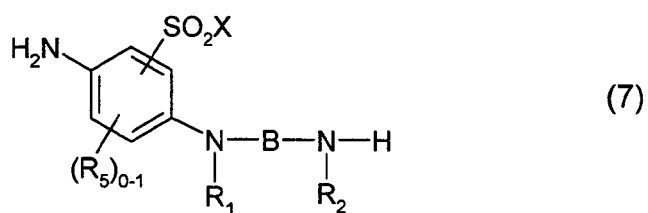
com cerca de 1 mol equivalente de um composto da fórmula



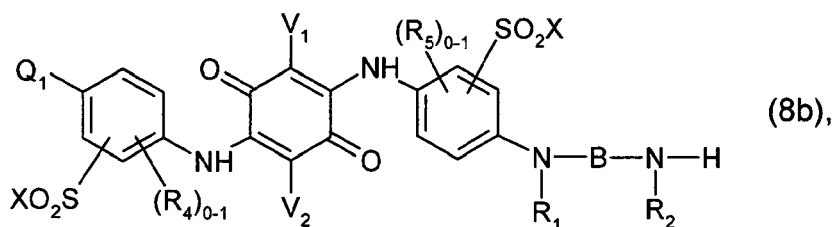
para fornecer um composto da fórmula



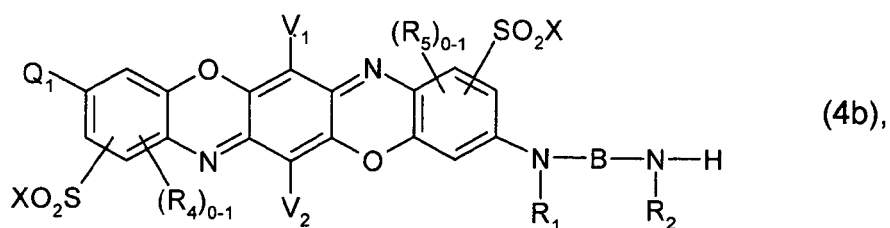
reagindo-se cerca de 1 mol equivalente do composto da fórmula (10) com cerca de 1 mol equivalente de um composto da fórmula



5 para fornecer um composto da fórmula



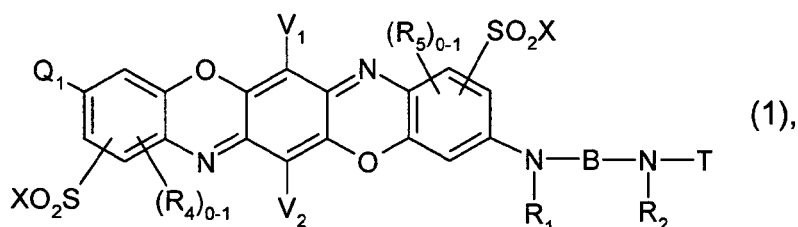
ciclizando o composto da fórmula (8b) para fornecer um composto da fórmula



e submetendo cerca de 1 mol equivalente do composto da fórmula (4b) a uma reação de condensação em qualquer seqüência desejada com cerca de 1 mol equivalente de um composto da fórmula

Z-T (5),

5 para fornecer um composto da fórmula (1)



na qual

Q_1 , R_1 , R_2 , $(R_4)_{0-1}$, $(R_5)_{0-1}$, B, V_1 , V_2 e T são como definidos e preferidos acima, R' é C_1 - C_4 alquila, por exemplo, metóxi, V é cloro ou bromo, e Z é um grupo de saída, por exemplo, cloro.

10 Os compostos da fórmula (5), (6a), (6b), (7) e (9) são conhecidos ou podem ser obtidos de uma maneira conhecida *de per si*.

Se apropriado, o produto final pode ser também submetido a uma reação de conversão. Uma tal reação de conversão é, por exemplo, a conversão de um grupo reativo vinilatável compreendido em T em sua forma de vinila por tratamento com solução de hidróxido de sódio diluída, por exemplo a conversão do grupo β -sulfatoetilsulfonila ou β -cloroetilsulfonila no radical vinilsulfonila ou a conversão do grupo α,β -dialopropionilamino no radical α -haloacrililamino. Tais reações são conhecidas *de per si*. A reação de conversão é geralmente realizada em um meio neutro a alcalino em uma temperatura de, por exemplo, de 20 a 70°C, em um valor de pH de, por exemplo, de 6 a 14.

As tinturas reativas de fórmula (1) de acordo com a invenção são

na forma do ácido livre ou, preferivelmente, na forma de um sal deste. Os sais que levam em consideração são, por exemplo, os sais de metal de álcali, de metal alcalinoterroso e de amônio ou os sais de uma amina orgânica. Os sais de sódio, lítio, potássio e amônio e os sais de mono-, di- e trietanolamina
5 podem ser mencionados como exemplos.

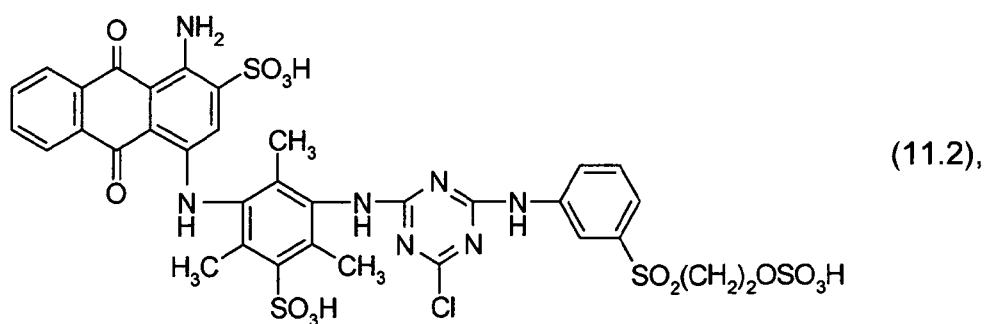
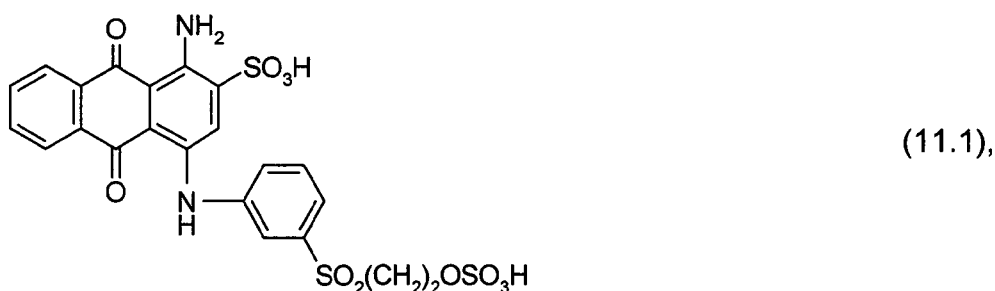
Os compostos de fórmula (1) de acordo com a invenção são adequados como tinturas para tingir e estampar uma variedade extremamente ampla de materiais, tais como materiais de fibra contendo nitrogênio ou contendo grupo hidroxila. Exemplos de materiais de fibra contendo nitrogênio
10 que podem ser mencionados são ceda, couro, lã, fibras de poliamida e poliuretanos. As tinturas reativas de acordo com a invenção são adequadas especialmente para tingir e estampar materiais de fibra celulósica de todos os tipos. Tais materiais de fibra celulósica são, por exemplo, fibras celulósicas naturais, tais como algodão, linho e cânhamo, e também celulose e celulose
15 regenerada, preferivelmente algodão. As tinturas reativas de acordo com a invenção são também adequadas para tingir ou estampar tecidos misturados celulósicos, por exemplo, misturas de algodão e fibras de poliamida ou especialmente misturas de algodão e fibras de poliéster.

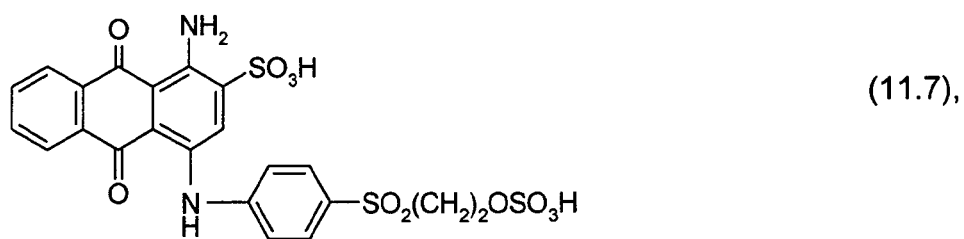
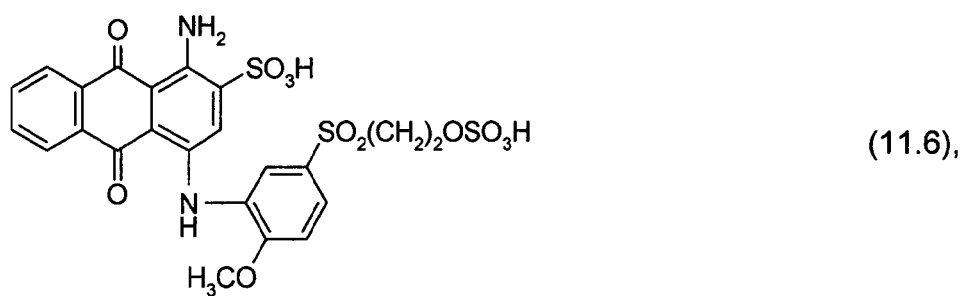
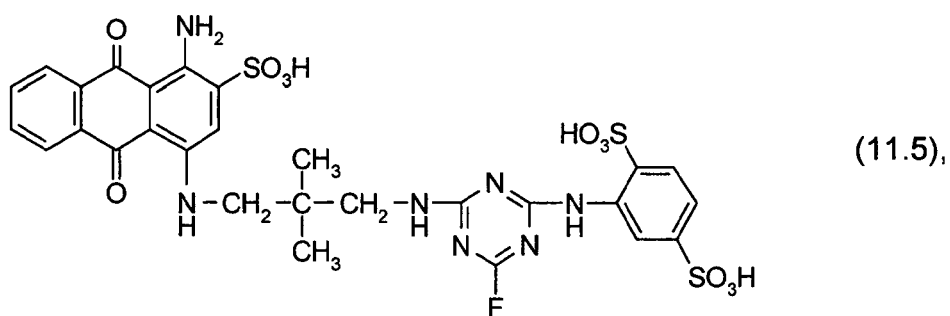
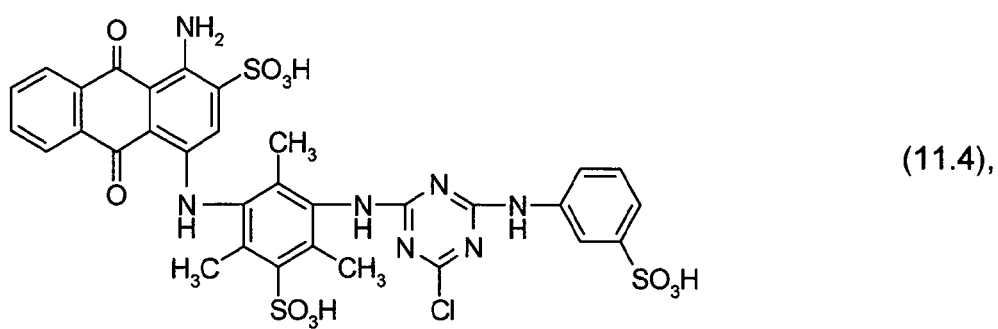
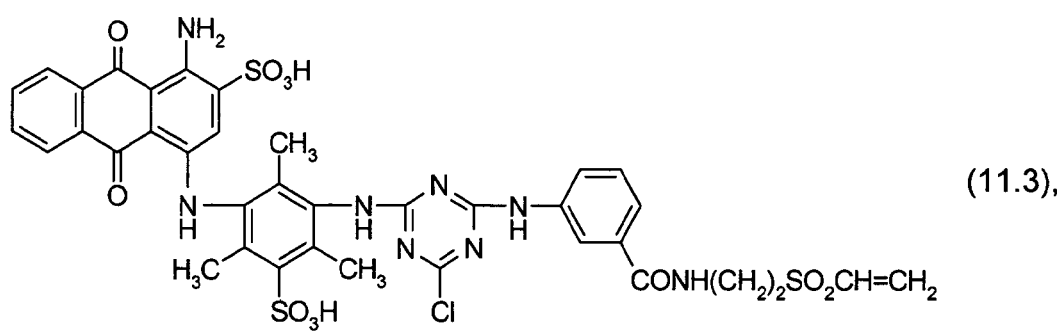
As tinturas reativas de acordo com a invenção podem ser aplicadas ao material de fibra e fixadas à fibra de uma variedade de formas, especialmente na forma de soluções de tintura aquosa e pastas de estampar. Elas são adequadas para o método de esgotar e para tingir de acordo com o método de tingimento de almofada, de acordo com o qual os tecidos são im-
20 pregnados com soluções de tintura aquosa, opcionalmente contendo sal e, após o tratamento com álcali na presença de álcali, as tinturas são fixas, onde
25 apropriado com a ação do calor ou armazenando durante várias horas em temperatura ambiente. Após fixar, as tinturas ou estampas são enxaguadas cuidadosamente com água fria e quente, opcionalmente com a adição de um agente que possua uma ação dispersante e promova a difusão de tintura
30 não-fixa.

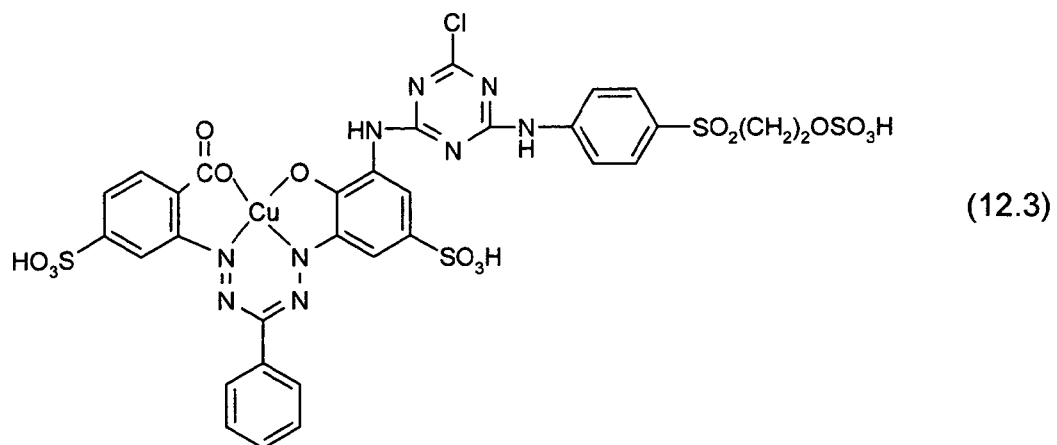
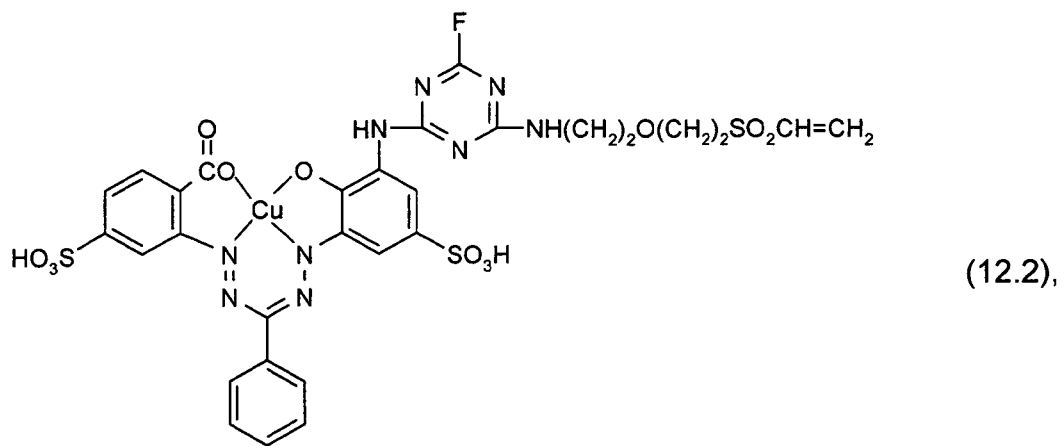
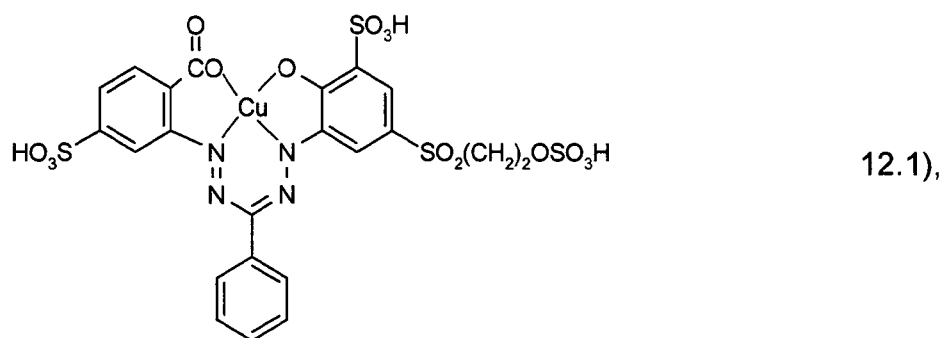
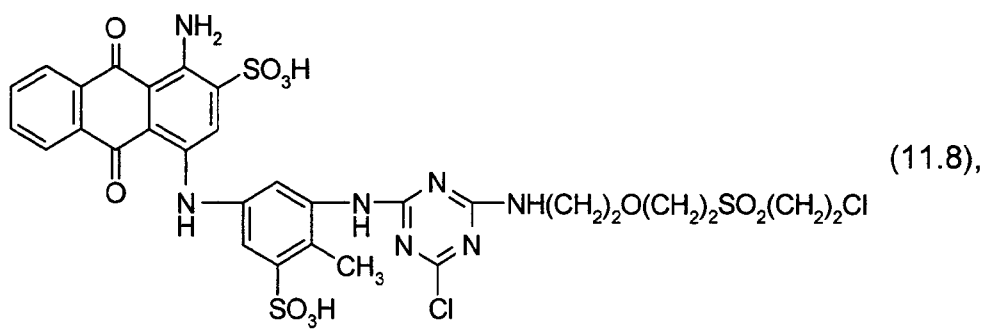
As tinturas reativas de acordo com a invenção são diferenciadas por reatividade elevada, boa capacidade de fixação e um procedimento de

preparação muito bom. Elas podem conseqüentemente ser empregadas de acordo com o método de tingir por esgotamento em baixas temperaturas de tingimento e requer apenas pouco tempo de vaporização no método de vapor em almofada. Os graus de fixação são elevados e a tintura não-fixa pode ser lavada facilmente, a diferença entre o grau de exaustão e o grau de fixação sendo consideravelmente pequena, isto quer dizer perda de ensaboamento sendo muito baixa. As tinturas de acordo com a invenção são também adequadas especialmente para estampar, mais especialmente em algodão, porém são igualmente adequadas também para tingir fibras contendo nitrogênio, por exemplo, lã ou seda ou tecidos misturados que incluem lã ou seda.

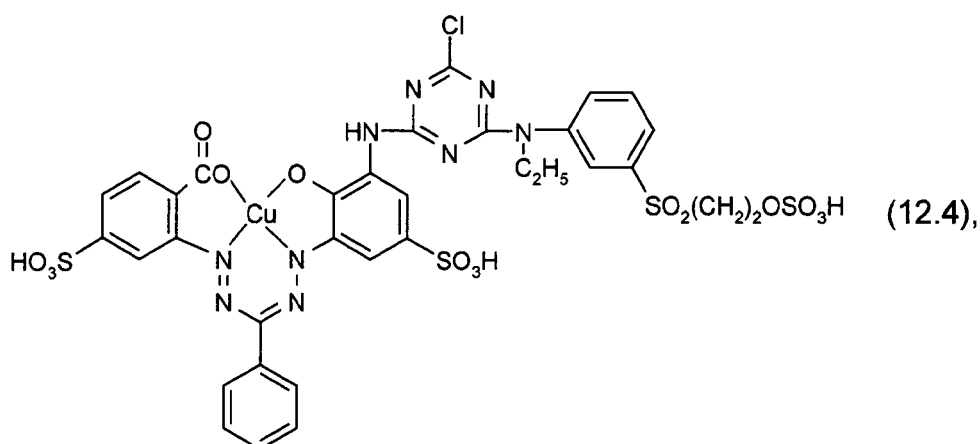
As tinturas reativas de acordo com a invenção podem ser empregadas em combinação com outras tinturas reativas, por exemplo, as tinturas de fórmula







ou



preferivelmente tintura de fórmula 11.1, 12.1 ou 12.2, particularmente preferivelmente a tintura de fórmula 11.1.

Os tingimentos e impressos produzidos empregando-se as tinturas reativas de acordo com a invenção possuem uma intensidade tintorial elevada e uma estabilidade de ligação de tintura à fibra elevada em ambos o ácido e a faixa alcalina, e além disso, possuem boa firmeza à luz e propriedades de firmeza à umidade muito boas, tais como firmeza à lavagem, à água, à água do mar, ao tingimento cruzado e à transpiração, bem como boa firmeza ao cloro, à dobragem, à pressão quente e ao esfregamento.

As tinturas de fórmula (1) de acordo com a invenção são também adequadas como colorantes para o emprego em sistemas de gravação. Tais sistemas de gravação são, por exemplo, impressoras jato de tinta comercialmente disponíveis para papel ou impressão têxtil, ou instrumentos de escrita, tais como canetas-tinteiro ou canetas de ponta de esfera, e especialmente impressoras jato de tinta. Para este propósito, as tinturas de acordo com a invenção são primeiro levadas em uma forma adequada para o emprego em sistemas de gravação. Uma forma adequada é, por exemplo, uma tinta aquosa, que compreende as tinturas de acordo com a invenção como colorantes. As tintas podem ser preparadas de uma maneira usual misturando-se os componentes individuais na quantidade desejada de água.

Como substratos levar em consideração os materiais de fibra contendo nitrogênio ou contendo grupo hidroxila acima mencionados,

especialmente materiais de fibra de poliamida naturais ou sintéticos. Os materiais de fibra são preferivelmente materiais de fibra têxtil.

Os substratos que também levam em consideração são papel e películas plásticas.

5 Como exemplos de papel pode ser mencionado comercialmente disponível papel de jato de tinta, papel foto, papel brilhoso, papel revestido por plásticos, por exemplo, papel de jato de tinta Epson, papel foto Epson, papel brilhoso Epson, película brilhosa Epson, papel de jato de tinta especial HP, papel brilhoso de foto Encad e papel de foto Ilford. As películas de plásticos
10 são, por exemplo, transparentes ou turvas/opacas. As películas de plásticos adequadas são, por exemplo, película de transparência 3M.

Dependendo da natureza do uso, por exemplo, impressão têxtil ou impressão em papel, pode ser necessário, por exemplo, para a viscosidade ou outras propriedades físicas da tinta, especialmente propriedades que
15 possuem uma influência sobre a afinidade para o substrato em questão, ser assim adaptado.

As tinturas empregadas nas tintas aquosas devem preferivelmente possuir um teor de sal baixo, isto quer dizer elas devem possuir um teor total de sais de menos do que 0,5% em peso, com base no peso das tinturas.
20 As tinturas que possuem teores de sal relativamente altos como um resultado de sua preparação e/ou como um resultado da subsequente adição de diluentes podem ser dessalgadas, por exemplo, por procedimentos de separação de membrana, tal como ultrafiltração, osmose reversa ou diálise.

As tintas preferivelmente possuem um conteúdo total de tinturas de 1 a 35% em peso, especialmente de 1 a 30% em peso e preferivelmente de
25 1 a 20% em peso, com base no peso total da tinta. O limite inferior preferido neste caso é um limite de 1,5% em peso, preferivelmente 2% em peso e especialmente 3% em peso.

As tintas podem compreender solventes orgânicos miscíveis em
30 água, por exemplo C₁-C₄álcoois, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol ou isobutanol; amidas, por exemplo, dimetilformamida ou dimetilacetamida; cetonas ou álcoois de cetona,

por exemplo, acetona ou álcool de diacetona; éteres, por exemplo tetra-hidrofurano ou dioxano; compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, por exemplo, N-metil-2-pirrolidona ou 1,3-dimetil-2-imidazolidona, polialquileno glicóis, por exemplo, polietileno glicol ou polipropileno glicol; C₂-C₆alquileno glicóis e tioglicóis, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, trietileno glicol, tiodiglicol, hexileno glicol e dietileno glicol; outros polióis, por exemplo glicerol ou 1,2,6-hexanotriol; e éteres de C₁-C₄alquila de álcoois poliidrícos, por exemplo, 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietóxi)etanol, 2-(2-etoxietóxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietóxi)etóxi]etanol ou 2-[2-(2-etoxietóxi)etóxi]etanol; preferivelmente N-metil-2-pirrolidona, dietileno glicol, glicerol ou especialmente 1,2-propileno glicol, normalmente em uma quantidade de 2 a 30% em peso, especialmente de 5 a 30% em peso e preferivelmente de 10 a 25% em peso, com base no peso total da tinta.

Além disso, as tintas podem também compreender solubilizantes, por exemplo, ϵ -caprolactama.

As tintas podem compreender espessantes de origem natural ou sintética, *inter alia* com o propósito de ajustar a viscosidade.

Exemplos de espessantes que podem ser mencionados incluem espessantes de alginato comercialmente disponíveis, éteres de amido ou éteres de farinha de feijão alfarrobeira, especialmente alginato de sódio sozinho ou em mistura com celulose modificada, por exemplo, metil celulose, etil celulose, carboximetil celulose, hidroxietil celulose, metil hidroxietil celulose, hidroxipropil celulose ou hidroxipropil metil celulose, especialmente com preferivelmente de 20 a 25% em peso carboximetil celulose. Espessantes sintéticos que podem também ser mencionados são, por exemplo, aqueles com base nos ácidos poli(met)acrílicos ou poli(met)acrilamidas e também polialquileno glicóis tendo um peso molecular de, por exemplo, de 2000 a 20 000, tal como, por exemplo, polietileno glicol ou polipropileno glicol ou polialquileno glicóis misturados de óxido de etileno e óxido de propileno.

As tintas contêm tais espessantes, por exemplo, em uma quantidade de 0,01 a 2% em peso, especialmente de 0,01 a 1% em peso e preferivelmente de 0,01 a 0,5% em peso, com base no peso total da tinta.

As tintas podem também compreender substâncias de tampão, por exemplo, bórax, boratos, fosfatos, polifosfatos ou citratos. Exemplos que podem ser mencionados incluem bórax, borato de sódio, tetraborato de sódio, di-hidrogeno fosfato de sódio, hidrogeno fosfato de dissódico, tripolifosfato de sódio, pentapolifosfato de sódio e citrato de sódio. Eles são empregados especialmente em quantidades de 0,1 a 3% em peso, preferivelmente de 0,1 a 1% em peso, com base no peso total da tinta, a fim de estabelecer um valor de pH de, por exemplo, de 4 a 9, especialmente de 5 a 8,5.

Como outros aditivos, as tintas podem compreender tensoativos ou umectantes.

Tensoativos adequados incluem tensoativos aniônicos ou não-iônicos comercialmente disponíveis. Como umectantes nas tintas de acordo com a invenção levam em consideração, por exemplo, uréia ou uma mistura de lactato de sódio (vantajosamente na forma de 50% a 60% de solução aquosa) e glicerol e/ou propileno glicol em quantidades de preferivelmente de 0,1 a 30% em peso, especialmente de 2 a 30% em peso.

Preferência é dada às tintas tendo uma viscosidade de 1 a 40 mPa·s, especialmente de 1 a 20 mPa·s e mais especialmente de 1 a 10 mPa·s.

Além disso, as tintas podem, além disso, compreender aditivos costumeiros, por exemplo antiespumantes ou especialmente preservativos que inibem o desenvolvimento fúngico e/ou bacteriano. Tais aditivos são normalmente empregados em quantidades de 0,01 a 1 % em peso, com base no peso total da tinta.

Como conservantes levam em consideração agentes de produção de formaldeído, por exemplo, paraformaldeído e trioxano, especialmente aquoso, aproximadamente de 30 a 40% em peso soluções de formaldeído, compostos de imidazol, por exemplo 2-(4-tiazolil)benzimidazol, compostos de tiazol, por exemplo 1,2-benzisotiazolin-3-ona ou 2-n-octil-isotiazolin-3-ona, compostos de iodo, nitrilos, fenóis, compostos de haloalquiltio ou derivados de piridina, especialmente 1,2-benzisotiazolin-3-ona ou 2-n-octil-isotiazolin-3-ona. Um preservativo adequado é, por exemplo, a 20% em peso de solução

de 1,2-benzisotiazolin-3-ona em dipropileno glicol (Proxel® GXL).

As tintas podem, além disso, compreender outros aditivos, tais como telômeros ou polímeros fluorinados, por exemplo, polietoxiperfluoroálcoois (Forafac® ou Zonyl® produtos) em uma quantidade de, por exemplo, de
5 0,01 a 1% em peso, com base no peso total da tinta.

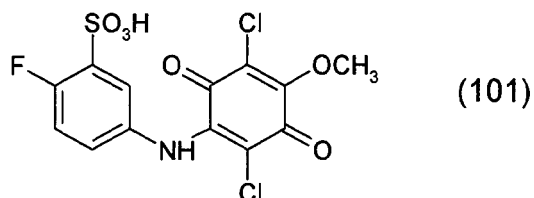
No caso do método de impressão de jato de tinta, gotículas individuais de tinta são pulverizadas em um substrato de um bico de uma maneira controlada. Isto é principalmente o método de jato de tinta contínuo e o método gota em demanda que são empregados para este propósito. No caso do
10 método de jato de tinta contínuo, as gotículas são produzidas continuamente, as gotículas não requeridas para a operação de impressão sendo descartadas em um receptáculo e recicladas. No caso do método gota em demanda, por outro lado, as gotículas são geradas como desejado e empregadas para a impressão; isto quer dizer, as gotículas são geradas apenas quando requerido
15 para a operação de impressão. A produção das gotículas pode ser efetuada, por exemplo, por meio de uma cabeça de jato de tinta piezo ou por energia térmica (jato de bolha). Preferência é dada para imprimir por meio de uma cabeça de jato de tinta piezo e para imprimir de acordo com o método de jato de tinta contínuo.

20 A presente invenção consequentemente refere-se também às tintas aquosas que compreendem as tintas de formula (1) de acordo com a invenção e ao emprego de tais tintas em um método de impressão de jato de tinta para imprimir uma variedade de substratos, especialmente materiais de fibra têxtil, as definições e preferências indicadas acima aplicam-se às tinturas,
25 as tintas e aos substratos.

Os seguintes exemplos servem para ilustrar a invenção. As temperaturas são em graus Celsius, as partes são partes em peso e os dados de porcentagem são porcentagens em peso, a não ser que de outra forma estabelecido. As partes em peso carregam a mesma relação para partes por
30 volume como o quilograma ao litro.

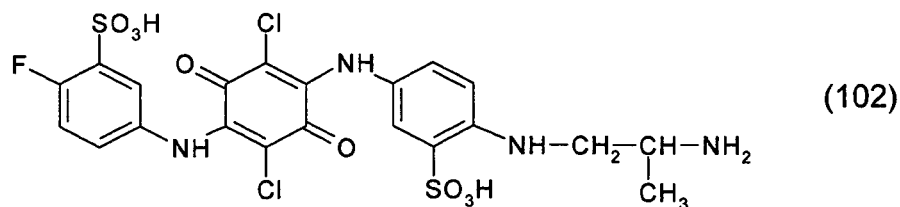
Exemplo 1: 24,2 partes de 2,3,5-tricloro-6-metóxi-1,4-benzoquinona são agitadas sob refluxo juntas com 20,3 partes de ácido 5-amino-2-fluorobenze

nossulfônico e 9 partes de acetato de sódio anidro em 2500 partes de metanol durante 3 horas. 2500 partes de água são adicionados à mistura reacional e o precipitado formado é filtrado, lavado com água e secado. 22,5 partes de pó colorido alaranjado que, na forma do ácido livre possui a fórmula



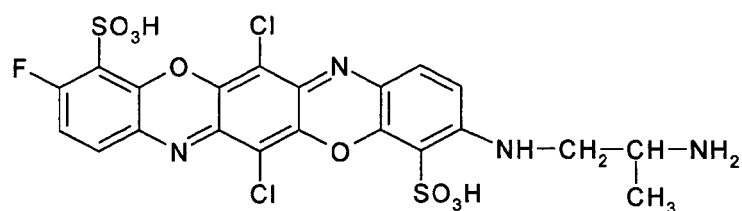
5 são obtidos.

Exemplo 2: 41,0 partes do pó obtido de acordo com o Exemplo 1 são agitadas com 24,5 partes de ácido 5-amino-2-(2-aminopropilamino)benzenossulfônico em 500 partes de água, um pH de 8 sendo mantido com solução de hidróxido de sódio aquosa durante a reação. Quando a reação terminou o precipitado marrom formado é filtrado, lavado com água e secado em vácuo. Um composto que, na forma do ácido livre, possui a fórmula



é obtido.

Exemplo 3: 62,4 partes do composto finamente moído do Exemplo 2 são introduzidas em porções em 300 partes de 25% de óleo. 55 partes de peroxodissulfato de potássio são adicionadas à mistura reacional a 0°C e a mistura é agitada a 0°C durante outras 3 horas. Quando a reação terminou, a massa reacional é derramada em gelo e parcialmente neutralizada com solução de hidróxido de sódio concentrada. O precipitado azul formado é filtrado, lavado com água e secado em vácuo. Um composto que, na forma de um ácido livre, possui a fórmula



(103)

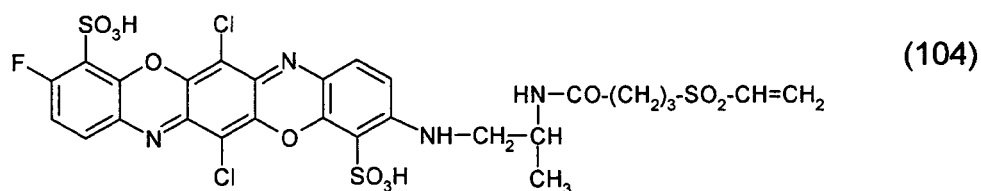
é obtido.

Exemplo 4: 33,6 partes do composto de acordo com o Exemplo 3 (90% de matéria corante) são suspensas em 800 partes de água em temperatura ambiente. 2,7 partes de mono-hidrato de hidróxido de lítio são adicionadas e a

5 suspensão aquecida a 50°C, depois do que uma solução é obtida. A esta solução agitada 28,0 partes de cloreto de γ -(β -cloroetilsulfonyl)butirila são adicionados gota a gota a 0-2°C. Durante a adição o pH é mantido em 10,8-11,0 por adição simultânea de uma solução de hidróxido de sódio aquosa (4N). A mistura reacional é deixada adotar a temperatura ambiente e o

10 pH é ajustado a 8,0. 5,4 partes de anidrido acético são adicionadas e a mistura reacional é agitada durante mais 30 minutos. Subsequentemente, a vinilação é realizada em pH 11 e a 30°C pela adição de solução de hidróxido de sódio aquosa. A mistura reacional é em seguida neutralizada com ácido clorídrico diluído. Após a filtração de clareamento, o filtrado é dialisado e con-

15 gelado seco. Um composto que, na forma do ácido livre, possui a fórmula



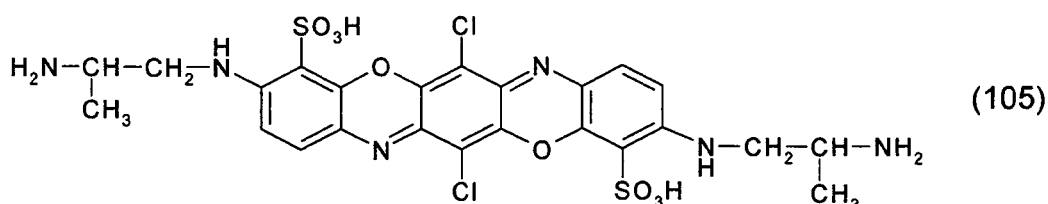
(104)

($\lambda_{\max}$ = 582 nm) e tingem algodão em tons de azul brilhante com boas propriedades por todos os lados são obtidas.

Exemplo 5: 27 partes de ácido 2-cloro-5-nitrobenzenossulfônico são agitadas juntamente com 166 partes de 1,2-diaminopropano em temperatura ambiente

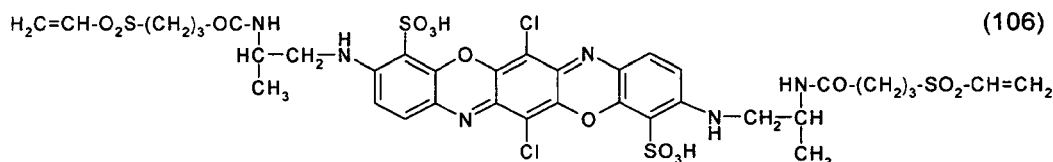
20 durante 8 horas. O excesso de 1,2-diaminopropano é em seguida destilado sob pressão reduzida, e o resíduo é absorvido em água, neutralizado com ácido clorídrico, e o material sólido é filtrado e secado em vácuo para fornecer 28 partes de o ácido N-(2-aminopropil)-amino-4-nitroanilina-2-sulfônico como

um pó amarelo. Este pó é em seguida suspenso em 300 partes de água e reduzido a 40°C com hidrogênio e 3 partes de 5% de Pd/C para fornecer o composto de diamino. Após a filtração de clareamento, 12,3 partes de 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona são adicionadas em porções à mistura reacional em uma temperatura de 40 a 60°C, o pH sendo mantido em um valor constante de 6,0 durante cerca de 12 horas adicionando-se solução de hidróxido de sódio. A mistura é em seguida deixada resfriar, a dianilida resultante é filtrada, lavada com água e secada em vácuo. A dianilida finamente moída é introduzida em porções em 620 partes de 5% de óleo em uma temperatura de 0 a 5°C, 51 partes de persulfato de potássio são adicionadas, e a mistura reacional é agitada durante cerca de 3 horas. É em seguida deramada em gelo, e o pH é levado a um valor de cerca de 3 com solução de hidróxido de sódio. O precipitado azul é filtrado, lavado com água quente e secado em vácuo em temperatura elevada para fornecer 49 partes de um composto da fórmula



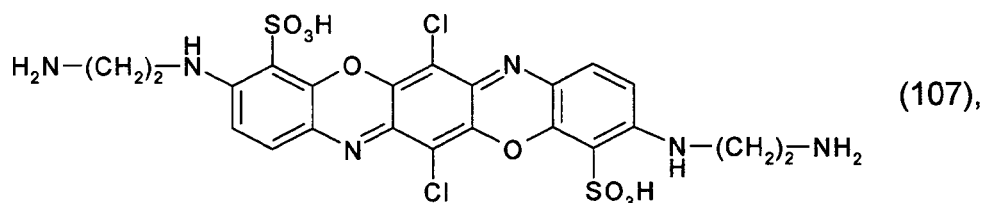
Exemplo 6: 36,6 partes do composto de acordo com o Exemplo 5 (90% de matéria corante) são suspensas em 800 partes de água em temperatura ambiente. 2,7 partes de mono-hidrato de hidróxido de lítio são adicionados e a suspensão é aquecida a 50°C, depois do que uma solução é vagarosamente obtida. A esta solução agitada 56,0 partes de cloreto de γ -(β -cloroetilsulfonil)butirila são adicionadas gota a gota a 0-2°C. Durante a adição o pH é mantido a 10,8-11,2 por adição simultânea de uma solução de hidróxido de sódio aquosa (4N). A mistura reacional é deixada adotar temperatura ambiente e o pH é ajustado a 8,0. 5,4 partes de anidrido acético são adicionadas e a mistura reacional é agitada durante outros 30 minutos. Subsequentemente, a vinilação é realizada em pH 11 e a 30°C pela adição de solução de hidróxido de sódio aquosa. A mistura reacional é em seguida

neutralizada com ácido clorídrico. Após a filtração de clareamento, o filtrado é dialisado e congelado seco. Um composto que, na forma do ácido livre, possui a fórmula

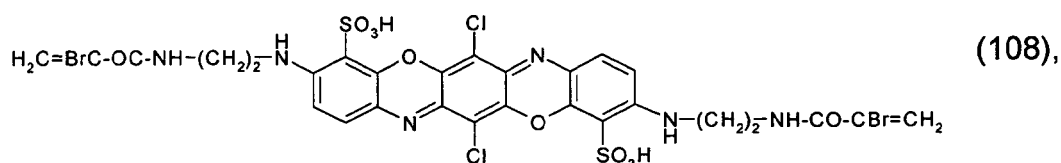


($\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ nm}$) e tinge algodão em tons de azul brilhante com boas propriedades por todos os lados é obtido.

Exemplo 7: 40,0 partes do composto de fórmula

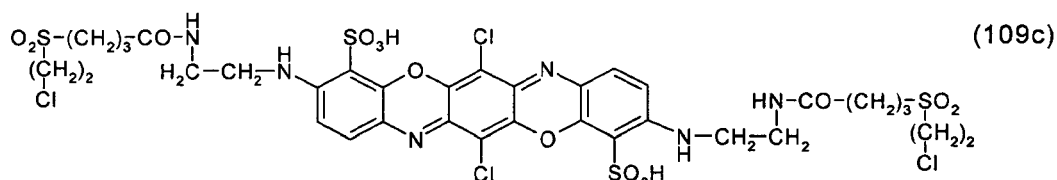
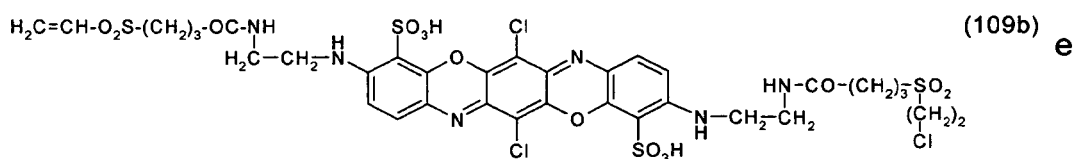
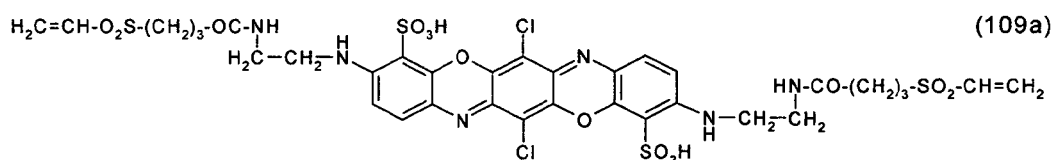


obtido em analogia ao procedimento descrito no Exemplo 5 (95% de matéria corante) são suspensas em 1200 partes de água em temperatura ambiente. 3,04 partes de mono-hidrato de hidróxido de lítio são adicionadas e a suspensão é aquecida a 40°C, depois do que uma solução é obtida. A esta solução agitada 60,2 partes de cloreto de α,β -dibromopropionila são adicionadas gota a gota a 0-2°C. Durante a adição o pH é mantido a 10,3-10,7 pela adição simultânea de uma solução de hidróxido de sódio aquosa (4N). A mistura reacional é deixada adotar temperatura ambiente e o pH é ajustado a 8,0. 5,4 partes de anidrido acético são adicionadas e a mistura reacional é agitada durante outros 30 minutos. A mistura reacional é em seguida neutralizada com ácido clorídrico concentrado. O precipitado é separado por filtração e dissolvido em 650 partes de água. A solução é dialisada e congelada seca. Um composto que, na forma do ácido livre, possui a fórmula



($\lambda_{\max}$ = 623 nm) e tinge algodão em tons de azul brilhante com boas propriedades por todos os lados é obtido.

Exemplo 8: 33,2 partes do composto de fórmula (107) obtido em analogia ao procedimento descrito no Exemplo 5 (95% de matéria corante) são suspensas em 900 partes de água em temperatura ambiente. 2,2 partes de mono-hidrato de hidróxido de lítio são adicionadas e a suspensão é aquecida a 50°C, depois do que uma solução é obtida. A esta solução agitada 53,6 partes de cloreto de α -(β -cloroetilsulfonil)butirila são adicionadas gota a gota a 0-2°C. Durante a adição o pH é mantido a 10,9-11,1 pela adição simultânea de uma solução de hidróxido de sódio aquosa (4N). A mistura reacional é deixada adotar temperatura ambiente e o pH é ajustado a 8,0. 5,4 partes de anidrido acético são adicionadas e a mistura reacional é agitada durante outros 30 minutos. A mistura reacional é em seguida ajustada ao pH 5 com ácido clorídrico. Após a filtração de clareamento, o filtrado é dialisado e congelado seco. Uma mistura dos compostos que, na forma do ácido livre, possuem as fórmulas

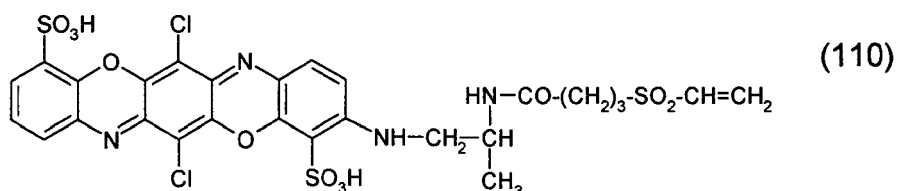


($\lambda_{\max}$ = 623 nm) é obtida. A mistura tinge algodão em tons de azul brilhante com boas propriedades por todos os lados.

Exemplos 9 e 10: Os seguintes compostos que, na forma do ácido livre, possuem as fórmulas fornecidas abaixo podem ser preparados de uma maneira análoga àquela descrita nos Exemplos precedentes. As tinturas tingem

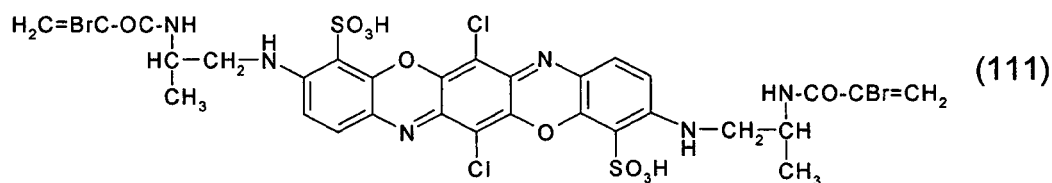
algodão em tons de azul brilhantes com boas propriedades por todos os lados.

9



($\lambda_{\max}$ = 585 nm)

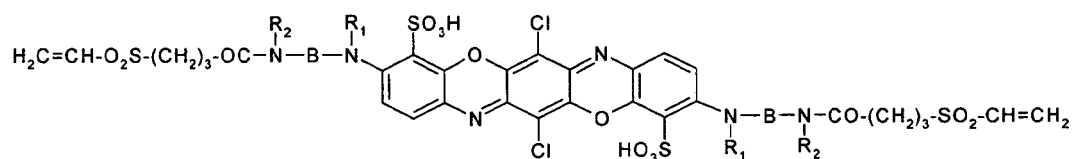
5 10



($\lambda_{\max}$ = 622 nm)

Exemplos 11 a 23: O procedimento descrito nos Exemplos 5 e 6 é repetido, exceto que uma amina da formula $\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{B}-\text{N}-\text{H} \\ | \quad \quad | \\ \text{R}_1 \quad \quad \text{R}_2 \end{array}$ como definido na Tabela 1,

coluna 2 é empregada no lugar de 1,2-diaminopropano. Um composto que, na forma do ácido livre, possui a fórmula geral

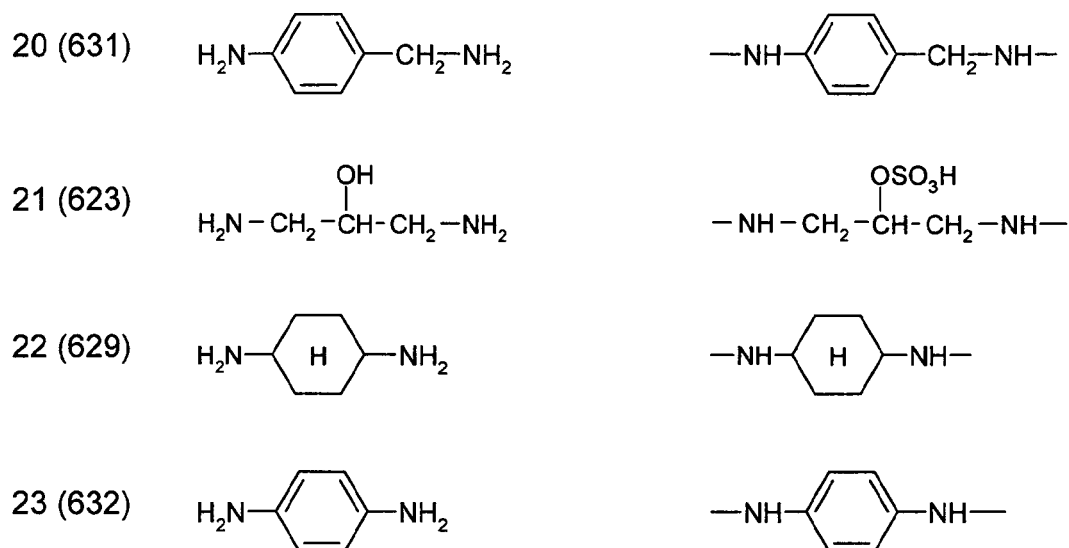


na qual o radical $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{B}-\text{N}- \\ | \quad \quad | \\ \text{R}_1 \quad \quad \text{R}_2 \end{array}$ em cada caso é como definido na Tabela 1,

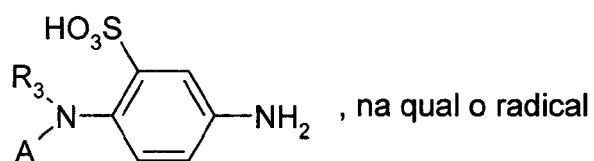
coluna 3, é obtido. As tinturas tingem algodão em tons de azul brilhante com boas propriedades por todos os lados

Tabela 1

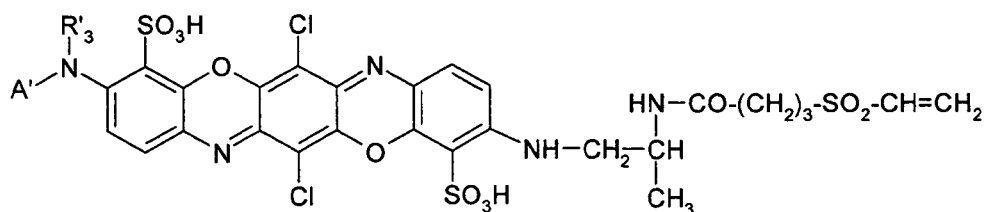
Exemplo ($\lambda_{\max}$)	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{B}-\text{N}-\text{H} \\ \quad \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{B}-\text{N}- \\ \quad \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array}$
11 (625)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$
12 (630)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_3)$	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$
13 (629)	$\text{HN}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_3)$	$-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$
5 14 (623)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$
15 (621)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-$
10 16 (631)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$
17 (627)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
18 (628)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
19 (628)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}- \end{array}$



Exemplos 24 a 33: O procedimento descrito nos Exemplos 1 a 4 é repetido, exceto que uma quantidade equimolar de uma amina da formula



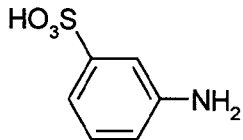
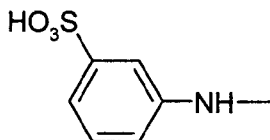
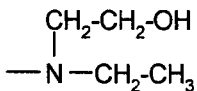
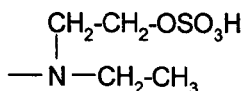
-NR₃A em cada caso é como definido na Tabela 2, coluna 2, é empregada no lugar de 20,3 partes de ácido 5-amino-2-fluorobenzenossulfônico. Um composto que, na forma do ácido livre, possui a fórmula geral



na qual -NR₃'A' em cada caso é como definido na Tabela 2, coluna 3, é obtido.

- 5 As tinturas tingem algodão em tons de azul brilhante com boas propriedades por todos os lados

Tabela 2

Exemplo ($\lambda_{\max}$)	$-\text{NR}_3\text{A}$	$-\text{NR}'_3\text{A}'$
24 (582)	$-\text{NH}_2$	$-\text{NH}_2$
25	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
26 (590)	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
5 27 (592)	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{OSO}_3\text{H}$
28 (588)	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OSO}_3\text{H}$	
29 (595)		
30		
31	$-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	$-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H})_2$
32 (585)	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$
10 33	$-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$

Tintura de exaustão: Um tecido de tricô de algodão é introduzido a 60°C em um banho de tintura aquosa com uma relação de líquido de 1:10 que contém a quantidade da matéria corante preparada de acordo com o Exemplo 6 ou 8 e cloreto de sódio como indicado na Tabela 3.

15 **Tabela 3:** Composição de banhos de tintura de 1 a 6 contendo a matéria corante do Exemplo 6 ou 8

Banho de tintura	1	2	3	4	5	6
%* de matéria corante	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Cloreto de sódio [g/l]	40	50	60	90	100	100
Carbonato de sódio [g/l]	10	12	14	18	18	18

* % de matéria corante é com relação ao peso do tecido de algodão

Após 45 minutos a 60°C carbonato de sódio calcinado é adicionado na quantidade fornecida na Tabela 3. O tingimento é continuado durante

45 minutos. Os tecidos tingidos são em seguida enxaguados com água, ensaboados e enxaguados novamente e em seguida secados.

5 A resistência tintorial das tinturas obtidas com os líquidos de tintura de 1 a 6 são medidas foto-espectrometricamente. A Tabela 4 mostra as propriedades de formação das matérias corantes preparadas de acordo com o Exemplo 6 ou 8. As matérias corantes mostram propriedades de formação muito boas.

Tabela 4: Formação: dependência da intensidade de referência (RD) da concentração de matéria corante

% de matéria corante	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
RD da matéria corante do Ex 6	0	0,46	0,87	1,55	2,37	2,83	3,05
RD da matéria corante do Ex 8	0	0,34	0,66	1,17	2,02	2,51	2,78

10 Instruções de tingimento I: duas partes das tinturas obtidas de acordo com o Exemplo 8 são dissolvidas em 400 partes de água; 1500 partes de uma solução que compreende 53 g de cloreto de sódio por litro são adicionadas. 100 partes tecido de algodão são introduzidas neste banho de tintura a 40°C. Após 45 minutos, 100 partes de uma solução que compreende 16

15 g de hidróxido de sódio e 20 g de carbonato de sódio calcinado por litro são adicionadas. A temperatura do banho de tintura é mantida a 40°C durante outros 45 minutos. Depois disso, os tecidos tingidos são enxaguados, ensaboados na fervura com um detergente não-iônico durante um quarto de hora, novamente enxaguados e secados.

20 Instruções de tingimento II: duas partes das tinturas reativas obtidas de acordo com o Exemplo 8 são dissolvidas em 400 partes de água; 1500 partes de uma solução que compreende 53 g de cloreto de sódio por litro são adicionadas. 100 partes de tecido de algodão são introduzidas neste banho de tintura a 35°C. Após 20 minutos, 100 partes de uma solução que

25 compreende 16 g de hidróxido de sódio e 20 g de carbonato de sódio calcinado por litro são adicionadas. A temperatura do banho de tintura é mantida a 35°C durante outros 15 minutos. Depois disso, a temperatura é aumentada para 60°C no curso de 20 minutos. A temperatura é mantida a 60°C durante

outros 35 minutos. Depois disso, os tecidos são enxaguados, ensaboados na fervura com um detergente não-iônico durante um quarto de hora, novamente enxaguados e secados.

Instruções de tingimento III: 8 partes das tinturas reativas obtidas de acordo com o Exemplo 8 são dissolvidas em 400 partes de água; 1400 partes de uma solução que compreende 100 g de sulfato de sódio por litro são adicionadas. 100 partes de tecido de algodão são introduzidas neste banho de tintura a 25°C. Após 10 minutos, 200 partes de uma solução que compreende 150 g de fosfato de trissódio por litro são adicionadas. Depois disso, a temperatura do banho de tintura é aumentada para 60°C no curso de 10 minutos. A temperatura é mantida a 60°C durante outros 90 minutos. Depois disso, os tecidos são enxaguados, ensaboados na fervura com um detergente não-iônico durante um quarto de hora, novamente enxaguados e secados.

Instruções de tingimento IV: 4 partes das tinturas reativas obtidas de acordo com o Exemplo 8 são dissolvidas em 50 partes de água. 50 partes de uma solução que compreende 5 g de hidróxido de sódio e 20 g de carbonato de sódio calcinado por litro são adicionadas. Um tecido de algodão é almofadado com a solução resultante tal que ele aumenta em 70% de seu peso, e é em seguida enrolado em um rolo. O tecido de algodão é armazenado desta maneira em temperatura ambiente durante 3 horas. Os tecidos tingidos são em seguida enxaguados, impregnados na fervura com um detergente não-iônico durante um quarto de hora, novamente enxaguados e secados.

Instruções de tingimento V: 6 partes das tinturas reativas obtidas de acordo com o Exemplo 8 são dissolvidas em 50 partes de água. 50 partes de uma solução que compreende 16 g de hidróxido de sódio e 0,04 litro de água vítrea (38° bé) por litro são adicionadas. Um tecido de algodão é almofadado com a solução resultante tal que ele aumenta em 70% de seu peso, e é em seguida enrolado em um rolo. O tecido de algodão é armazenado desta maneira em temperatura ambiente durante 10 horas. Os tecidos tingidos são em seguida enxaguados, ensaboados na fervura com um detergente não-iônico durante um quarto de hora, novamente enxaguados e secados.

Instruções de tingimento VI: duas partes das tinturas reativas obtidas de acordo com o Exemplo 8 são dissolvidas em 100 partes de água com a adição de 0,5 parte de sulfonato de m-nitrobenzeno de sódio. Um tecido de algodão é impregnado com a solução resultante tal que ele aumenta em 75% de seu peso, e é em seguida secado. O tecido é em seguida impregnado com uma solução, aquecido a 20°C, o qual compreende 4 g de hidróxido de sódio e 300 de cloreto de sódio por litro e pressionado para um aumento de peso em 75%, e a tintura é em seguida vaporizada de 100 a 102°C durante 30 segundos, enxaguada, ensaboada durante um quarto de hora em uma solução de fervura a 0,3% de um detergente não-iônico, enxaguada e secada.

Instruções de Estampagem I: 3 partes das tinturas reativas obtidas de acordo com o Exemplo 8 são borrifadas com agitação em alta velocidade em 100 partes de um espessante de matéria-prima compreendendo 50 partes de 5% de espessante de alginato de sódio, 27,8 partes de água, 20 partes de ureia, uma parte de m-nitrobenzenossulfonato de sódio e 1,2 parte de bicarbonato de sódio. Um tecido de algodão é estampado com a pasta de estampagem desse modo obtida e secado e o material estampado obtido é vaporizado em um vapor saturado a 102°C durante 2 minutos. O tecido estampado é em seguida enxaguado, ensaboado na fervura e novamente enxaguado, se apropriado, e em seguida secado.

Instruções de Estampagem II: 5 partes das tinturas reativas obtidas de acordo com o Exemplo 8 são borrifadas com agitação em alta velocidade em 100 partes de um espessante de matéria-prima compreendendo 50 partes de 5% de espessante de alginato de sódio, 36,5 partes de água, 10 partes de ureia, uma parte de m-nitrobenzeno sulfonato de sódio e 2,5 partes de bicarbonato de sódio. Um tecido de algodão é estampado com a pasta de estampagem desse modo obtida, a estabilidade do qual reúne os requisitos técnicos, e o material estampado resultante é vaporizado em vapor saturado a 102°C durante 8 minutos. O tecido estampado é em seguida enxaguado, ensaboado na fervura e novamente enxaguado, se apropriado, e em seguida secado.

Instruções de Estampagem III:

(a) Cetim de algodão mercerizado é tingido por almofada com um líquido contendo 30 g/l de carbonato de sódio e 50 g/l de uréia (70% de captador de líquido) e secado.

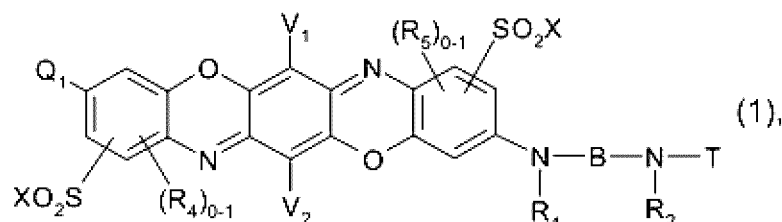
5 (b) Empregando-se uma cabeça de jato de tinta de gota em demanda (jato de bolha), o cetim de algodão pré-tratado de acordo com a Etapa (a) é tingido com uma tinta aquosa contendo

- 15% em peso das tinturas reativas de acordo com o Exemplo 8,
- 15% em peso de 1,2-propileno glicol e
- 10 - 70% em peso de água.

A estampa é secada completamente e fixada em vapor saturado durante 8 minutos a 102°C, enxaguada a frio, lavada na fervura, novamente enxaguada e secada.

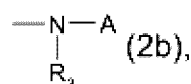
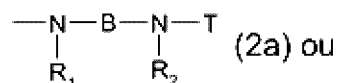
REIVINDICAÇÕES

1. Tintura reativa, caracterizada pelo fato de que apresenta a fórmula



na qual

5 Q₁ é hidrogênio, halogênio ou um radical da fórmula



R₁, R₂ e R₃ independentemente um do outro são hidrogênio ou C₁-C₄alquila que é não-substituída ou substituída por hidroxila, sulfo, carboxila ou sulfato, e R₁ na fórmula (1) e R₁ na fórmula (2a) possuem significados idênticos ou diferentes e R₂ na fórmula (1) e R₂ na fórmula (2a) possuem significados idênticos ou diferentes,

(R₄)₀₋₁ e (R₅)₀₋₁ independentemente um do outro são 0 ou 1 substituintes idênticos ou diferentes do grupo consistindo em C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, halogênio e sulfo,

A é hidrogênio ou C₁-C₄alquila no qual é não-substituído ou substituído por hidroxila, sulfo, carboxila ou sulfato, fenila que é não-substituída ou substituída por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₂-C₄alcanoilamino, hidroxila, carboxila, carbamoila, sulfo ou halogênio, fenil-C₁-C₂alquileno que é não-substituído ou substituído no anel de fenila por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₂-C₄alcanoilamino, hidroxila, carboxila, sulfo, carbamoila ou halogênio, ou C₅-C₇cicloalquila que é não-substituída ou substituída por C₁-C₄alquila,

B é um radical C₂-C₁₂alquileno o qual pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 membros do grupo consistindo em -NH-, -N(CH₃)- ou -O- e é não-substituído ou substituído por hidroxila, sulfo, sulfato, ciano ou carboxila, um

radical C₅-C₇cicloalquilenos ou radical C₁-C₂alquilenos-C₅-C₇cicloalquilenos os quais são não-substituídos ou substituídos no anel de cicloalquila por C₁-C₄alquila, radical C₁-C₂alquilenofenileno ou radical fenileno os quais são não-substituídos ou substituídos no anel de fenila por C₁-C₄alquila, C₁-C₄alcóxi, C₂-C₄alcanoilamino, sulfo, halogênio ou carboxila,

V₁ e V₂ independentemente um do outro são halogênio,

T é um radical da fórmula



10 X é hidroxila ou Y,

Y é vinila ou um radical -CH₂-CH₂-U e U é -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄alquil, -OSO₂-N(C₁-C₄alquil)₂, 3-carboxipiridin-1-ila ou 3-carbamoilpiridin-1-ila, e

M é o número 2, 3 ou 4.

15 2. Tintura reativa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R₁, R₂ e R₃ são hidrogênio.

3. Tintura reativa, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que:

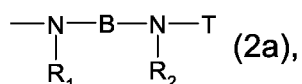
20 A é hidrogênio ou C₁-C₄alquila, que é não-substituída ou substituída por hidroxila, sulfo, carboxila ou sulfato.

4. Tintura, reativa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que:

B é um radical C₂-C₆alquilenos, que pode ser interrompido por 1, 2 ou 3 membros -O- e é não-substituído ou substituído por hidroxila ou sulfato.

25 5. Tintura reativa, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que:

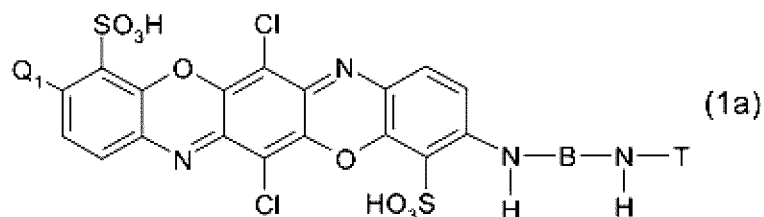
Q₁ é hidrogênio, amino, flúor ou um radical da fórmula



Preferivelmente, um radical da fórmula (2a), na qual R₁, R₂, B e T são como definidos na reivindicação 1.

30 6. Tintura reativa, de acordo com qualquer uma das reivindicações

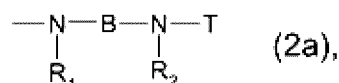
de 1 a 5, caracterizada pelo fato de que apresenta a fórmula:



na qual Q_1 , B e T são como definidos na reivindicação 1.

7. Tintura reativa, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que:

5 Q_1 é hidrogênio, amino, flúor ou um radical da fórmula



R_1 e R_2 são hidrogênio,

B é 1,2-etileno, 1,2-propileno ou 1,3-propileno,

T é um radical da fórmula

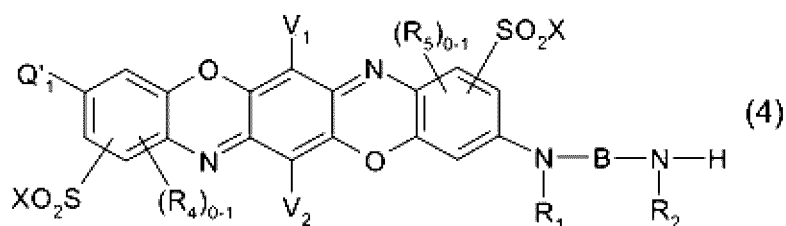


10

Y é vinila ou β -cloroetila, e

m é o número 2 ou 3.

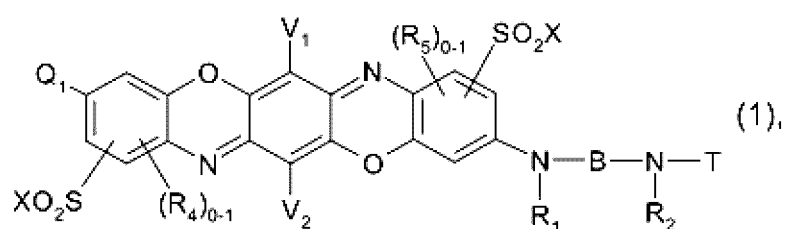
8. Processo para preparação de tintura reativa, como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende submeter um
15 composto da fórmula



a uma reação de condensação em qualquer sequência desejada com um composto da fórmula

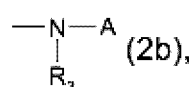
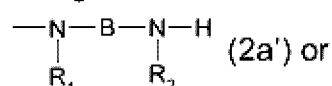


para fornecer um composto da fórmula



na qual

Q'_1 é hidrogênio, halogênio ou um radical da fórmula



Q_1 , R_1 , R_2 , R_3 , $(R_4)_{0-1}$, $(R_5)_{0-1}$, A, B, V_1 , V_2 e T são como definidos na reivindicação 1, e

5 Z é um grupo de saída.

9. Uso de tintura reativa, como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, ou uma tintura reativa obtida pelo processo, como definido na reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que é para tingir ou estampar material de fibra contendo grupos hidroxila ou contendo nitrogênio.

10 10. Uso, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que os materiais de fibra celulósica, em particular materiais de algodão, são tingidos ou estampados.