

(11) *Número de Publicação:* **PT 91777 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

C09B062/026 A

C09B062/036 B

D06P001/382 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

|                                           |                                                                              |                            |                                                                                                       |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (22) <i>Data de depósito:</i>             | 1989.09.21                                                                   | (73) <i>Titular(es):</i>   | CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED<br>CITCO BUILDING, WICKHAMS CAY. P.O. BOX 662<br>ROAD TOWN, TORTOLA VG |
| (30) <i>Prioridade:</i>                   | 1988.09.23 DE 3832364                                                        | (72) <i>Inventor(es):</i>  | HELMUT ANTON MOSER CH<br>ROLAND WALD FR                                                               |
| (43) <i>Data de publicação do pedido:</i> | 1990.03.30                                                                   | (74) <i>Mandatário(s):</i> | AMÉRICO DA SILVA CARVALHO<br>RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA PT                             |
| (45) <i>Data e BPI da concessão:</i>      | 11/94 1994.11.21                                                             |                            |                                                                                                       |
| (54) <i>Epígrafe:</i>                     | PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORANTES DE FTALOCIANINA REACTIVOS COM AS FIBRAS |                            |                                                                                                       |
| (57) <i>Resumo:</i>                       |                                                                              |                            |                                                                                                       |

[Fig.]

**DESCRIÇÃO**  
**DA**  
**PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º 91 777**

**REQUERENTE:** SANDOZ, S.A., suíça, industrial, com sede em  
Basileia, Suíça.

**EPÍGRAFE:** " PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORANTES DE  
FTALOCIANINA COM AS FIBRAS "

**INVENTORES:** Helmut Anton Moser, e Roland Wald.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris  
de 20 de Março de 1883.

República Federal da Alemanha em 23 de  
Setembro de 1988, sob o nº. P 38 32 364.8.

*Wifama*

P.I.Nº. 91 777

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO

para

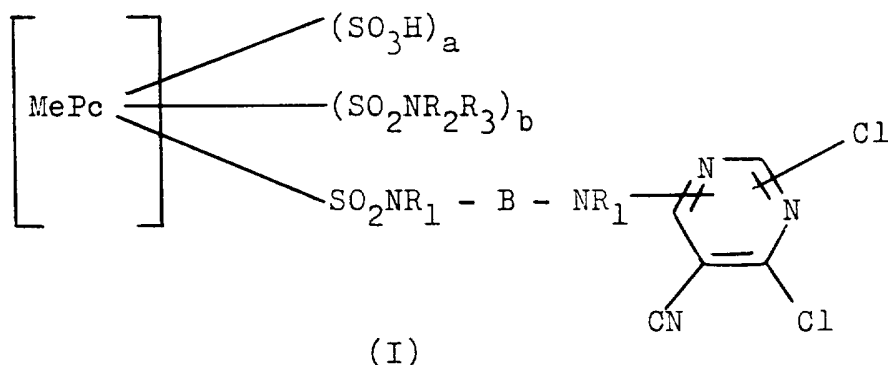
"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CORANTES DE FTALOCIANINA REACTI-  
VOS COM AS FIBRAS"

que apresenta

SANDOZ, S.A., suíça, industrial, com sede em Basileia, SUIÇA.

R e s u m o

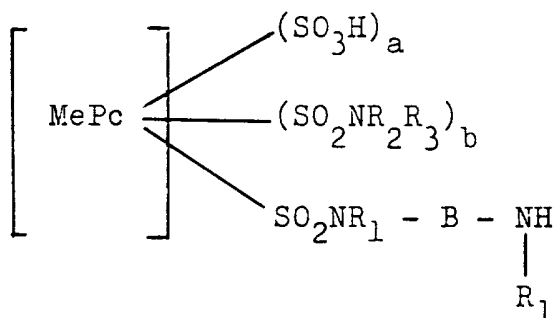
A invenção refere-se ao processo para a produção de corantes de ftalocianina reactivos com as fibras que contêm grupos heterocíclicos reactivos e que correspondem à fórmula (I)



— na qual os símbolos individuais têm os significados indicados

*Wifama*

na reivindicação 1,  
fazendo-se reagir um composto de fórmula (II)



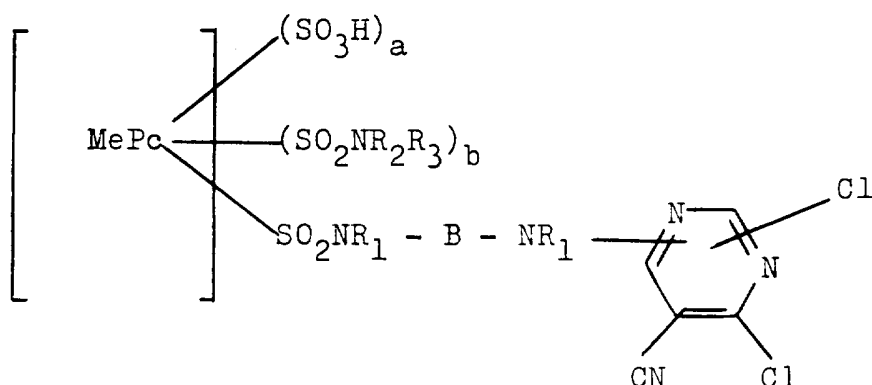
(II)

com 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina. Os compostos preparados de acordo com a invenção destinam-se a ser aplicados como corantes reactivos no tingimento ou na estampagem de substratos orgânicos que contêm grupos hidroxí ou átomos de azoto em especial, peles de couro e materiais fibrosos constituídos por ou contendo poliamidas naturais ou sintéticas, ou celulose natural ou regenerada; como substrato de maior preferência interessa um material têxtil constituído por algodão ou que contêm algodão.

A presente invenção refere-se à produção de compostos de ftalocianina que contêm um radical heterocíclico reactivo, assim como a processos para a tintura ou estampagem, utilizando os referidos compostos.

A presente invenção tem por objectivo um processo para a produção de compostos da fórmula I

*Wifan*



(I)

e dos seus sais,

em que

Pc significa o radical de ftalocianina;

Me significa Cu, Ni, Co, Fe ou Al;

a significa 1, 2 ou 3;

b significa 0, 1 ou 2; e

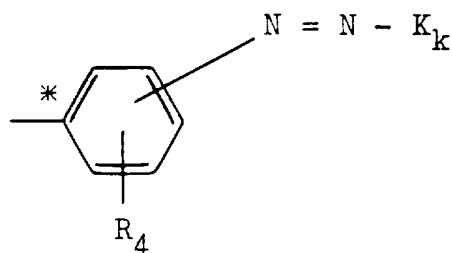
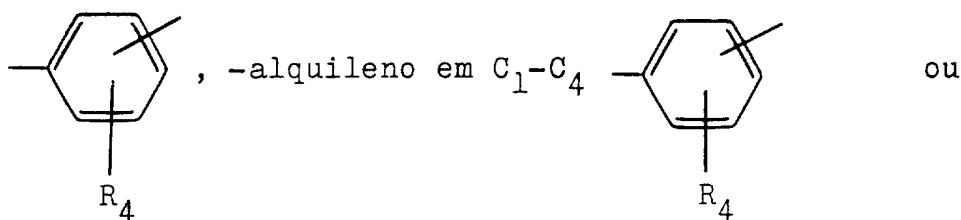
a+b é 3 no máximo,

$\text{R}_1$  significa cada um, independentemente, hidrogénio, alquilo em  $\text{C}_1\text{-C}_4$  não substituído ou alquilo em  $\text{C}_1\text{-C}_4$  substituído por um substituinte escolhido entre hidroxí; halogéneo,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$  ou  $-\text{COOH}$ ;

$\text{R}_2$  e  $\text{R}_3$  significam cada um, independentemente, hidrogénio ou alquilo em  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , ou em conjunto formam uma cadeia de alquilenos em  $\text{C}_4\text{-C}_5$ , que pode ser interrompida por um  $-\text{O}-$  ou por um  $-\text{NH}-$ ;

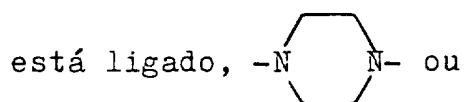
B significa  $-\text{alquilo}$  em  $\text{C}_2\text{-C}_6-$ ,  $-\text{alquilenos}$  em  $\text{C}_2\text{-C}_6$   $-\text{monosubstituído}$  por hidroxí, uma cadeia de  $-\text{alquilenos}$  em  $\text{C}_2\text{-C}_6$   $-\text{interrompida}$  por  $-\text{O}-$  ou por  $-\text{NR}_1-$ ;

4  
*Wifama*

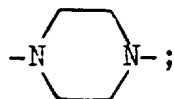


em que o átomo de carbono, marcado com um asterisco \*), está ligado ao agrupamento -SO<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>,  
ou

B forma, juntamente com os dois grupos -NR<sub>1</sub>, aos quais



B forma, juntamente com um dos dois grupos -NR<sub>1</sub> aos quais está ligado, -alquilenos em C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>

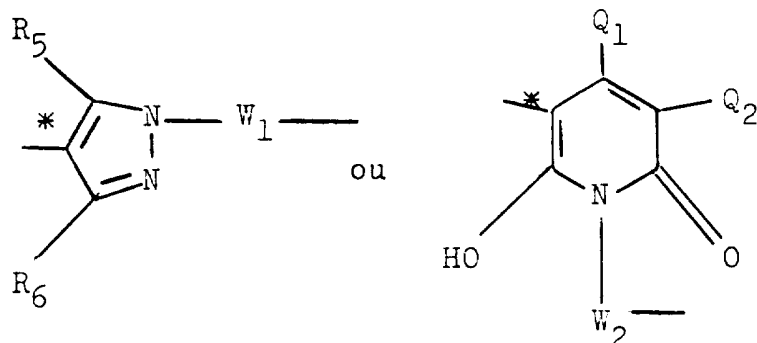


R<sub>4</sub> significa hidrogénio, halogénio, hidroxi, alquilo em C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxí em C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -COOH ou -SO<sub>3</sub>H;

K<sub>k</sub> representa

*Viçosa*

5



$R_5$  significa  $-OH$  ou  $-NH_2$ ;

$R_6$  significa alquilo em  $C_1-C_4$  ou  $-COR_8$ ;

$R_8$  significa  $-OH$ ,  $-O$ -alquilo em  $C_1-C_4$  ou  $-NH_2$ ;

$W_1$  significa um membro de uma ponte bivalente;

$Q_1$  significa hidrogênio, alquilo em  $C_1-C_4$ , cicloalquilo em  $C_5-C_6$ , fenilo ou fenil-(alquilo em  $C_1-C_4$ ), podendo cada radical fenilo ser insubstituído ou ser substituído por 1 a 3 substituintes da série alquilo em  $C_1-C_4$ , alcoxi em  $C_1-C_4$ , halogênio,  $-COOH$  e  $-SO_3H$ ;  $-COR_8$ , alquilo em  $C_1-C_4$   $-SO_3H$ , -alquilo em  $C_1-C_4$   $-SO_3H$  ou -alquilo em  $C_1-C_4$   $-COR_8$ ;

$Q_2$  significa hidrogênio,  $-CN$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COR_8$ , alquilo em  $C_1-C_4$ , um grupo alquilo em  $C_1-C_4$ , monossubstituído por  $-OH$ , por halogênio, por  $-CN$ , por alcoxi em  $C_1-C_4$ , por



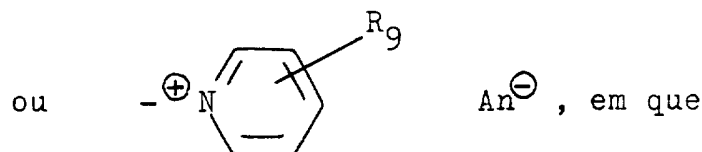
, por  $-SO_3H$ ,

por  $-OSO_3H$  ou por  $-NH_2$ ;  $-SO_2NH_2$ ,



6

*Wifama*

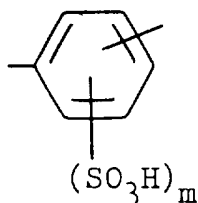


$R_7$  significa hidrogénio, halogéneo, alquilo em  $C_1-C_4$ ,  
alcoxi em  $C_1-C_4$ ,  $-\text{COOH}$  ou  $-\text{SO}_3\text{H}$ ;

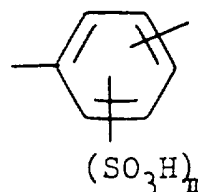
$R_9$  significa hidrogénio, alquilo em  $C_1-C_4$  ou hidroxialquilo em  $C_2-C_4$ , e

$\text{An}^{\ominus}$  significa um anião não cromóforo,  
e

$W_2$  significa -alquilenos em  $C_2-C_6$ -, -alquilenos em  $C_3-C_6$   
-monossustituído por hidroxil, uma cadeia de -alquilenos  
em  $C_2-C_6$ - interrompida por  $-\text{O}-$  ou por  $-\text{NR}_1-$



ou -alquilenos em  $C_1-C_4$



ou

$W_2$  forma, juntamente com  $-\text{NR}_1-$  ao qual está ligado, -alquilenos em  $C_2-C_4$ -NN-, e

$m$  significa 0 ou 1,  
em que no radical  $K_k$ , o átomo de carbono marcado pelo  
asterisco \*), indica o sítio de acoplamento;

com a condição de que:

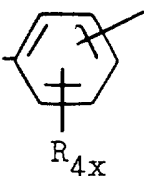
no composto de fórmula I, pelo menos um dos radicais  
 $R_2$  e  $R_3$  tenha uma significação diferente de hidrogénio,  
quando

(1)  $b > 0$ ,

*Wifama*

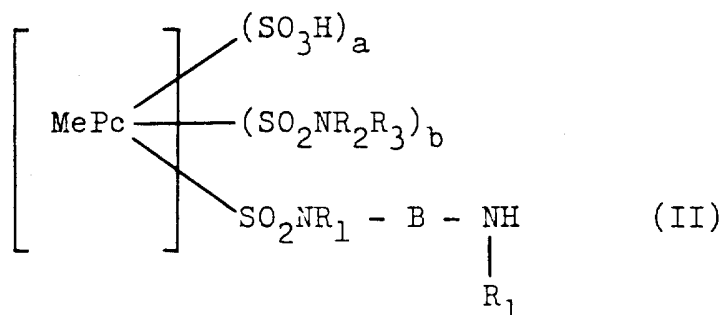
(2) Me representa Cu,

(3) ambos os símbolos  $R_1$  significam hidrogénio e

(4) B representa , em que  $R_{4x}$  tem o significado

de hidrogénio, alquilo em  $C_1-C_4$  ou alcoxi em  $C_1-C_4$ , e as condições (1) a (4) ocorram simultaneamente;

assim como as misturas dos compostos de fórmula I, caracterizado pelo facto de se fazer reagir um composto de fórmula II



na qual os símbolos individuais têm as definições acima indicadas, ou uma mistura de compostos da fórmula II, com 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina.

A reacção de um composto de fórmula II com 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina efectua-se vantajosamente a um pH de 6,5 - 9 e a uma temperatura de  $0,40^\circ\text{C}$ ; como meio para a reacção, serve normalmente a água; também é possível adicionar a 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina, em forma dissolvida num dissolvente orgânico, por exemplo, em acetona.

Na presente descrição, cada grupo alquilo ou alquelino pode

*Wifama*

8

ser linear ou ramificado, a menos que se dêem indicações contrárias. Num grupo alquilo ou alquilenos substituído por hidróxi, o grupo hidróxi ligado ao azoto, faz-se vantajosamente sobre um átomo de carbono que não esteja directamente ligado ao azoto.

Nos compostos da fórmula I, preparados de acordo com a invenção, por halogéneo entende-se geralmente o flúor, o cloro, ou o bromo, de preferência o cloro ou o bromo, em particular o cloro.

Me significa preferencialmente Cu ou Ni.

Um grupo alquilo representado por  $R_1$ , contém, de preferência, 1 ou 2 átomos de carbono. Como grupo alquilo substituído,  $R_1$  representa, preferencialmente, alquilo em  $C_1-C_3$ , que contém vantajosamente um substituinte da série hidróxi,  $-SO_3H$ ,  $OSO_3H$  e  $-COOH$ , de maior preferência hidróxi.

Cada  $R_1$  significa, de preferência,  $R_{1a}$ , significando cada  $R_{1a}$  separadamente, hidrogénio, metilo, etilo, 2-hidroxietilo,  $-(CH_2)_pSO_3H$ ,  $-(CH_2)_pOSO_3H$  ou  $-(CH_2)_qCOOH$ , p representa 1 ou 2 e q representa 1, 2 ou 3.

Mais preferencialmente,  $R_1$  significa  $R_{1b}$ , significando cada  $R_{1b}$ , separadamente, hidrogénio, metilo, etilo ou 2-hidroxietilo. De maior preferência, cada  $R_1$  significa, separadamente, hidrogénio ou metilo.

Quando  $R_2$  e  $R_3$  representam um grupo alquilo, trata-se, de preferência, de um grupo alquilo em  $C_1-C_4$ , em particular de um grupo metilo ou etilo. Quando  $R_2$  e  $R_3$  representam uma cadeia alquilenos que pode ser interrompida por  $-O-$  ou por  $-NH-$ , os referidos símbolos  $R_2$  e  $R_3$  formam juntamente, com o átomo de azoto ao qual estão ligados, um ciclo pirrolidina, piperidina, morfolina ou piperazina.

*Handwritten signature*

$R_2$  e  $R_3$  significam, de preferência,  $R_{2a}$  e  $R_{3a}$ , significando cada  $R_{2a}$  e  $R_{3a}$ , separadamente, hidrogénio ou alquilo em  $C_1-C_4$ , ou então  $R_{2a}$  e  $R_{3a}$  formam juntamente com o átomo de azoto ao qual estão ligados, um ciclo pirrolidina, piperidina, morfolina ou piperazina.  $R_2$  e  $R_3$  significam ainda e preferencialmente  $R_{2b}$  e  $R_{3b}$ , significando cada  $R_{2b}$  e  $R_{3b}$ , separadamente, hidrogénio, metilo ou etilo.

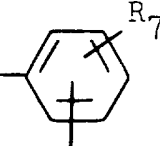
$R_4$  significa, de preferência,  $R_{4a}$ , significando  $R_{4a}$  hidrogénio, metilo, metoxi,  $-COOH$  ou  $-SO_3H$ . Ainda e preferencialmente,  $R_4$  significa  $R_{4b}$ , significando  $R_{4b}$  hidrogénio,  $-COOH$  ou  $-SO_3H$ .

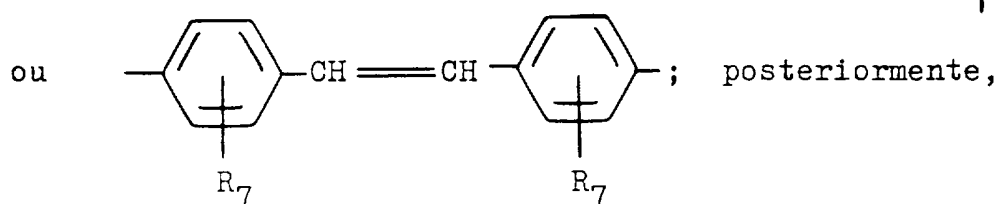
$R_5$  significa, de preferência  $-OH$ .

$R_6$  significa, de preferência,  $R_{6a}$ , significando  $R_{6a}$  metilo,  $-COOH$  ou  $-CONH_2$ .

$R_7$  significa, de preferência,  $R_{7a}$ , significando  $R_{7a}$  hidrogénio, cloro, metilo, metoxi,  $-COOH$  ou  $-SO_3H$ .

$R_8$  significa, de preferência,  $R_{8a}$ , representando  $R_{8a}$   $-OH$  ou  $-NH_2$ .

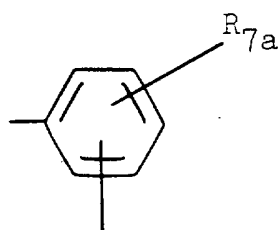
$W_1$  significa, de preferência,  $W_{1a}$ , significando  $W_{1a}$  



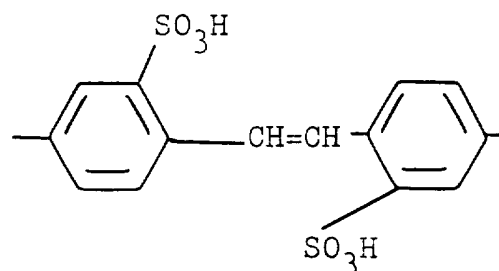
$W_1$  significa, de preferência,  $W_{1b}$ , significando  $W_{1b}$

*Wifama*

10



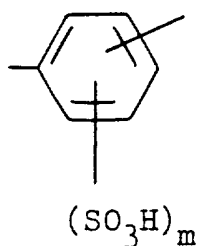
ou



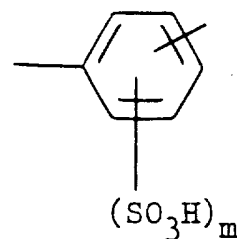
$Q_1$  significa, de preferência,  $Q_{1a}$ , significando  $Q_{1a}$  hidrogênio, metilo, etilo, fenilo,  $-\text{COR}_{8a}$ ,  $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  ou  $-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ ;  $Q_1$  representa ainda e preferencialmente  $Q_{1b}$ , significando  $Q_{1b}$  metilo ou etilo, em especial metilo.

$Q_2$  significa, de preferência,  $Q_{2a}$ , significando  $Q_{2a}$  hidrogênio,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COR}_{8a}$  ou  $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ; posteriormente,  $Q_2$  significa, de preferência,  $Q_{2b}$ , significando  $Q_{2b}$  hidrogênio ou  $-\text{CONH}_2$ .

$W_2$  significa, de preferência,  $W_{2a}$ , significando  $W_{2a}$  -alquilenos em  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -, -alquilenos em  $\text{C}_3\text{-C}_4$ -mono-substituído por hidroxila,



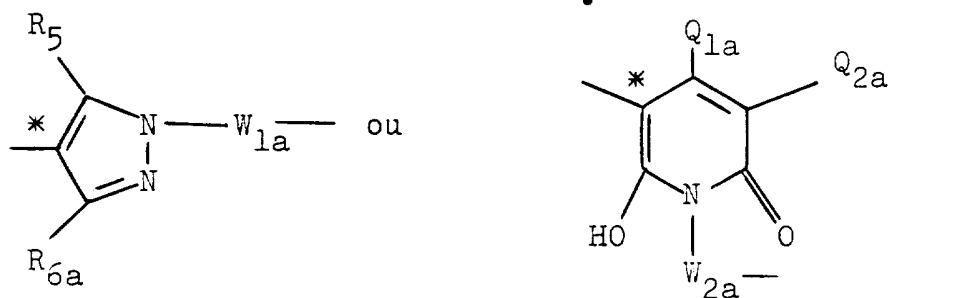
ou -alquilenos em  $\text{C}_1\text{-C}_2$



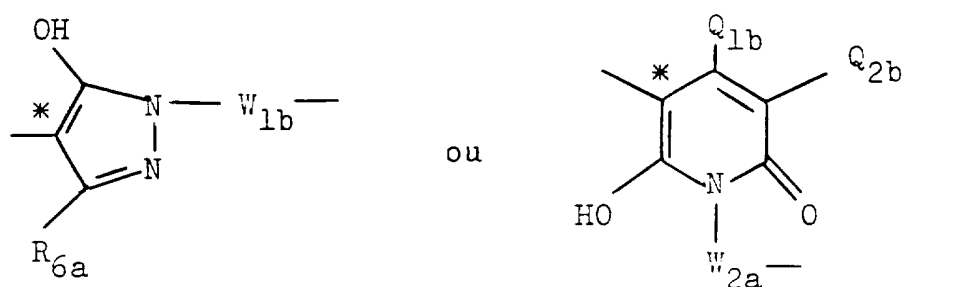
ou então  $W_{2a}$  forma, juntamente com  $-\text{NR}_1-$ , ao qual está ligado, -alquilo em  $\text{C}_2\text{-C}_3$  -N N-.

O radical  $K_k$  significa, de preferência,  $K_{ka}$ , significando  $K_{ka}$

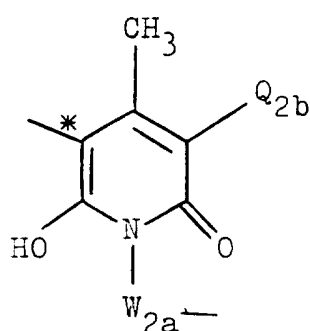
*Wifama*



de preferência,  $K_k$  significa posteriormente  $K_{kb}$ , significando  $K_{kb}$



de preferência e em particular,  $K_k$  significa  $K_{kc}$ , significando  $K_{kc}$

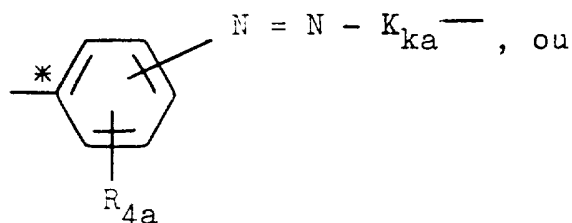
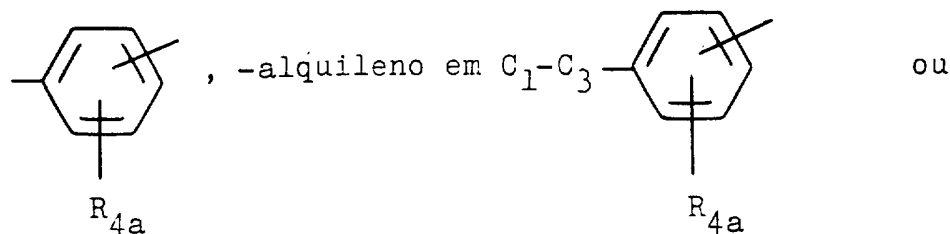


B significa, de preferência,  $B_a$ , significando  $B_a$  -alquilenos em  $C_2-C_3$ -, -alquilenos em  $C_3-C_4$ - mono-substituído por hidróxi, -alquilenos em  $C_2-C_3$ -C-alquilenos em  $C_2-C_3$ -;

*Wifan*

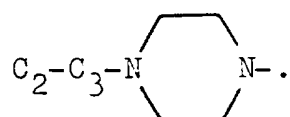
12

-alquilenos em  $C_2-C_3-NR_{1b}$  -alquilenos em  $C_2-C_3-$ ,



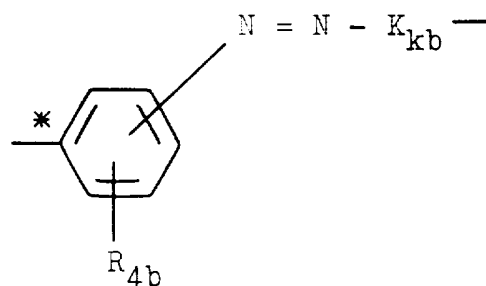
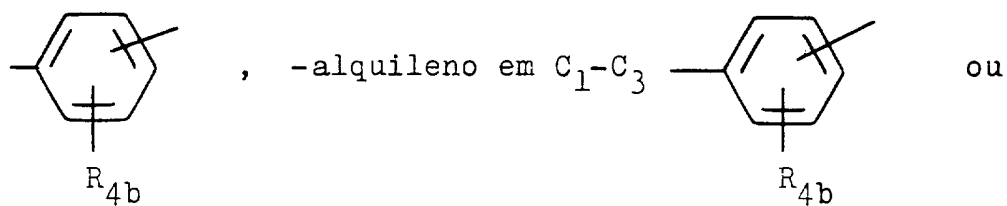
$B_a$  forma, juntamente com os dois grupos  $-NR_1$ , aos quais

está ligado,  $-N$    $N-$ , ou então  $B_a$  forma, juntamente com os dois grupos  $-NR_1$  aos quais está ligado, -alquilenos em

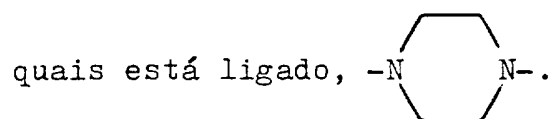


Posteriormente preferido, B significa  $B_b$ , significando  $B_b$ , -alquilenos em  $C_2-C_3-$ , -alquilenos em  $C_3-C_4-$  mono-substituído por hidróxi,

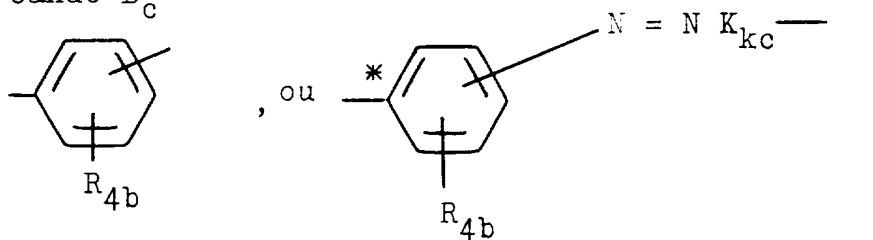
*Wifano*



ou B<sub>b</sub> forma, juntamente com os dois grupos -NR<sub>1</sub>-, aos



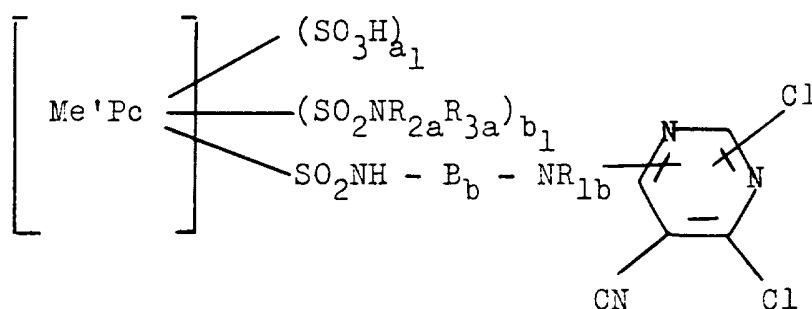
De preferência e em particular, B significa B<sub>c</sub>, significando B<sub>c</sub>



Compostos preferidos correspondem à fórmula Ia,

*Wifama*

14



(Ia)

e a misturas dos mesmos,  
em que

Me' significa Cu ou Ni;

$a_1$  significa 2 ou 3;

$b_1$  significa 0 ou 1; e

$a_1 + b_1$  significa 3, no máximo,

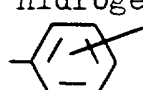
com a condição de que:

num composto de fórmula Ia, pelo menos um dos radicais  $\text{R}_{2a}$  e  $\text{R}_{3a}$ , tenha um significado diferente de hidrogénio, quando:

(1a)  $b > 0$ ;

(2a) Me' representa Cu;

(3a)  $\text{R}_{1b}$  significa hidrogénio; e

(4a)  $\text{E}_b$  significa 

e que as condições (1) a (4) ocorram simultaneamente.

São ainda preferidos os compostos de fórmula Ia, em que:

*Wifama*

- (1)  $B_b$  representa  $B_c$ ;
- (2)  $b_1$  representa 0;
- (3) outros compostos que figuram na alínea (2), em que  $B_b$  representa  $B_c$ .

A natureza do catião dos grupos sulfo e, eventualmente dos grupos carboxi, adicionalmente presentes em compostos de fórmula I, no caso em que os referidos compostos estejam presentes na forma de sal, não apresenta dificuldades, podendo tratar-se de qualquer dos catiões não cromóforos habituais na química dos corantes reactivos. No entanto, é condição necessária que os sais correspondentes estejam de acordo com os requisitos de hidrossolubilidade.

Como exemplos de catiões apropriados, entram em consideração os iões de metais alcalinos ou os iões de amónio não substituídos ou substituídos, como por exemplo o lítio, o sódio, o potássio, o amónio, o monometilamónio, o dimetilamónio, o trimetilamónio e o tetrametilamónio, o trietilamónio e o monoetanolamónio, o dietanolamónio, e o trietanolamónio.

Os catiões preferidos são os iões de metais alcalinos e amónio, de preferência, o sódio.

Num composto de fórmula I, os catiões dos grupos sulfo e eventualmente de grupos carboxi, podem ser geralmente idênticos ou diferentes, e constituir uma mistura dos catiões acima mencionados, ou seja, o composto pode estar presente como tal na forma de sais mistos.

O isolamento dos compostos de fórmula I pode fazer-se de uma maneira em si conhecida; por exemplo, os compostos podem separar-se a partir da mistura da reacção, por adição de sais de metais alcalinos, filtrar-se e secar-se a uma temperatura ligeiramente elevada, sob pressão reduzida.

*Wifama*

Dependendo das condições da reacção e do isolamento, obtém-se um composto de fórmula I, na forma de ácido livre ou, de preferência, na forma de sal ou de um sal misto, contendo neste caso, por exemplo, um ou vários dos catiões acima citados. Os sais e os sais mistos podem-se obter, deste modo, a partir do ácido livre, e vice-versa, de acordo com métodos habituais já conhecidos, ou então pode-se efectuar uma trans-salificação habitual.

Os compostos de partida da fórmula II são conhecidos ou podem ser obtidos por métodos já conhecidos, partindo de matérias de partida conhecidas.

Nos compostos de fórmula I, as suas misturas são corantes reactivos, apropriados para a tintura ou a estampagem de substratos orgânicos contendo grupos hidroxil ou azoto. Como substratos preferidos, podem indicar-se o couro e as matérias constituídas por, ou contendo poliamidas naturais ou sintéticas, em especial celulose, tal como o algodão, a viscose. Como material particularmente preferido, entra em consideração um material têxtil constituído por algodão ou contendo algodão.

Os compostos de fórmula I podem ser aplicados em banhos de tintura ou em pastas de estampagem, de acordo com qualquer dos processos de tintura ou de estampagem habitualmente adoptadas para corantes reactivos. De preferência efectua-se o tingimento de acordo com o processo por esgotamento, a temperaturas compreendidas entre 30° e 80°C.

Os compostos da invenção podem ser empregues como corante individual ou, graças à sua boa capacidade de combinação, também como elemento de corantes, juntamente com outros corantes reactivos, da mesma classe e com propriedades de tintagem comparáveis, tais como, por exemplo, solidez geral, poder de esgotamento, etc.

*Wifama*

— As tinturas combinadas assim obtidas, apresentam a mesma boa solidez que as tinturas feitas com um corante individual.

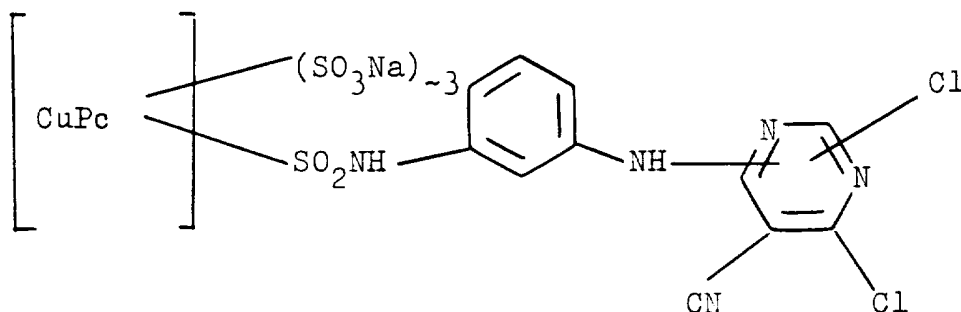
Com os compostos de fórmula I obtêm-se bons valores de esgotamento e de fixação. A parte de corante não fixada pode eliminar-se facilmente por lavagem. Os tingidos e estampados obtidos caracterizam-se por uma boa solidez à luz. Apresentam também boas propriedades de solidez ao molhado, por exemplo, solidez na lavagem, à água, à água do mar e à transpiração, assim como uma boa resistência às influências oxidantes, às águas cloradas, ao branqueamento com hipoclorito, ao branqueamento com peróxido e aos detergentes contendo perborato.

Os Exemplos seguintes têm por objectivo ilustrar a invenção. Nos referidos Exemplos, as partes entendem-se como partes em peso ou em volume e as percentagens são em peso ou em volume; as temperaturas são indicadas em graus Celsius.

#### Exemplo 1

Dissolvem-se, em 200 partes de água, a um pH de 6,5 a 7,0, 25,7 partes (0,025 moles) da base de corante, produzida de acordo com métodos em si conhecidos por sulfocloração de ftalocianina de cobre com a subsequente reacção com 1,3-diaminobenzene, contendo a referida base de corante, por molécula em média entre 2,5 e 3 grupos ácido sulfónico e um grupo sulfamida. Juntam-se seguidamente 150 partes de gelo e verte-se logo, de uma vez, a 0° a 5°, uma solução de acetona de 6,3 partes de 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina (num excesso de 20 %). O pH da mistura da reacção baixa espontaneamente e mantém-se entre 7 e 7,5 pela adição contínua de uma solução a 20 % de carbonato de sódio. Sobe-se simultaneamente a temperatura da reacção para um valor final de 25°. Ao fim de 3 a

4 horas, a reacção está terminada. Adicionam-se 45 partes de cloreto de sódio e filtra-se o resíduo do corante por sucção e seca-se a 35°. O corante assim obtido corresponde à fórmula



O corante tinge um material celulósico, em especial algodão, em matizes turquezas brilhante. As tinturas caracterizam-se por uma boa solidez à luz e perfeita solidez ao molhado.

### Exemplo 2

Utiliza-se uma quantidade equivalente, ou seja 25,5 partes (= 0,025 moles) da base do corante de ftalocianina de níquel em vez dos 25,7 partes da fase do corante de ftalocianina de cobre, utilizada no Exemplo 1, obtendo-se o corante  $\text{[NiPc]}$  semelhante ao corante do Exemplo 1, o qual tinge o algodão em matizes verde azuladas, com boa solidez.

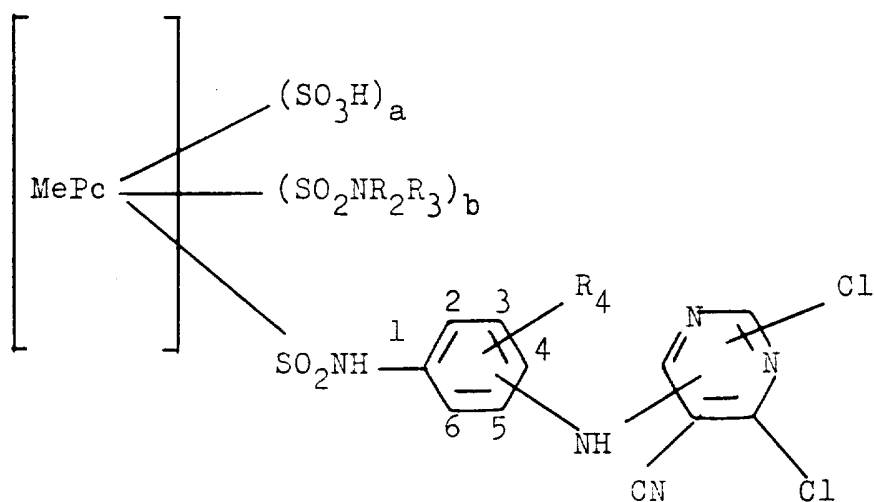
### Exemplos 3 a 23

Procedendo de forma análoga à descrita nos Exemplos 1 e 2, podem-se produzir compostos posteriores da fórmula I, a partir dos compostos de partida correspondentes. Os referidos

*Wifama*

19

— corantes correspondem, em forma de ácido livre, à fórmula (A)



(A)

cujas variáveis estão indicadas na Tabela I, a seguir. Os valores representados por  $a$  e  $b$  são valores médios.

Na coluna encabeçada por I, indica-se a matriz correspondente, obtida sobre algodão.

bt = turquesa brilhante; bg = verde azulado.

Estes tingimentos efectuados sobre algodão apresentam boa solidez

*Wifama*

20

Tabela 1 / Compostos de fórmula (A)

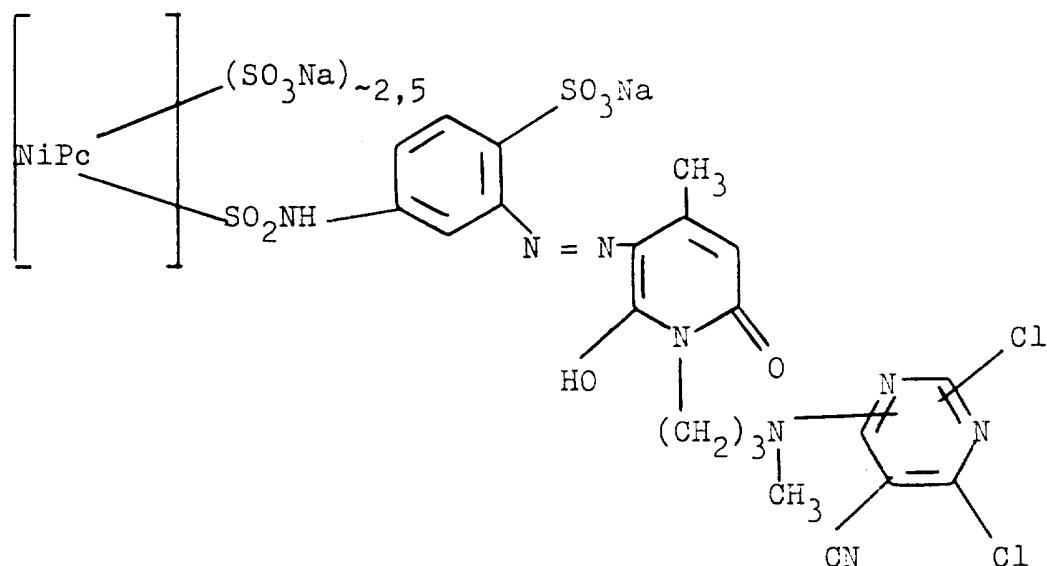
| Ex.Nº | Me | a   | b | R <sub>2</sub>                | R <sub>3</sub>                | R <sub>4</sub><br>(Posição) | Posição<br>-NH- | I  |
|-------|----|-----|---|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------|----|
| 3     | Cu | 2,5 | 0 | -                             | -                             | H                           | 3               | bt |
| 4     | Cu | 2   | 1 | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | H                           | 3               | bt |
| 5     | Cu | 2   | 1 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                           | 3               | bt |
| 6     | Cu | 3   | 0 | -                             | -                             | 4-SO <sub>3</sub> H         | 3               | bt |
| 7     | Cu | 2   | 1 | H                             | H                             | do.                         | 3               | bt |
| 8     | Cu | 2   | 1 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                             | do.                         | 3               | bt |
| 9     | Cu | 2   | 1 | H                             | H                             | 2-COOH                      | 4               | bt |
| 10    | Cu | 2   | 1 | CH <sub>3</sub>               | H                             | do.                         | 4               | bt |
| 11    | Cu | 3   | 0 | -                             | -                             | H                           | 4               | bt |
| 12    | Cu | 2   | 1 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                           | 4               | bt |
| 13    | Ni | 2,5 | 0 | -                             | -                             | H                           | 3               | bg |
| 14    | Ni | 3   | 0 | -                             | -                             | H                           | 4               | bg |
| 15    | Ni | 2   | 1 | H                             | H                             | H                           | 3               | bg |
| 16    | Ni | 2   | 1 | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | H                           | 3               | bg |
| 17    | Ni | 2   | 1 | H                             | H                             | H                           | 4               | bg |
| 18    | Ni | 2   | 1 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                           | 4               | bg |
| 19    | Ni | 3   | 0 | -                             | -                             | 4-SO <sub>3</sub> H         | 3               | bg |
| 20    | Ni | 2   | 1 | H                             | H                             | do.                         | 3               | bg |
| 21    | Ni | 2   | 1 | H                             | H                             | 2-COOH                      | 4               | bg |
| 22    | Ni | 2   | 1 | H                             | H                             | 3-SO <sub>3</sub> H         | 4               | bg |
| 23    | Ni | 2   | 1 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                             | do.                         | 4               | bg |

*Wifama*

21

Exemplo 24

Agitam-se, em 150 partes de água, 1,8 partes de nitrito de sódio com 25,5 partes da base do corante produzida de acordo com métodos conhecidos, por sulfocloração de ftalocianina de níquel e subsequente reacção com ácido 1,3-diaminobenzeno-4-sulfónico, contendo, por molécula, aproximadamente 2,5 grupos ácido sulfónico e 1 grupo sulfamida. Arrefece-se a solução a 0°-2° e junta-se, gota a gota, a 100 partes de gelo/água e 12 partes de ácido clorídrico a 30 %. A suspensão de sal diazótico obtida verte-se lentamente, sob uma temperatura constante de 0° a 5°, numa solução que consta de 300 partes de gelo/água e 5,9 partes de 1-(3-metilaminopropilo)-6-hidroxi-4-metilpiridona-(2). Durante a reacção de copulação, mantém-se o pH entre 9 e 9,5, por adição de uma solução a 20 % de hidróxido de sódio. Faz-se reagir a solução verde resultante, com 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina, procedendo de acordo com as indicações do Exemplo 1. Obtém-se assim o corante de fórmula

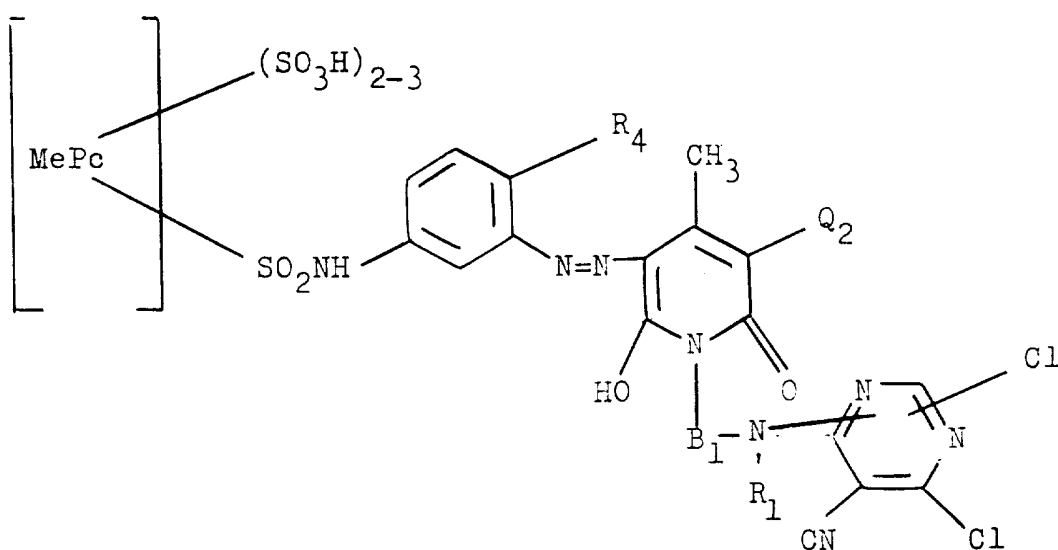


*Wifama*

- cujo isolamento se faz de forma semelhante à descrita. O corante tinge materiais de celulose, em especial o algodão, em matizes verde brilhante. As tinturas obtidas caracterizam-se por excelentes propriedades de solidez, tais como uma elevada solidez à luz e perfeita solidez ao molhado.

### Exemplos 25 a 63

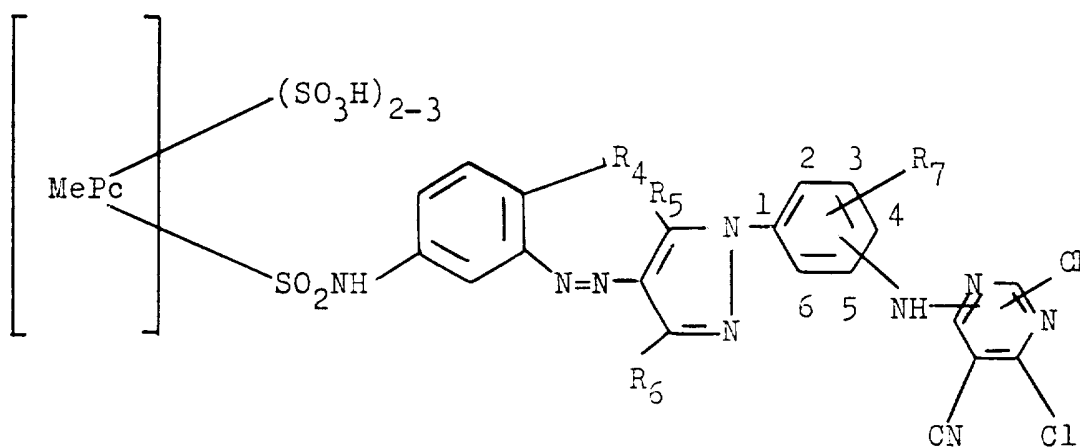
Procedendo analogamente ao método descrito no Exemplo 24, podem-se produzir posteriores corantes de ftalocianina. Os referidos corantes, em forma de ácido livre, correspondem às fórmulas



(B)

*Wifama*

23

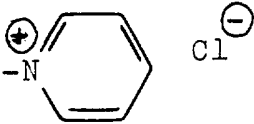
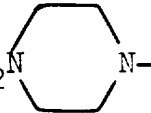


(c)

as variáveis estão indicadas nas Tabelas 2 e 3, a seguir.

Aplicados sobre algodão, os corantes dos Exemplos 25 a 63 proporcionam tinturas em matiz verde com altos valores de fixação; no caso da ftalocianina de níquel, as referidas tinturas são, adicionalmente, brilhantes. As tinturas obtidas apresentam valiosas propriedades de solidez, tais como boa solidez à luz e ao molhado.

Tabela 2/compostos de fórmula (B)

| Ex.Nº. | Me | R <sub>4</sub>    | Q <sub>2</sub>                                                                     | -B <sub>1</sub> -NR <sub>1</sub> -                                                                |
|--------|----|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 25     | Cu | H                 | H                                                                                  | $-(CH_2)_3N-$<br> <br>CH <sub>3</sub>                                                             |
| 26     | Cu | SO <sub>3</sub> H | H                                                                                  | do.                                                                                               |
| 27     | Cu | do.               | -CONH <sub>2</sub>                                                                 | do.                                                                                               |
| 28     | Cu | H                 | CN                                                                                 | do.                                                                                               |
| 29     | Ni | H                 | H                                                                                  | do.                                                                                               |
| 30     | Ni | H                 |  | do.                                                                                               |
| 31     | Ni | H                 | -CONH <sub>2</sub>                                                                 | do.                                                                                               |
| 32     | Ni | SO <sub>3</sub> H | do.                                                                                | do.                                                                                               |
| 33     | Ni | H                 | CN                                                                                 | do.                                                                                               |
| 34     | Ni | SO <sub>3</sub> H | -CONH <sub>2</sub>                                                                 | $-(CH_2)_2NH-$                                                                                    |
| 35     | Ni | do.               | H                                                                                  | do.                                                                                               |
| 36     | Cu | do.               | H                                                                                  | do.                                                                                               |
| 37     | Ni | H                 | H                                                                                  | do.                                                                                               |
| 38     | Cu | H                 | H                                                                                  | do.                                                                                               |
| 39     | Ni | H                 | H                                                                                  | $-(CH_2)_2$  |
| 40     | Ni | SO <sub>3</sub> H | H                                                                                  | do.                                                                                               |
| 41     | Ni | do.               | -CONH <sub>2</sub>                                                                 | do.                                                                                               |

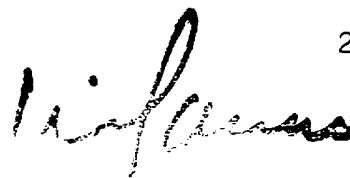


Tabela 2/compostos de fórmula (B) - continuação.

| Ex. Nº. | Me | R <sub>4</sub>    | Q <sub>2</sub> | -B <sub>1</sub> -NR <sub>1</sub> -                                       |
|---------|----|-------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 42      | Ni | do.               | do.            | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH-                                     |
| 43      | Cu | H                 | do.            | do.                                                                      |
| 44      | Ni | SO <sub>3</sub> H | H              | do.                                                                      |
| 45      | Ni | do.               | H              | -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-<br> <br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |

Tabela 3/compostos de fórmula (C)

| Ex. Nº. | Me | R <sub>4</sub>    | R <sub>5</sub>  | R <sub>6</sub>  | R <sub>7</sub><br>(Posi-<br>ção) | posi-<br>ção<br>-NH- |
|---------|----|-------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|----------------------|
| 46      | Cu | SO <sub>3</sub> H | OH              | CH <sub>3</sub> | H                                | 3                    |
| 47      | Cu | H                 | OH              | do.             | 2-SO <sub>3</sub> H              | 5                    |
| 48      | Cu | SO <sub>3</sub> H | OH              | do.             | do.                              | 5                    |
| 49      | Cu | do.               | OH              | -COOH           | H                                | 3                    |
| 50      | Cu | do.               | NH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | H                                | 3                    |
| 51      | Ni | do.               | OH              | do.             | H                                | 3                    |
| 52      | Ni | H                 | OH              | do.             | 2-SO <sub>3</sub> H              | 5                    |
| 53      | Ni | SO <sub>3</sub> H | OH              | do.             | do.                              | 5                    |
| 54      | Ni | do.               | OH              | -COOH           | H                                | 4                    |

*Wifanna*

26

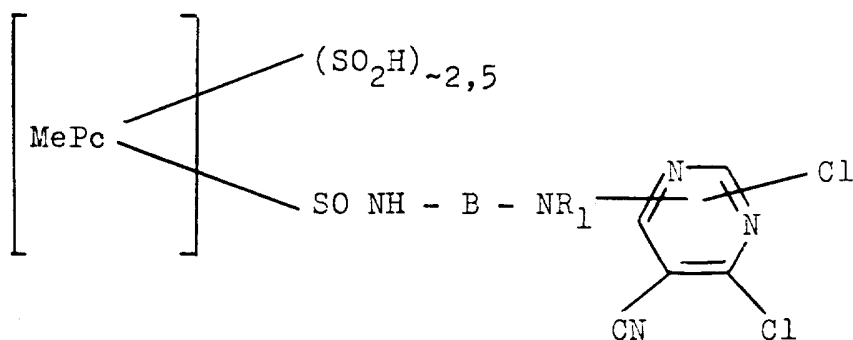
- Tabela 3/compostos de fórmula (C) - continuação -.

| Ex.Nº. | Me | R <sub>4</sub> | R <sub>5</sub>  | R <sub>6</sub>  | R <sub>7</sub><br>(Posi-<br>ção | posi-<br>ção<br>-NH- |
|--------|----|----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|----------------------|
| 55     | Ni | do.            | NH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | H                               | 3                    |
| 56     | Ni | do.            | do.             | do.             | 2-SO <sub>3</sub> H             | 5                    |
| 57     | Ni | do.            | do.             | do.             | H                               | 4                    |
| 58     | Ni | do.            | OH              | -COOH           | H                               | 3                    |
| 59     | Ni | do.            | OH              | CH <sub>3</sub> | 2-SO <sub>3</sub> H             | 4                    |
| 60     | Ni | do.            | OH              | do.             | H                               | 4                    |
| 61     | Ni | H              | OH              | -COOH           | H                               | 3                    |
| 62     | Cu | H              | OH              | CH <sub>3</sub> | H                               | 4                    |
| 63     | Ni | H              | OH              | do.             | H                               | 3                    |

Exemplos 64 a 71

Em analogia com o método descrito nos Exemplos 1 e 2, podem-se produzir posteriores compostos de ftalocianina, de fórmula I, partindo dos compostos de partida correspondentes. Em forma de ácido livre, os referidos corantes correspondem à fórmula (D)

*W. J. J. J.*

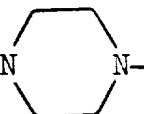


as variáveis estão indicadas na Tabela 4, a seguir. Na coluna I indica-se a matiz obtida com o corante, sobre algodão;

bt = turquesa brilhante      bg = verde azulado

As tinturas obtidas apresentam boa solidez.

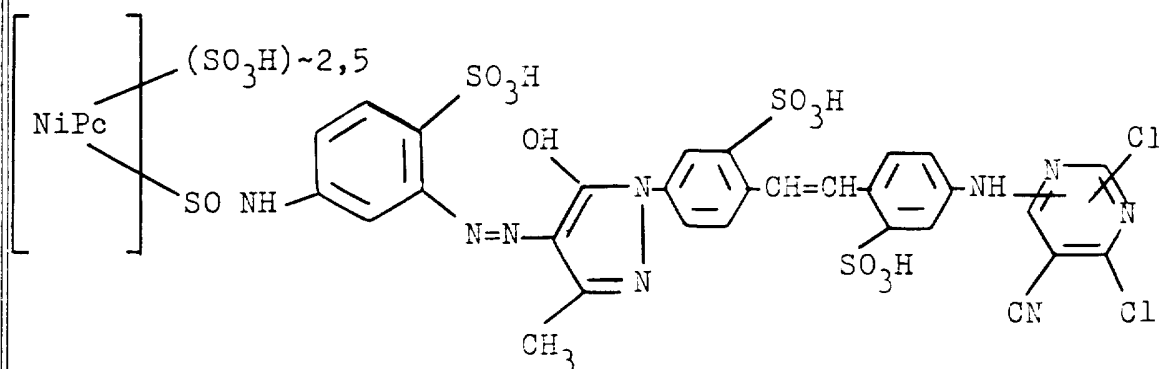
Tabela 4/compostos de fórmula (D)

| Ex.Nº. | Me | - B - NR <sub>1</sub> -                                                                                                    | I  |
|--------|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 64     | Cu | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH-                                                                                       | bt |
| 65     | Ni | do.                                                                                                                        | bg |
| 66     | Cu | -CH <sub>2</sub> CHNH-                                                                                                     | bt |
| 67     | Ni | CH <sub>3</sub><br>do.                                                                                                     | bg |
| 68     | Cu | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N-<br>CH <sub>3</sub>                                                                     | bt |
| 69     | Ni | do.                                                                                                                        | bg |
| 70     | Cu | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-<br> | bt |
| 71     | Ni | do.                                                                                                                        | bg |

*Wifama*

Exemplo 72

Procedendo analogamente ao método descrito no Exemplo 24, e partindo dos correspondentes compostos de partida, pode-se produzir e isolar o corante que, em forma de ácido livre, tem a fórmula



Aplicado sobre algodão, o corante proporciona tinturas verde brilhante, que apresentam boa solidez à luz e ao molhado.

Procedendo de acordo com os métodos acima descritos, obtêm-se os corantes dos Exemplos 1 a 72, na forma de sais de sódio. Os referidos corantes podem-se produzir na forma de ácidos livres ou noutras formas de sal, ou também em forma de sais mistos, dependendo das condições da reacção e do isolamento escolhido, ou também por processos posteriores, em si conhecidos; no caso da forma de sais mistos, estes conterão, por exemplo, um ou vários dos catiões referidos na presente descrição.

A seguir, ilustram-se as possibilidades de aplicação dos corantes descritos.

#### Exemplo de Aplicação A

Introduzem-se 10 partes de um tecido de algodão (branqueado) num banho tintóreo, a  $40^{\circ}$ , que contém 0,3 partes do corante do Exemplo 1 ou 24, em 300 partes de água desmineralizada e 15 partes de sal de Glanber (calcinado). Ao fim de 30 minutos a  $40^{\circ}$ , junta-se em porções, a intervalos de 10 minutos, 6 partes, ao todo, de carbonato de sódio (calcinado), ou seja, porções de 0,2; 0,6; 1,2 e, finalmente, 4 partes, mantendo a temperatura a  $40^{\circ}$ . Continua-se o tingimento, a  $40^{\circ}$ , durante uma hora. Em seguida, enxagua-se o material tingido, com água fria corrente, durante 3 minutos e logo a seguir, em água corrente muito quente, durante outros 3 minutos. O material tingido lava-se seguidamente em ebulição, durante 15 minutos, em 500 partes de água desmineralizada, na presença de 0,25 partes de um agente tensio-activo anionicamente activo, que se pode adquirir no comércio. Depois de enxaguar novamente em água corrente muito quente (durante 3 minutos), procede-se à centrifugação e à secagem do material tingido, num armário secador, a uma temperatura de, aproximadamente,  $70^{\circ}$ . Obtém-se assim um algodão tingido com um matiz turquesa brilhante (respectivamente, verde brilhante) que apresenta boas propriedades de solidez, em especial, boa solidez à luz e ao molhado e estabilidade às influências oxidantes.

#### Exemplo de Aplicação B

Introduzem-se 10 partes de um material de algodão (branqueado) num banho de tintura que contém 10 partes de sal de glanber (calcinado), em 300 partes de água desmineralizada. Leva-se o banho a  $40^{\circ}$ , em intervalos de 10 minutos, e junta-se 0,5 partes de corante do Exemplo 1 ou 24. Ao fim de outros 30



— minutos a 40°, juntam-se 3 partes de carbonato de sódio (calcinado) e mantém-se a tintura a 40°, durante outros 45 minutos.

Enxagua-se o material tingido com água corrente fria e logo a seguir com água corrente muito quente, depois do qual se lava em ebulição, procedendo analogamente ao descrito no Exemplo de aplicação A. Depois de enxaguado e seco, obtém-se uma tintura sobre o algodão com uma matiz turquesa brilhante (respectivamente verde brilhante) que possui as propriedades de solidez indicadas no Exemplo de Aplicação A.

#### Exemplo de Aplicação C

Segundo uma modificação do Exemplo de aplicação A, utiliza-se 0,3 partes do corante do Exemplo 24 e, em vez da adição em porções, de um total de 6 partes de carbonato, juntam-se aqui, numa porção, apenas 2 partes de carbonato de sódio (calcinado); a temperatura inicial de 40° eleva-se para 60°, e continua-se a tintagem a 60°, durante uma hora. Para o restante, procede-se de forma análoga à indicada no Exemplo de Aplicação A. Obtém-se assim, um algodão tingido com um matiz verde brilhante, que se caracteriza por uma substantividade e por uma solidez à luz particularmente elevada.

#### Exemplo de Aplicação D

— Dissolvem-se 2,5 partes do corante do Exemplo 6 em 2000 partes de água. No banho de tintura, introduzem-se 100 partes de tecido de algodão, sobe-se a temperatura do banho a 80°, por intervalos de 10 minutos, juntando-se logo ao banho tintóreo 100 partes de sal de Glanber (calcinado) e, ao fim de 30 mi-



— nutos, juntam-se-lhe 20 partes de carbonato de sódio (calcinado). Continua-se a tintagem a  $80^{\circ}$ , durante uma hora. Seguidamente recolhe-se o material tingido do banho de tintura, enxagua-se, primeiro com água corrente fria e logo a seguir com água corrente muito quente, a seguir ao qual se lava em ebulição, procedendo de forma análoga à descrita no Exemplo de Aplicação A. Depois de enxaguado e seco, obtém-se uma tintura com um matiz turquesa brilhante, com boas propriedades de solidez.

Procedendo de forma análoga à descrita nos Exemplos de Aplicação A a D, pode-se também utilizar para a tintagem, os corantes que figuram nos outros Exemplos ou misturas dos referidos corantes. As tinturas obtidas possuem boas propriedades de solidez.

#### Exemplo de Aplicação E

Aplica-se de acordo com os processos de estampagem habituais, uma pasta de estampagem que contém os seguintes ingredientes:

40 partes do corante do Exemplo 1 ou 24  
100 partes de ureia  
350 partes de água  
500 partes de um espessante a 4 %, de um alginato de sódio  
10 partes de bicarbonato de sódio  
1000 partes

O material estampado sujeita-se a vaporização a  $102^{\circ}$  -  $104^{\circ}$ , por intervalos de 4 a 8 minutos e logo de seguida, enxagua-se em frio e em quente. O material de algodão fixado, lava-se — seguidamente em ebulição (em analogia com o Exemplo de Apli-

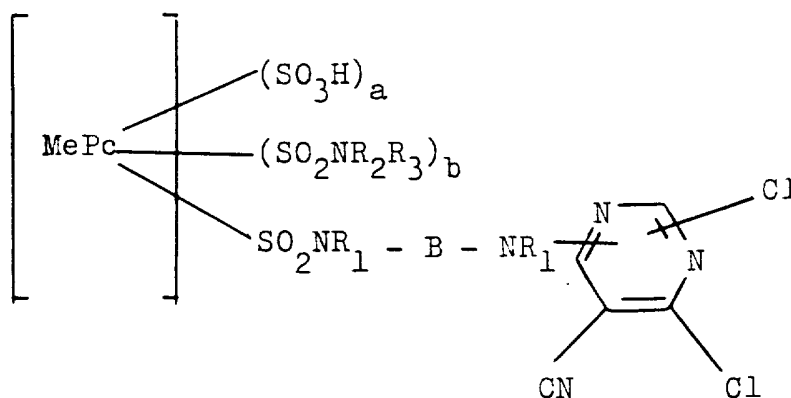
*Wifama*

cação A) e seca-se. O estampado turquesa brilhante (respectivamente verde brilhante) obtido, apresenta boa solidez geral.

Em analogia com o Exemplo de Aplicação E, podem-se também utilizar os corantes dos restantes Exemplos ou misturas dos corantes dos Exemplos 1 a 72, para a estampagem de algodão. Em todos os casos, obtêm-se estampados com boas propriedades de solidez.

## REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a produção de corantes de ftalocianina reactivos com as fibras de fórmula (I),



(I)

*Wifama*

e de seus sais,

na qual

Pc significa o radical ftalocianina;

Me significa Cu, Ni, Co, Fe ou Al;

a significa 1, 2 ou 3;

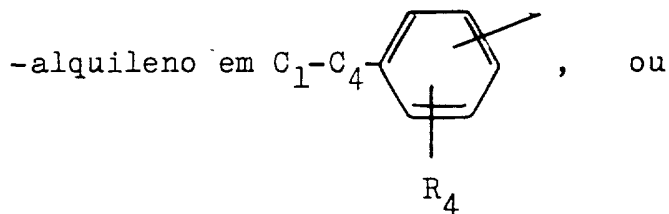
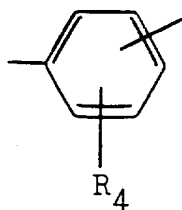
b significa 0, 1 ou 2; e

a + b é, no máximo, igual a 3;

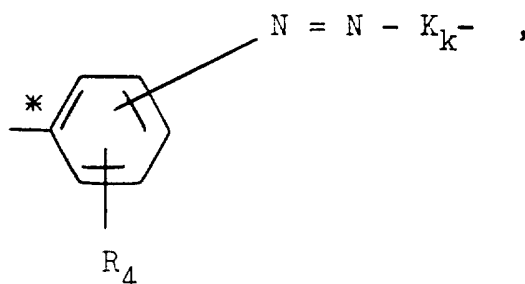
os radicais  $R_1$  significam, independentemente, hidrogénio, alquilo em  $C_1-C_4$  insubstituído ou alquilo em  $C_1-C_4$  substituído por um substituinte escolhido entre hidroxí, halogénio,  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  ou  $-COOH$ ;

$R_2$  e  $R_3$  significam, independentemente, hidrogénio ou alquilo em  $C_1-C_6$ , ou em conjunto formam uma cadeia de alquilenos em  $C_4-C_5$ , que pode ser interrompida por um  $-O-$  ou um  $-NH-$ ;

B significa -alquilenos em  $C_2-C_6$ ; -alquilenos em  $C_3-C_6$  -monosubstituído por hidroxí; uma cadeia de -alquilenos em  $C_2-C_6$  interrompida por  $-O-$  ou por  $-NR_1-$ ;

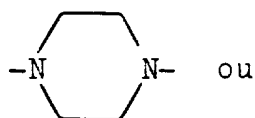


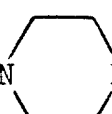
*W. J. J. J.*



estando o átomo de carbono marcado com um asterisco \*) ligado ao agrupamento  $-\text{SO}_2\text{NR}_1$ ; ou

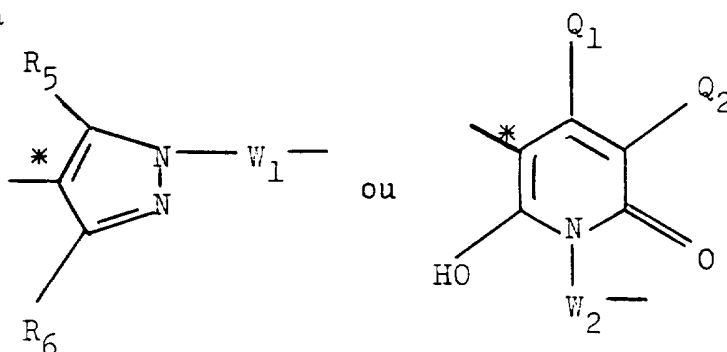
B forma, juntamente com os dois grupos  $-\text{NR}_1$ , aos quais está ligado



B forma, juntamente com os dois grupos  $-\text{NR}_1$ , aos quais está ligado, -alquilo em  $\text{C}_2-\text{C}_4-\text{N}$   -;

$\text{R}_4$  significa hidrogénio, halogénio, hidroxí, alquilo em  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , alcoxi em  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,  $-\text{COOH}$  ou  $-\text{SO}_3\text{H}$ ;

$\text{K}_k$  representa



$\text{R}_5$  significa  $-\text{OH}$  ou  $-\text{NH}_2$ ;

$\text{R}_6$  significa alquilo em  $\text{C}_1-\text{C}_4$  ou  $-\text{COR}_8$ ;

*Wifama*

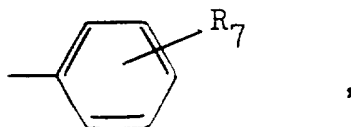
$R_8$  significa  $-OH$ ,  $-O$ -alquilo em  $C_1-C_4$  ou  $-NH_2$ ;

$W_1$  significa um membro de uma ponte bivalente;

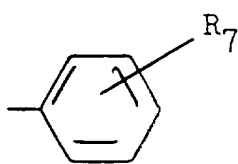
$Q_1$  significa hidrogénio, alquilo em  $C_1-C_4$ , cicloalquilo em  $C_5-C_6$ , fenilo ou fenil-(alquilo em  $C_1-C_4$ ), podendo cada radical fenilo ser insubstituído ou ser substituído por 1 a 3 substituintes da série alquilo em  $C_1-C_4$ , alcoxi em  $C_1-C_4$ , halogéneo,  $-COOH$  e  $-SO_3H$ ;

$-COR_8$ ,  $-alquilo$  em  $C_1-C_4-SO_3H$ ,  $-alquilo$  em  $C_1-C_4 - OSO_3H$  ou  $-alquilo$  em  $C_1-C_4 - COR_8$ ;

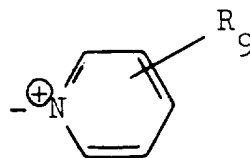
$Q_2$  significa hidrogénio,  $-CN$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COR_8$ , alquilo em  $C_1-C_4$ , um grupo alquilo em  $C_1-C_4$  monossubstituído por  $-OH$ , por halogéneo, por  $-CN$ , por alcoxi em  $C_1-C_4$ , por



por  $-SO_3H$ , por  $-OSO_3H$  ou por  $-NH_2$ ; significa  $-SO_2HH_2$



ou



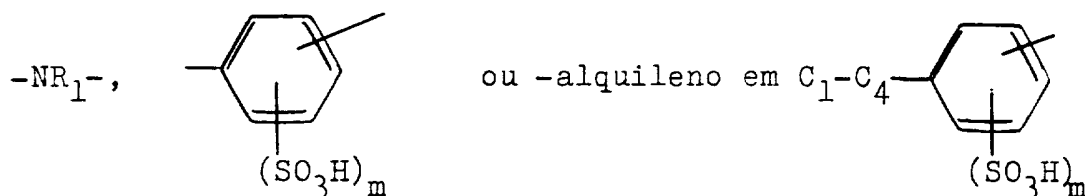
$An^{\ominus}$  em que

$R_7$  significa hidrogénio, halogéneo, alquilo em  $C_1-C_4$ , alcoxi em  $C_1-C_4$ ,  $-COOH$  ou  $-SO_3H$ ;

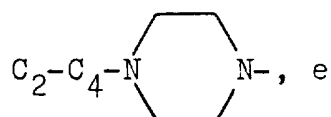
$R_9$  significa hidrogénio, alquilo em  $C_1-C_4$  ou hidroxialquilo em  $C_2-C_4$ , e

$An^{\ominus}$  significa um anião não cromóforo; e

- $W_2$  significa - alquilenos em  $C_2-C_6$ , -alquilenos em  $C_3-C_6$  monossustituído por hidróxi, uma cadeia de -alquilenos em  $C_2-C_6$  interrompida por -O- ou por  $-NR_1$ ,



- $W_2$  forma, juntamente com  $-NR_1-$  ao qual está ligado, -alquilenos em

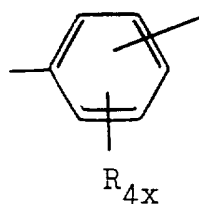


- $m$  significa 0 ou 1;

indicando, no radical  $K_k$ , o átomo de carbono marcado por asterisco \*) o sítio do acoplamento;

com a condição de que no composto de fórmula I, pelo menos um dos radicais  $R_2$  e  $R_3$  tem uma significação diferente de hidrogénio, quando

- (1)  $b > 0$ ,
- (2) Me representa Cu,
- (3) ambos os símbolos  $R_1$  significam hidrogénio e

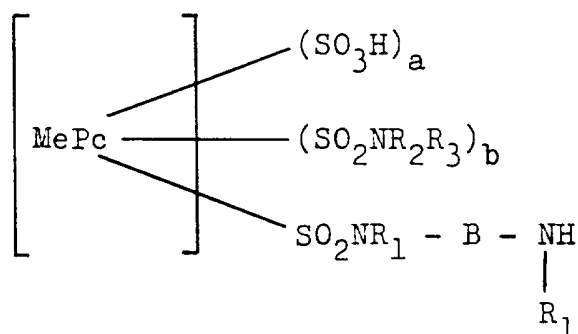
- (4) B representa , em que

*Wifama*

37

$R_{4x}$  tem o significado de hidrogénio, de alquilo em  $C_1-C_4$  ou de alcoxi em  $C_1-C_4$ ,

e as condições (1) a (4) ocorrem simultaneamente; assim como as misturas dos compostos de fórmula (I), caracterizado pelo facto de se fazer reagir um composto de fórmula (II)



(II)

na qual os símbolos individuais têm as definições acima indicadas, ou uma mistura de compostos da fórmula (II), com 5-ciano-2,4,6-tricloro-pirimidina.

2ª. - Processo para o tingimento ou a estampagem de substratos orgânicos contendo grupos hidroxí ou azoto, caracterizado pelo facto de respectivamente ser realizado com banhos de tingimento ou com pastas de estampagem contendo um composto de fórmula (I) de acordo com a reivindicação 1, ou uma mistura dos citados compostos numa quantidade de preferência

- a) compreendida entre cerca de 1 parte em peso de corantes para cerca de 600 a 1000 partes em peso de água, com os aditivos usuais no caso dos banhos de tingimento;
- b) igual a cerca de 1 parte em peso de corantes para 24 par-

*Américo da Silva Carvalho*

38

tes em peso dos componentes usuais, no caso das pastas de estampagem.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o material a ser tingido ou estampado ser constituído por algodão ou conter algodão.

Lisboa, 21 de Setembro de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

*Américo da Silva Carvalho*

**Américo da Silva Carvalho**  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
R. Castilho, 201-3. E.-1000 LISBOA  
Telefs. 65 13 39 - 65 46 13