



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

(11) PI 0509627-8 B1

(22) Data do Depósito: 01/04/2005

(45) Data de Concessão: 29/11/2016



(54) Título: MISTURA DE CORANTES, PROCESSO DE TINGIMENTO TRICROMÁTICO OU BICROMÁTICO PARA TINGIMENTO OU IMPRESSÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS CONTENDO GRUPOS HIDRÓXI OU CONTENDO NITROGÊNIO, E SUBSTRATOS TINGIDOS OU IMPRESSOS A PARTIR DA REFERIDA MISTURA E DO REFERIDO PROCESSO

(51) Int.Cl.: C09B 7/00; D06P 1/38; D06P 3/02; D06P 3/66

(30) Prioridade Unionista: 06/04/2004 EP 04008292.7

(73) Titular(es): ARCHROMA IP GMBH

(72) Inventor(es): RAINER NUSSER; MARKUS GISLER

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MISTURA DE CORANTES, PROCESSO DE TINGIMENTO TRICROMÁTICO OU BICROMÁTICO PARA TINGIMENTO OU IMPRESSÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS CONTENDO GRUPOS HIDRÓXI OU CONTENDO NITROGÊNIO, E SUBSTRATOS TINGIDOS OU IMPRESSOS A PARTIR DA REFERIDA MISTURA E DO REFERIDO PROCESSO"**.

A presente invenção refere-se a um processo para tingimento ou impressão bicromático e/ou tricromático de substratos orgânicos contendo grupos hidróxi ou contendo nitrogênio com misturas de pigmentos e também a tais misturas de pigmentos e a substratos orgânicos contendo grupos hidróxi ou contendo nitrogênio, tingidos ou impressos com as mesmas.

Tricromático descreve a misturação de cores aditivas de pigmentos amarelo ou laranja, vermelho e azul com os quais é possível obter qualquer tonalidade desejada no espectro visível selecionando-se as proporções de quantidade para os pigmentos. No entanto, é possível obter algumas tonalidades misturando-se apenas dois corantes selecionados de um pigmento amarelo ou laranja, vermelho e azul adequados que nesta invenção é chamado de tingimento bicromático.

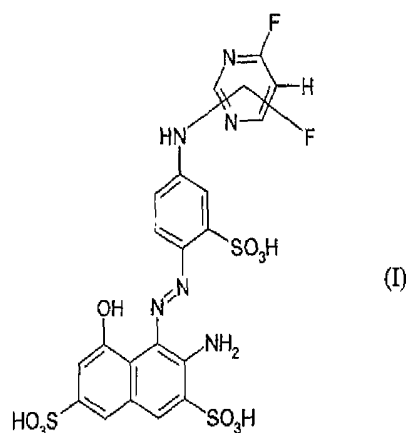
O tingimento tricromático e bicromático é bastante conhecido na literatura para várias classes de pigmentos, por exemplo através das publicações EP 83299, DE 2623178, EP 226982 e EP808940.

O desempenho tricromático ou bicromático ótimo de qualquer mistura de pigmentos amarelo (ou laranja), vermelho e azul é crucialmente dependente das características de afinidade neutra e migração. Pigmentos com características idênticas ou muito parecidas no que diz respeito à afinidade neutra e migração são altamente compatíveis com desempenho tricromático ou bicromático.

Constitui um objetivo da presente invenção fornecer um processo de tingimento tricromático ou bicromático e misturas de pigmentos tricromáticos ou bicromáticos associadas consistindo em pelo menos um componente vermelho, pelo menos um componente amarelo ou componente laranja ou um componente azul com que se obtém um tingimento tricromático ou

bicromático com boa estabilidade.

Este objetivo é atingido por um processo de tingimento tricromático ou bicromático que se caracteriza por usar uma mistura de pigmentos compreendendo um composto de pigmentação vermelha da fórmula (I)



e pelo menos um composto de pigmentação amarela ou de pigmentação laranja ou um composto de pigmentação azul.

Em uma outra modalidade este objetivo é atingido por um processo de tingimento tricromático que se caracteriza por usar uma mistura de pigmentos compreendendo um composto de pigmentação vermelha da fórmula (I) e pelo menos um composto de pigmentação amarela ou de pigmentação laranja ou um composto de pigmentação azul.

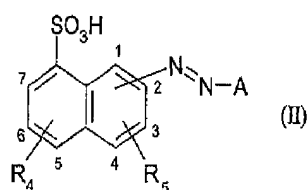
Vários auxiliares, tais como compostos tensoativos, agentes solubilizantes, espessantes, substâncias formadoras de gel, antioxidantes, agentes de penetração, agentes seqüestrantes, tampões, agentes de proteção contra luz, agentes protetores podem estar adicionalmente presentes na composição de acordo com a invenção.

Tais auxiliares são em particular agentes umectantes, antiespumantes, agentes de equilíbrio, espessantes e plastificantes.

Para a preparação de tintas para processo de impressão são usados solventes orgânicos adequados ou misturas dos mesmos. Por exemplo álcoois, éteres, ésteres, nitrilas, carbonamididas, amidas cíclicas, uréia, sulfonatos e óxidos de sulfona.

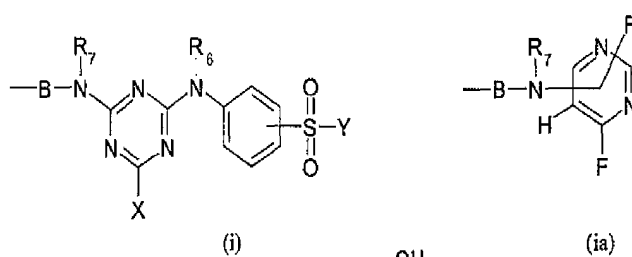
Além disso auxiliares adicionais, tais como por exemplo compostos que ajustam a viscosidade e/ou a tensão superficial, podem ser adicionados à composição de tinta.

Compostos de pigmentação amarela ou pigmentação laranja adequados para o processo tricromático ou bicromático da invenção têm a fórmula (II) a seguir



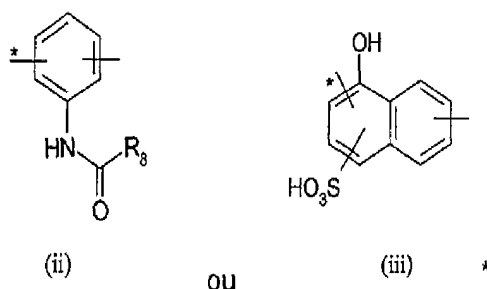
onde

R_4 e R_5 significam independentemente um do outro H ou $-\text{SO}_3\text{H}$,
 A significa um grupo de fórmula (i) ou (ia)



onde

- 5 X é um radical halogênio e
 Y significa $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Z}$, onde Z é um radical que pode ser eliminado por um álcali,
 R_6 e R_7 significam independentemente um do outro H, C_1-C_4 alquila não-substituída ou C_1-C_4 alquila substituída,
- 10 B significa

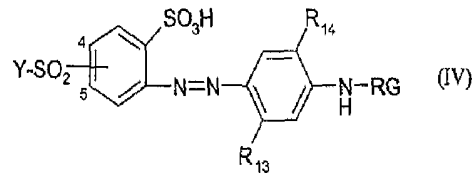


onde R_8 significa C_1-C_4 alquila, $-\text{NH}_2$ ou $-\text{NHC}_1-\text{C}_4$ alquila,
 e o asterisco assinala a ligação ao grupo $-\text{N}=\text{N}-$.

- Um radical Z adequado que pode ser eliminado por um álcali ou em condições alcalinas, respectivamente, é por exemplo cloro, bromo ou
- 15 $-\text{OSO}_3\text{H}$ ou $-\text{SSO}_3\text{H}$ ou o sal de metal alcalino do mesmo, e de preferência $-\text{OSO}_3\text{H}$ ou o sal de metal alcalino do mesmo.

Outros compostos de pigmentação amarela ou pigmentação la-

ranja adequados para o processo tricromático ou bicromático da invenção têm a fórmula (IV) a seguir

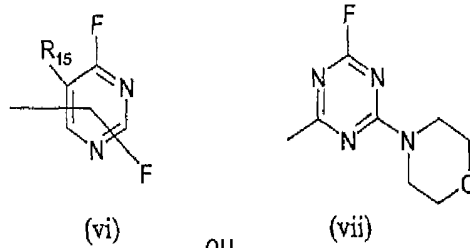


onde

R_{13} significa H, metila, metóxi, etóxi, $-NHCONH_2$ ou $-NHCOCH_3$,

5 R_{14} significa H, metila, metóxi ou etóxi,

RG significa

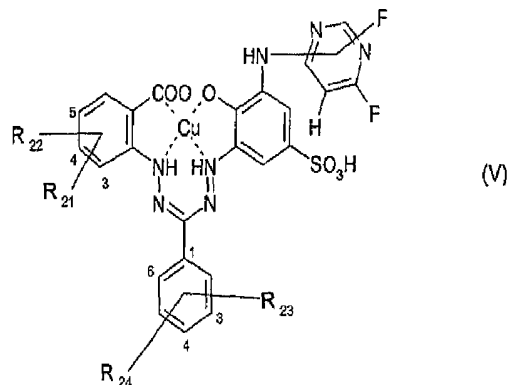


onde

R_{15} significa H ou cloro,

10 Y significa $-CH=CH_2$ ou $-CH_2CH_2-Z$, onde Z é um radical que pode ser eliminado por um álcali, e pode estar ligado na posição 4 ou 5 em relação ao grupo azo.

Compostos de pigmentação azul adequados para o processo tricromático ou bicromático da invenção têm a fórmula (V) ou (VI) a seguir



onde

15 R_{21} é H ou $-COOH$,

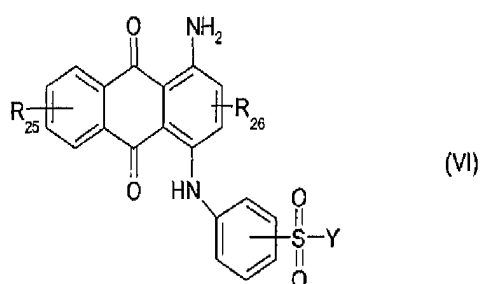
cada um de R_{22} e R_{24} é independentemente H, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{NHCOCH}_2\text{-CH}_2\text{Y}_1$, $-\text{NHCOY}_2=\text{CH}_2$ ou $-\text{NHCOCH}_2\text{Y}_1$,

R_{23} é $-\text{COOH}$,

Y_1 é cloro, bromo, $-\text{OSO}_3\text{H}$ ou $-\text{SSO}_3\text{H}$ e

5 Y_2 é H, cloro ou bromo.

Outros compostos de pigmentação azul adequados para o processo tricromático ou bicromático da invenção têm a fórmula (VI) a seguir



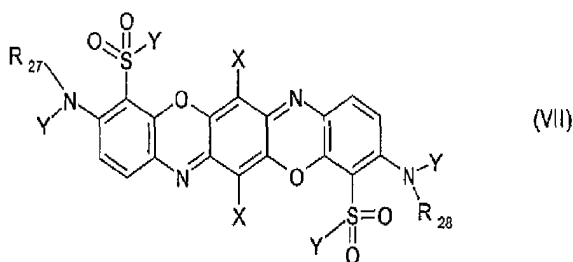
onde

10 Y significa $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Z}$, onde Z é um radical que pode ser eliminado por um álcali,

R_{25} significa H ou $-\text{SO}_3\text{H}$,

R_{26} significa H ou $-\text{SO}_3\text{H}$.

Outros compostos de pigmentação azul adequados para o processo tricromático ou bicromático da invenção têm a fórmula (VII) a seguir



15 onde

cada Y tem independentemente um do outro os mesmos significados dados acima

R_{27} e R_{28} são independentemente um do outro H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila não-substituída ou $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila substituída.

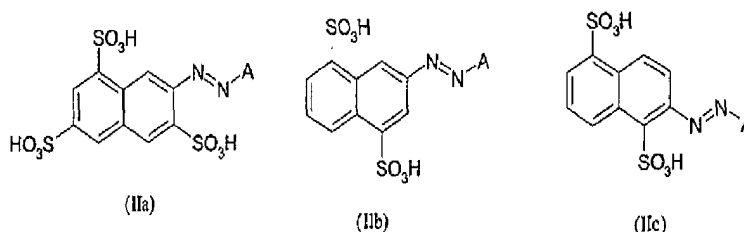
20 Um processo de tingimento bicromático preferido caracteriza-se

por usar uma mistura de pigmentos compreendendo um composto de pigmentação vermelha da fórmula (I) e pelo menos um composto de pigmentação amarela ou pigmentação laranja da fórmula (II), (III) e/ou (IV).

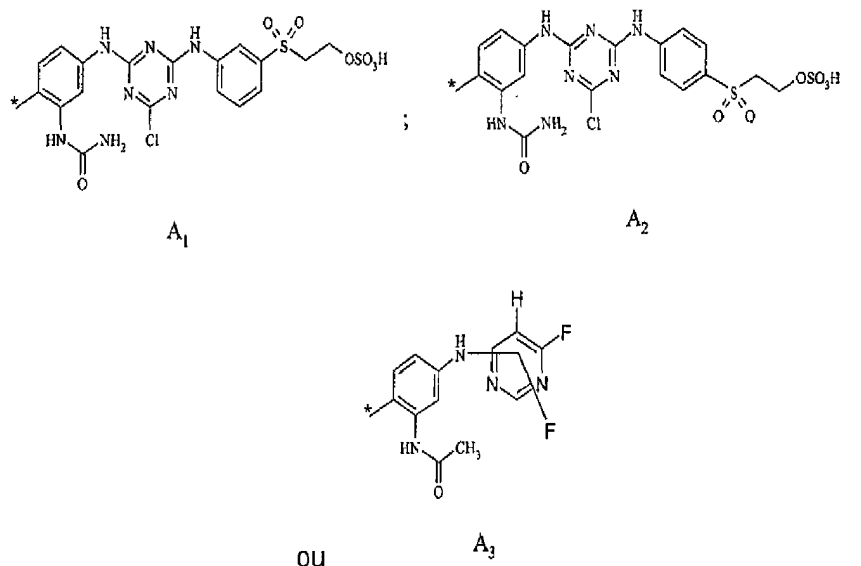
Um outro processo de tingimento bicromático preferido caracteriza-se por usar uma mistura de pigmentos compreendendo um composto de pigmentação vermelha da fórmula (I) e pelo menos um composto de pigmentação azul da fórmula (V), (VI) e/ou (VII).

Um processo de tingimento tricromático preferido caracteriza-se por usar uma mistura de pigmentos compreendendo um composto de pigmentação vermelha da fórmula (I) e pelo menos um composto de pigmentação amarela (ou laranja) da fórmula (II), (III) e/ou (IV) e pelo menos um composto de pigmentação azul da fórmula (V), (VI) e/ou (VII).

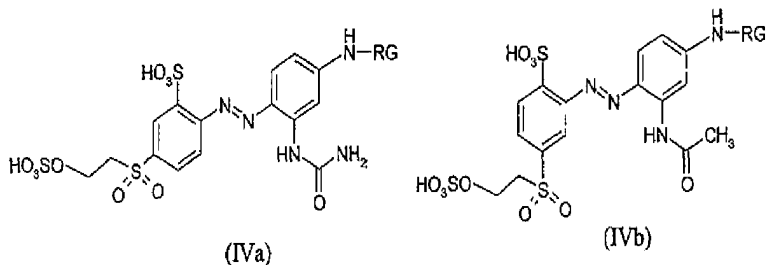
Um processo de tingimento tricromático mais preferido caracteriza-se por usar uma mistura de pigmentos compreendendo pelo menos um composto de pigmentação amarela (ou laranja) da fórmula (IIa), (IIb) e/ou (IIc)



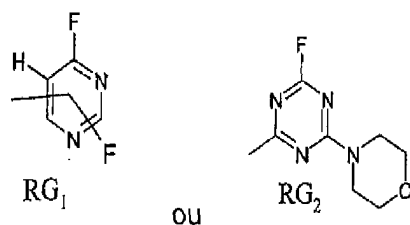
onde A é



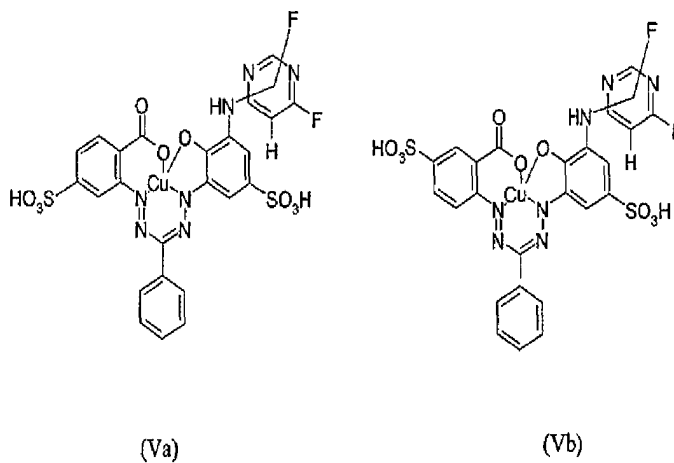
e/ou pelo menos um composto de pigmentação amarela ou pigmentação laranja de fórmula (IVa) ou (IVb)



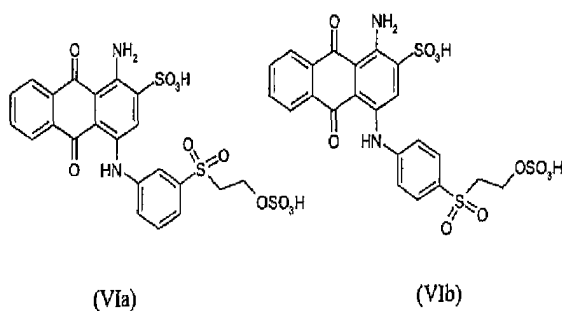
onde RG é



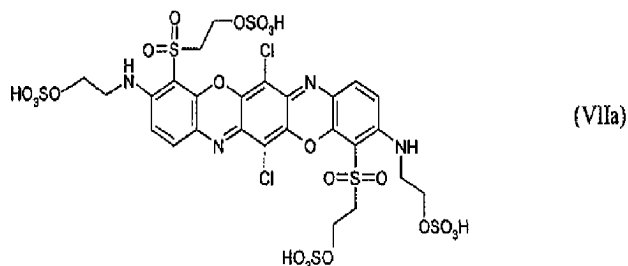
e/ou pelo menos um composto de pigmentação azul de fórmula (Va) ou (Vb)



5 e/ou pelo menos um composto de pigmentação azul de fórmula (VIa) ou (VIb)



e/ou pelo menos um composto de pigmentação azul de fórmula (VIIa)



Deve-se observar que todos os compostos também podem estar presentes na forma de sal. Sais úteis incluem em particular sais de metal alcalino, de metal alcalino terroso ou de amônio ou os sais de uma amina orgânica.

Também se deve observar que os grupos alquila podem ser lineares ou ramificados.

Grupos Z adequados que podem ser eliminados por um álcali no grupo $-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Z}$ são cloro, bromo, $-\text{OSO}_3\text{H}$ ou $-\text{SSO}_3\text{H}$.

Substratos orgânicos contendo grupos hidróxi ou contendo nitrogênio preferidos são couro e materiais fibrosos, que compreendem poliamidas naturais ou sintéticas e, em particular, celulose natural ou regenerada tal como algodão, viscose e rayon fiado. Os substratos mais preferidos são materiais têxteis compreendendo algodão.

O composto da fórmula (I) é preparado de acordo com o documento EP962500.

Os compostos de pigmentação amarela ou pigmentação azul são conhecidos no estado da técnica e podem ser portanto produzidos de acordo com o processo dado na técnica anterior. Por exemplo WO 96/02593 e F. Lehr, Dyes Pigm. (1990), 14(4), 257.

Os compostos de pigmentação azul também são conhecidos no estado da técnica e podem ser portanto produzidos de acordo com o processo dado na técnica anterior. Por exemplo EP 99721, EP 84314, WO 0168775, EP 149170, EP 497174 e DE 4241918.

Esta invenção fornece ainda misturas de pigmentos para tingimento ou impressão tricromática de substratos orgânicos contendo grupos

hidróxi ou contendo nitrogênio são usados nos processos acima de acordo com a invenção.

O processo da invenção para tingimento ou impressão tricromática pode ser aplicado a todos os processos de tingimento e impressão usuais e conhecidos, por exemplo o processo contínuo, o processo de exaustão, o processo de tingimento por espuma e o processo de impressão por jato de tinta.

A composição dos componentes de pigmento individuais na mistura de pigmentos tricromática usada no processo de acordo com a invenção depende da coloração desejada. Por exemplo, uma coloração marrom de preferência utiliza 30-65% em peso do componente amarelo (ou laranja) de acordo com a invenção, 10-30% em peso do componente vermelho de acordo com a invenção e 10-30% em peso do componente azul de acordo com a invenção.

O componente vermelho, descrito acima, pode consistir em um único componente ou em uma mistura de diferentes componentes vermelhos individuais.

O mesmo se aplica aos componentes amarelo (ou laranja) e azul.

A quantidade total de pigmentos no processo de acordo com a invenção varia entre 0,01 e 15% em peso, de preferência entre 1 e 10% em peso.

A presente invenção fornece ainda substratos orgânicos contendo grupos hidróxi ou contendo nitrogênio, tingidos ou impressos por uma mistura de pigmentos de acordo com a invenção.

O processo de acordo com a invenção fornece tingimentos e impressões tendo uma tonalidade homogênea em todo o espectro de tonalidade com exaustão sobre tonalidade, com uma alta exaustão de banho mesmo no caso de fibras com baixa saturação e com um grande acúmulo de pigmento em fibras finas, em particular em microfibras.

Os tingimentos ou impressões resultantes são notáveis pela estabilidade a úmido muito alta, especificamente a estabilidade em lavagem, perspiração e água. Esta boa estabilidade de fabricação e a úmido, que não

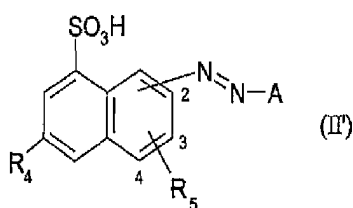
é de forma alguma inferior ao nível de estabilidade de tingimentos e impressões com complexos metálicos, é obtida sem pós-tratamento. Com um pós-tratamento adicional, esta estabilidade é até mesmo superior.

- Estes resultados excelentes são oferecidos por elementos sem metal que satisfazem às exigências atuais e futuras de institutos e regulamentos nacionais.

As tabelas a seguir mostram alguns exemplos dos componentes individuais das misturas de pigmentos que são usadas no processo de tingimento tricromático da invenção.

10 Tabela 1 / Exemplos 1-4

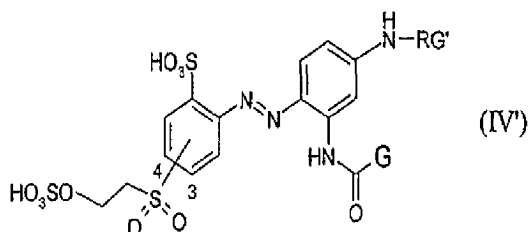
Exemplos de compostos de pigmentação amarela ou pigmentação laranja de fórmula (II') de acordo com a fórmula (II).



| Ex. | R ₄ | R ₅ | A | Posição -N=N- |
|-----|-------------------|-----------------------|---|---------------|
| 1 | SO ₃ H | (3)-SO ₃ H | | 2 |
| 2 | SO ₃ H | (3)-SO ₃ H | | 2 |
| 3 | H | (4)-SO ₃ H | | 3 |
| 4 | SO ₃ H | (3)-SO ₃ H | | 2 |

Tabela 2 / Exemplos 5-7

Exemplos de compostos de pigmentação amarela ou pigmentação laranja de fórmula (IV') de acordo com a fórmula (IV).



| Exemplo | Posição -SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H | G | RG' |
|---------|--|------------------|-----|
| 5 | 4 | -NH ₂ | |
| 6 | 3 | -CH ₃ | |
| 7 | 4 | -CH ₃ | |

Os exemplos de aplicação abaixo servem para ilustrar a presente invenção. As partes estão em peso e as % estão em % em peso, a menos que de outra forma indicado. As temperaturas estão em graus Celsius, a menos que de outra forma indicado.

Exemplo de Aplicação 1

Uma amostra de 20 g de malha de algodão alvejado é transferida para uma solução de 16 g de sulfato de sódio em 200 ml de água a 60°C, 0,5% (calculado com base no peso do tecido) de um pigmento vermelho de fórmula (I) 0,8% de pigmento amarelo do exemplo 4

0,5% de um pigmento azul de fórmula Va e porções de 0,3, 0,7 e 1 g de carbonato de sódio são adicionadas a 60°C depois de 30, 45 e 60 minutos, respectivamente. A temperatura é mantida por mais 60 minutos. O tecido tingido é enxaguado em água destilada quente durante 2 minutos e em água doce quente durante 1 minuto. Depois de ser mantido em 1000 ml de água destilada em ebulição por 20 minutos, o tecido é secado. Ele apresenta um tingimento marrom do algodão com boa estabilidade.

Exemplos 2-16

Estes exemplos são feitos de maneira análoga ao exemplo de uso 1, porém usando as misturas de pigmentos mencionadas abaixo. A tonalidade resultante está apresentada entre parênteses.

Exemplo de Aplicação 2 (tonalidade oliva)

0,2% de um pigmento vermelho de fórmula (I)
 0,4% de um pigmento amarelo do exemplo 4
 0,6% de um pigmento azul de fórmula Va

Exemplo de Aplicação 3 (tonalidade marrom)

0,3% de um pigmento vermelho de fórmula (I)
 0,9% de um pigmento laranja do exemplo 6
 0,6% de um pigmento azul de fórmula Va

Exemplo de Aplicação 4 (tonalidade oliva)

0,1% de um pigmento vermelho de fórmula (I)
 0,5% de um pigmento amarelo do exemplo 6
 0,6% de um pigmento azul de fórmula Va

Exemplo de Aplicação 5 (tonalidade marrom)

0,5% de um pigmento vermelho de fórmula (I)
 0,9% de um pigmento amarelo do exemplo 4
 0,3% de um pigmento azul de fórmula VIIa

Exemplo de Aplicação 6 (tonalidade oliva)

0,2% de um pigmento vermelho de fórmula (I)
 0,4% de um pigmento amarelo do exemplo 4
 0,3% de um pigmento azul de fórmula VIb

Exemplo de Aplicação 7 (tonalidade vermelha)

0,2% de um pigmento vermelho de fórmula (I)

0,4% de um pigmento amarelo do exemplo 4

Exemplo de Aplicação 8 (tonalidade laranja avermelhado)

5 0,3% de um pigmento vermelho de fórmula (I)

0,9% de um pigmento laranja do exemplo 6

Exemplo de Aplicação 9 (tonalidade laranja)

0,1% de um pigmento vermelho de fórmula (I)

0,5% de um pigmento amarelo do exemplo 6

10 Exemplo de Aplicação 10 (tonalidade laranja avermelhado)

0,5% de um pigmento vermelho de fórmula (I)

0,9% de um pigmento amarelo do exemplo 4

Exemplo de Aplicação 11 (tonalidade laranja claro)

0,2% de um pigmento vermelho de fórmula (I)

15 0,4% de um pigmento amarelo do exemplo 4

Exemplo de Aplicação 12 (tonalidade azul-violeta)

0,2% de um pigmento vermelho de fórmula (I)

0,6% de um pigmento azul de fórmula Va

Exemplo de Aplicação 13 (tonalidade azul-violeta)

20 0,3% de um pigmento vermelho de fórmula (I)

0,6% de um pigmento azul de fórmula Va

Exemplo de Aplicação 14 (tonalidade azul avermelhado)

0,1% de um pigmento vermelho de fórmula (I)

0,6% de um pigmento azul de fórmula Va

25 Exemplo de Aplicação 15 (tonalidade violeta)

0,5% de um pigmento vermelho de fórmula (I)

0,3% de um pigmento azul de fórmula VIIa

Exemplo de Aplicação 16 (tonalidade violeta)

0,2% de um pigmento vermelho de fórmula (I)

30 0,3% de um pigmento azul de fórmula VIa.

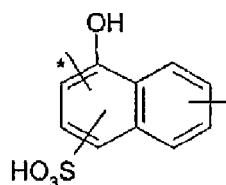
insubstituída ou alquila C₁₋₄ substituída,

B significa



(ii)

ou

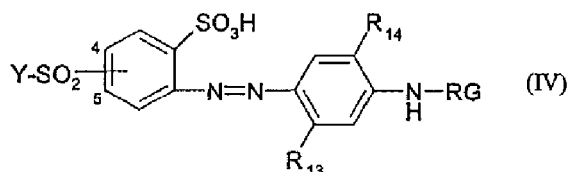


(iii)

onde R₈ significa alquila C₁₋₄; -NH₂ ou alquila -NHC₁₋₄

e o asterisco sinaliza a ligação ao grupo -N=N-;

- 5 e/ou pelo menos um composto de tingimento amarelo ou composto de tingimento laranja é da formula (IV)



(IV)

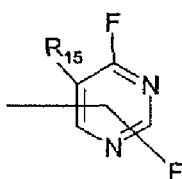
onde

R₁₃ significa H; metila; metóxi; etóxi; -NHCONH₂ ou -NHCOCH₃,

R₁₄ significa H; metila; metóxi ou etóxi,

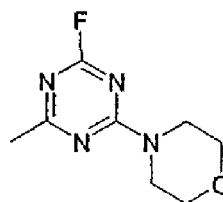
10

RG significa



(vi)

ou



(vii)

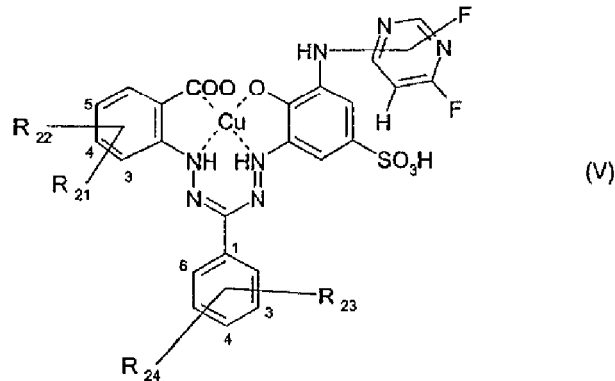
onde

R₁₅ significa H ou cloro,

Y significa -CH=CH₂ ou -CH₂CH₂-Z, onde Z é um radical que pode ser eliminado por álcali, e pode ser ligado em uma posição meta- ou em

- 15 posição para- com relação ao grupo azo;

e pelo menos um composto de tingimento azul é da formula (V)



na qual

R_{21} é H ou $-\text{COOH}$,

cada R_{22} ou R_{24} é independentemente H; $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{NHCOCH}_3$; $-\text{NHCOCH}_2\text{Y}_1$; $-\text{NHCOCH}_2\text{Y}_2$ ou $-\text{NHCOCH}_2\text{Y}_1$,

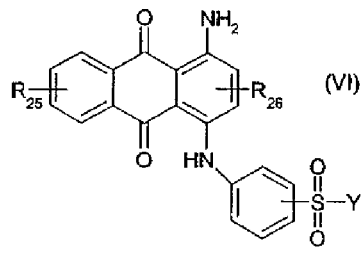
5

R_{23} é $-\text{COOH}$,

Y_1 é cloro; bromo; $-\text{OSO}_3\text{H}$ ou $-\text{SSO}_3\text{H}$ e

Y_2 é H; cloro ou bromo;

e/ou pelo menos um composto de tingimento azul é de formula (VI)



na qual

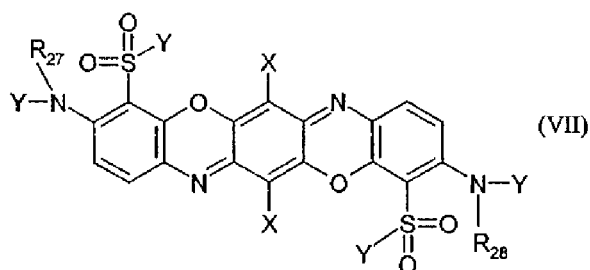
10

Y significa $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Z}$, onde Z é um radical que pode ser eliminado por álcali,

R_{25} significa H ou $-\text{SO}_3\text{H}$,

R_{26} significa H ou $-\text{SO}_3\text{H}$;

e/ou pelo menos um composto de tingimento azul é de formula (VII)



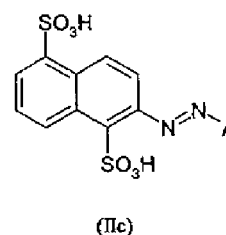
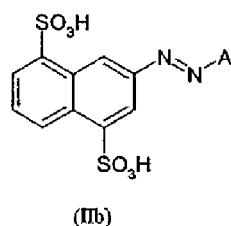
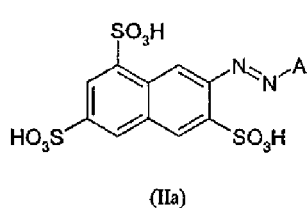
onde

cada Y significa independentemente um do outro, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Z}$, onde Z é um radical que pode ser eliminado por álcali;

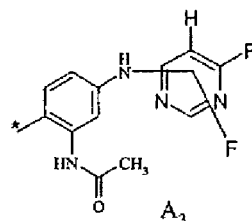
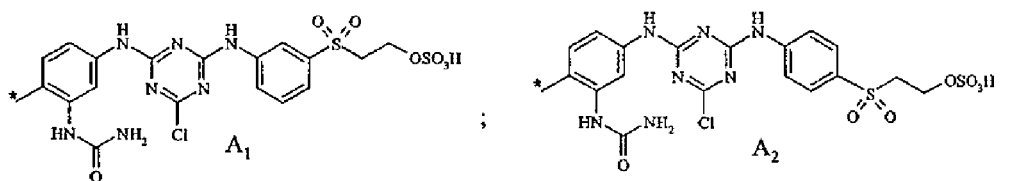
R_{27} e R_{28} são independentemente um do outro H; alquila C_{1-4}

5 insubstituída ou alquila C_{1-4} substituída.

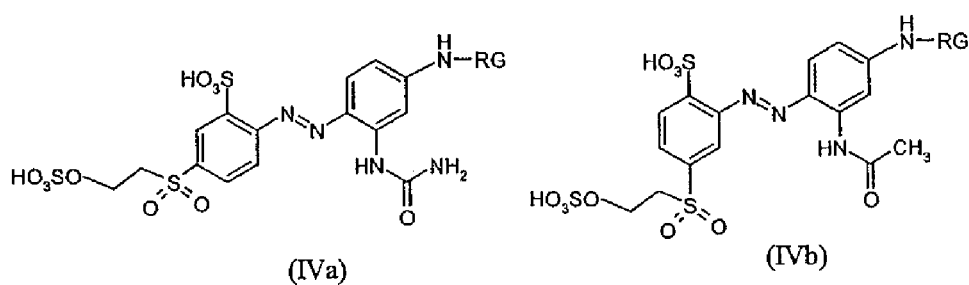
2. Mistura de corantes de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato que pelo menos um composto de tingimento amarelo (ou laranja) é de fórmula (IIa), (IIb) e/ou (IIc)



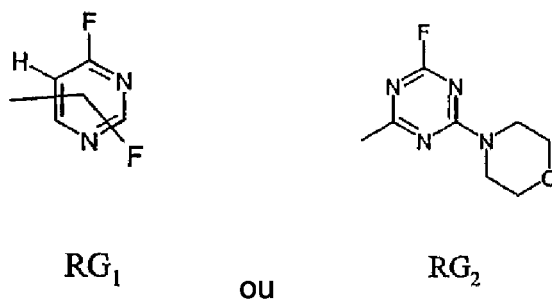
onde A é



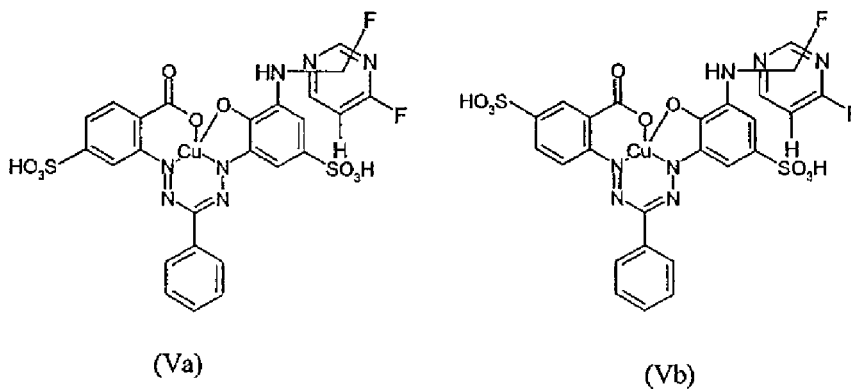
10 e/ou pelo menos um composto de tingimento amarelo ou composto de tingimento laranja da fórmula (IVa) ou (IVb)



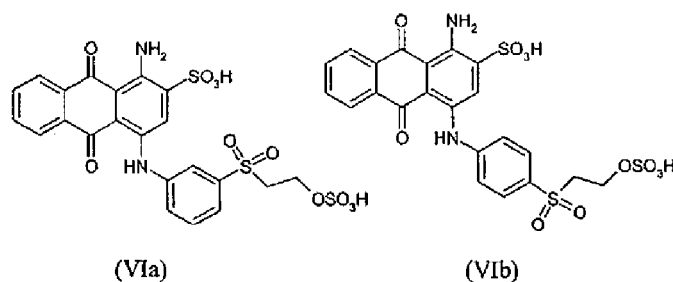
onde RG é



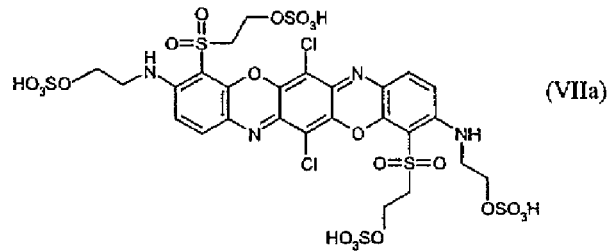
3. Mistura de corantes de acordo com reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto de tingimento azul é de fórmula (Va) ou (Vb)



5 e/ou pelo menos um composto de tingimento azul de formula (VIa) ou (VIb)



e/ou pelo menos um composto de tingimento azul de formula (VIIa)



4. Processo de tingimento tricromático ou bicromático para tingimento ou impressão de substratos orgânicos contendo grupos hidróxi ou contendo nitrogênio, caracterizado pelo fato de que usa uma mistura de corantes como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3.

5 5. Substratos consistindo em substratos orgânicos contendo grupos hidróxi ou contendo nitrogênio, selecionados a partir de couro e materiais fibrosos compreendendo poliamidas naturais ou sintéticas ou celulose natural ou regenerada tal como algodão, viscose e rayon fiado, caracterizados pelo fato de que são tingidos ou impressos com uma mistura de corantes, como
10 definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3.

6. Substratos de acordo com a reivindicação 5, caracterizados pelo fato de que são tingidos ou impressos por um processo de tingimento tricromático através do uso de uma mistura de corantes, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, para tingimento ou impressão de
15 substratos orgânicos contendo grupos hidróxi ou contendo nitrogênio.