



NUMERO DE PUBLICATION : 1004045A3

NUMERO DE DEPOT : 8900701

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C09B C08K C09D

Date de délivrance : 15 Septembre 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 27 Juin 1989 à 10h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SANDOZ S.A.
Lichtstrasse 35, CH-4002 BALE(SUISSE)

représenté(e)(s) par : WYMANN Gérard, SANDOZ A.G., Département des Brevets et Marques - CH 4002 Bale SUISSE.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : SELS DE COLORANTS POUR LA TEINTURE DANS LA MASSE DES POLYAMIDES SYNTHETIQUES.

Priorité(s) 30.06.88 DE DEA 3821981

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 15 Septembre 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L
Directeur.

Sels de colorants pour la teinture dans la masse des polyamides synthétiques

La présente invention a pour objet de nouveaux sels de colorants pour la teinture dans la masse des polyamides synthétiques, les teintures obtenues avec ces nouveaux colorants ayant une solidité au mouillé améliorée.

On a montré que les matières fibreuses constituées de polyamides synthétiques qui ont été teintes dans la masse avec des colorants anioniques présentent de mauvaises solidités au mouillé, spécialement de mauvaises solidités au lavage. Le colorant dégorge de façon disproportionnée dans le bain de lavage, ce qui a donné lieu à de nombreuses plaintes de la part des consommateurs.

La Demanderesse a maintenant trouvé une classe de colorants qui sont tout à fait appropriés pour la teinture dans la masse des polyamides synthétiques, spécialement ceux qui sont transformés en fibres. Les teintures obtenues avec ces colorants présentent des solidités au mouillé considérablement améliorées.

L'invention concerne donc un sel de formule (I)



dans laquelle F signifie le radical d'un colorant anionique ou cationique et

A, lorsque F signifie le radical d'un colorant anionique, signifie le radical d'un composé contenant au moins un groupe ammonium, cycloammonium ou immonium, et au moins un reste aliphatique, un reste cycloaliphatique, un reste aromatique substitué par au moins un groupe carbonyle, ou un reste hétéroaromatique choisi parmi les restes de la triazine, de la pyrimidine, de la quinazoline, de la quinoxaline, de la phtalazine et de la phtalimidine, le

radical A contenant un reste aliphatique ou cycloaliphatique devant également contenir au moins un groupe ammonium cyclique ou

- A , lorsque F signifie le radical d'un colorant cationique, signifie le radical d'un composé contenant au moins un groupe carboxy ou sulfo et un reste monomère aromatique ou hétéroaromatique, ou signifie un acide dicarboxylique en C_2-C_{14} ou un acide amino(alkyl en C_2-C_{12})carboxylique, et
- n signifie 1, 2, 3 ou 4.

Les radicaux F appropriés de colorants anioniques sont par exemple ceux de colorants azoïques ou de colorants de la série de l'antraquinone, de la phtalocyanine ou de la dioxazine, de préférence le radical d'un colorant azoïque métallisé exempt de groupes sulfo, en particulier un complexe au chrome. Les radicaux F préférés de colorants cationiques, sont par exemple ceux de colorants azoïques ou du triphénylméthane.

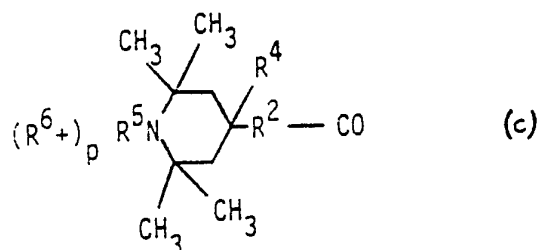
Lorsque F signifie le radical d'un colorant anionique, A signifie de préférence le radical d'un composé contenant 1 ou 2 groupes ammonium et un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cyclohexyle, pipérazine, triazine, pyrimidine, quinazoline, quinoxaline, phtalazine, phtalimide ou benzène formant pont, plus préférablement un groupe formant pont de la série du benzène ou de la triazine.

Le groupe ammonium signifie de préférence un groupe ammonium cyclique, plus préférablement un groupe 2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine ou pipérazine, le groupe pipérazine étant lié par l'atome d'azote quaternaire.

n signifie de préférence 1 ou 2, plus préférablement 1.

Le radical A contient de préférence un reste choisi parmi

les restes du benzène substitué par 1 à 4 groupes de formule (c)



dans laquelle

$p = 0$, c signifie dans ce cas un groupe R_{1a} et

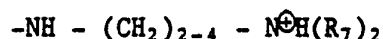
$p = 1$, c signifie dans ce cas un groupe R_{1b} et

R_2 signifie $-O-$ ou $-NR_3-$, et

R_3 , R_4 , R_5 et R_6 signifient chacun, indépendamment les uns des autres, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_2 ,

les restes de la triazine substituée en position 2 et 4 par un groupe de formule R_{1a} et un groupe de formule R_{1b} et en position 6 par le chlore ou par un groupe de formule R_{1a} , et

les restes de la triazine substituée à chacune des positions 2 et 4 indépendamment par un groupe de formule



dans laquelle R_7 signifie un groupe alkyle en C_1-C_4 , et en position 6 par le chlore.

Lorsque A contient un reste du benzène, ce reste porte plus préférablement 1, 2 ou 3 groupes de formule R_{1a} (c'est-à-dire sous forme d'amine libre) et 1 ou 2 groupes de formule R_{1b} (c'est-à-dire sous forme d'ammonium basique).

Lorsque F signifie le radical d'un colorant cationique, A contient de préférence un pont aromatique

ou hétéroaromatique liant de 1 à 4 chaînes latérales contenant un groupe carboxy ou sulfo, ou signifie un acide dicarboxylique en C_2-C_{14} ou un acide amino-carboxylique en C_2-C_{12} .

La chaîne latérale contenant un groupe acide correspond de préférence à la formule $-XYZ$, dans laquelle $X = -NH-$ ou $-CONH-$, $Y =$ un groupe alkylène en C_1-C_{14} ou phénylène et $Z = -CO_2H$ ou $-SO_3H$.

Les sels de l'invention peuvent être utilisés pour la teinture dans la masse des polyamides synthétiques de toutes classes, avantageusement les polyamides synthétiques qui sont transformés en fibres, et comme colorants solubles dans des solvants organiques, par exemple comme colorants pour encres et vernis.

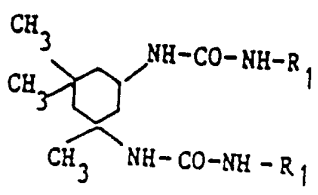
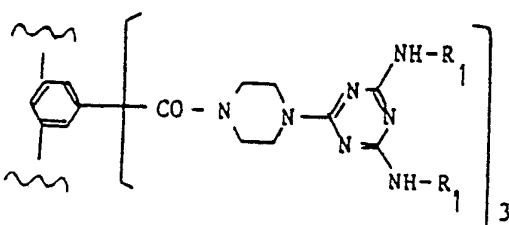
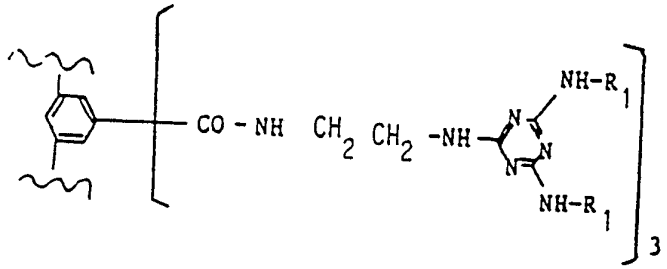
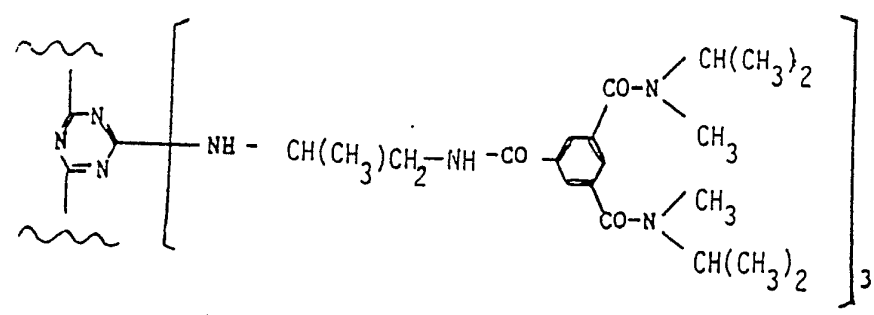
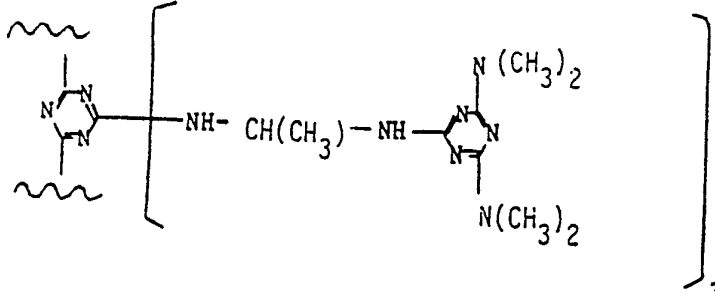
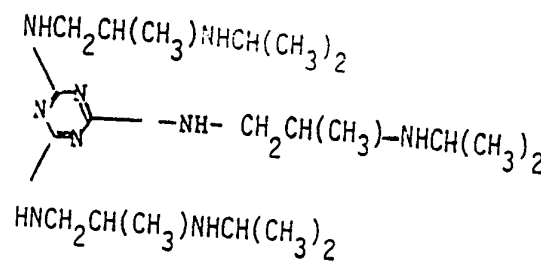
Les teintures obtenues sur les polyamides synthétiques avec ces sels sont intenses et brillantes et possèdent une solidité au mouillé, spécialement une solidité au lavage, nettement meilleure que celle du colorant correspondant à F. lorsqu'il n'est pas lié au radical A.

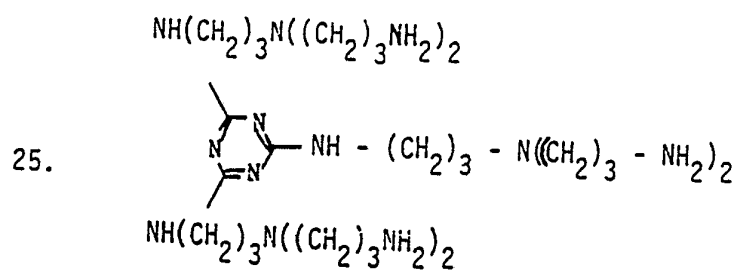
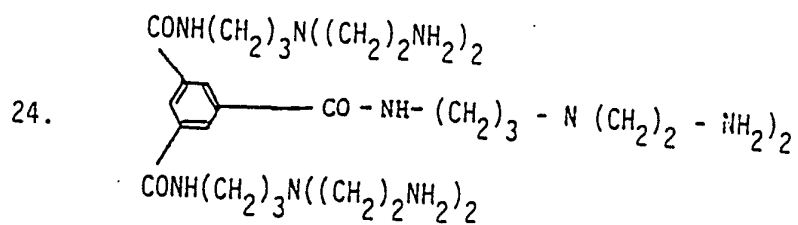
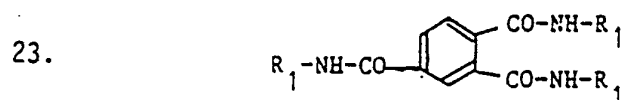
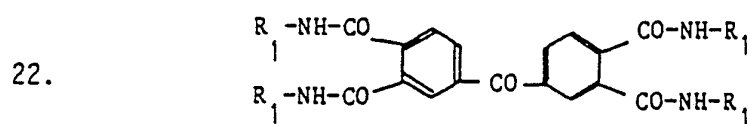
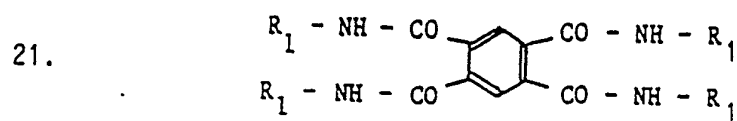
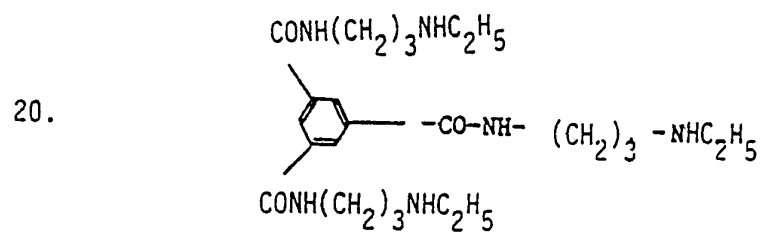
Comme colorants appropriés qui forment les radicaux F et réagissent pour donner les sels de l'invention, on peut citer par exemple les colorants indiqués dans le Colour Index, 3ème édition, 1971 et suppléments (voir également Colour Index International 1987) sous "Acid Dyes" et "Direct Dyes", "Solvent Dyes" contenant des groupes acides ou basiques et ceux indiqués comme "Basic Dyes", ainsi que les colorants mis au point récemment et ayant des propriétés similaires. Ils ont en général une meilleure solubilité dans les solvants utilisés habituellement que les "Solvent Dyes" usuels (colorants solubles dans des solvants organiques). Dans l'éthanol, par exemple, on atteint des solubilités allant jusqu'à 400 g/litre.

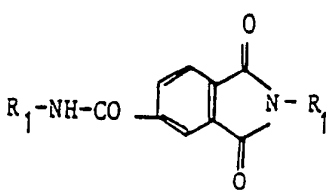
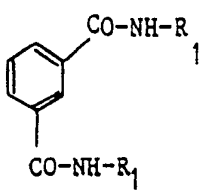
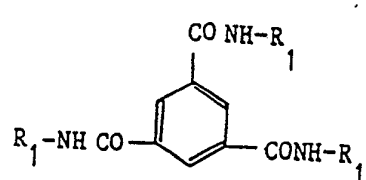
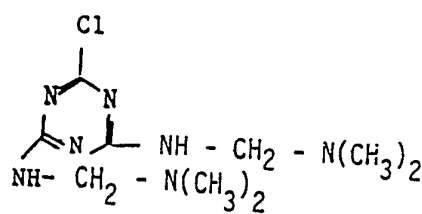
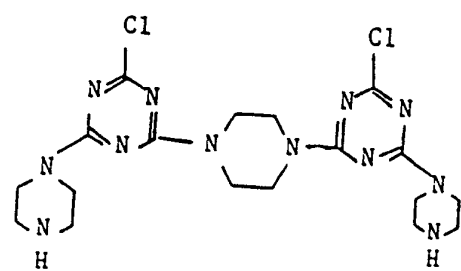
08900701

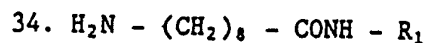
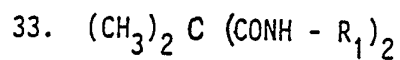
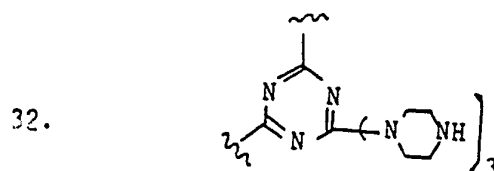
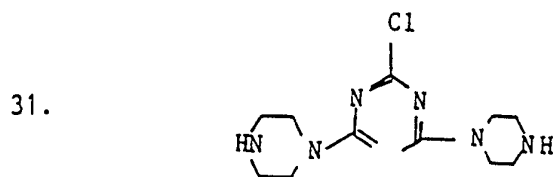
Les composés spécialement préférés (indiqués sous forme d'amine libre ou d'amine cyclique) qui forment le radical A pour donner les sels de l'invention, sont les suivants:

1. Le triamide de l'acide 1,3,5-tri-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4')-trimésique,
2. La 2,4-bis-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4'-amino)6-chloro-triazine,
3. La 2,4,6-tri-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4'-amino)-triazine,
4. Le N,N'-bis-[4-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4'-aminocarbonyl)-phényl]-diamide de l'acide téréphtalique,
5. Le N,N'-bis-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4')-diamide de l'acide téréphtalique,
6. La 2,4-bis-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4'-amino)-quinazoline,
7. La 2,3-bis-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4'-amino)-quinoxaline,
8. La 1,4-bis-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4'-amino)-phtalazine,
9. La 2-chloro-4,6-bis-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4'-amino)-pyrimidine,
10. La 2,5-dichloro-4,6-bis-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4'-amino)-pyrimidine,
11. La 2-fluoro-5-chloro-4,6-bis-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4'-amino)-pyrimidine,
12. La 2,4,6-tri-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4'-amino)-pyrimidine,
13. La 2,4,6-tri-(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4'-amino)-5-chloropyrimidine,

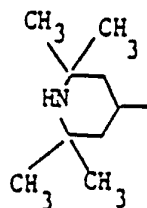
14. 
15. 
16. 
17. 
18. 
19. 



26. 
27. 
28. 
29. 
30. 

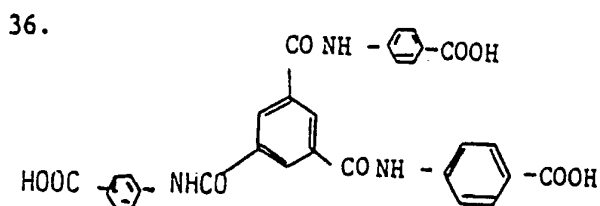
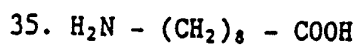


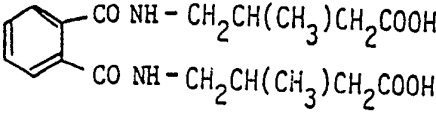
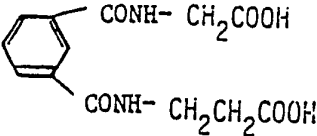
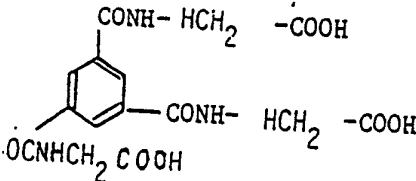
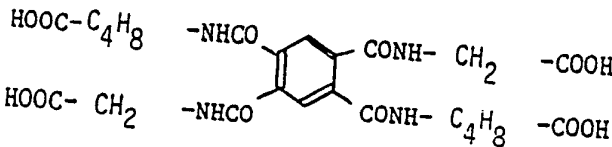
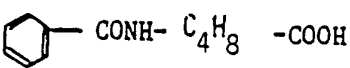
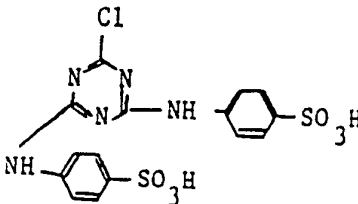
où R_1 dans les formules 14-34, signifie toujours un groupe de formule

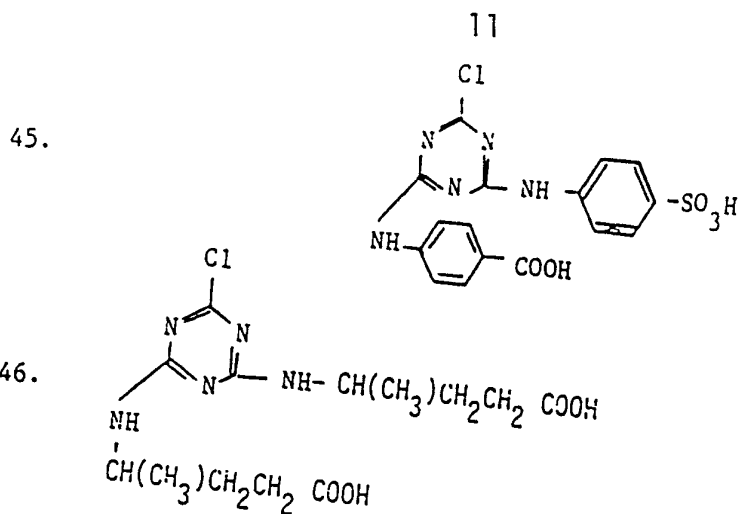


(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-4)-

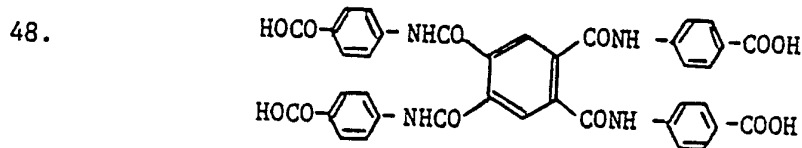
Les composés préférés, indiqués sous forme d'acide libre, qui forment le radical A pour donner des sels avec les colorants basiques, sont par exemple les suivants:



37. Acide 4-benzoylamino-benzoïque
38. $\text{HOOC} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NHCO} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CONH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{COOH}$
39. 
40. 
41. 
42. 
43. 
44. 



47. 2,4-bis-(4'-carboxyphenylamino)-6-chlorotriazine



49. 1,4-bis(4'-carboxyphénylaminocarbonyl)-benzène

50. 1,3-bis(4'-carboxyphénylaminocarbonyl)-benzène

51. 1,2-bis(4'-carboxyphénylaminocarbonyl)-benzène

52. Acide 4-phénylbutanoïque

53. Acide butane-1,4-diïque

54. Acide éthane-1,2-diïque

Comme exemples de colorants anioniques on peut citer les suivants:

C.I. Acid Blue 25, 40, 72, 106, 126, 129, 227, 230, 278, 280 et 296

C.I. Acid Yellow 59, 112, 114, 127 et 129
C.I. Acid Red 261 et 404,
C.I. Acid Green 40,
C.I. Acid Orange 82,
C.I. Acid Violet 66,
C.I. Acid Brown 28, 30 et 289,
C.I. Acid Black 58 et 115,
C.I. Solvent Yellow 83,
C.I. Solvent Red 90:1, 91 et 92
C.I. Solvent Black 45;

Comme exemples de colorants cationiques on peut citer les suivants:

C.I. Basic Yellow 13 et 49,
C.I. Basic Orange 40,
C.I. Basic Green 4,
C.I. Basic Red 14, 22, 46 et 49,
C.I. Basic Violet 16
C.I. Basic Blue 41, 54 et 78.

La préparation des composés partiellement nouveaux qui forment le radical A, à savoir les composés amino ou imino, est effectuée selon des procédés bien connus des spécialistes [formation de l'amide à partir du chlorure d'acide (par exemple le trichlorure de l'acide trimésique, ex. 1) et d'une amine (par exemple la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-aminopipéridine), condensation des amines avec un halogénure de triazinyle, etc...].

La préparation des sels de colorants de formule I est effectuée également selon des méthodes connues. Les colorants anioniques peuvent en général être mis à réagir tels qu'ils sont obtenus après leur préparation (par exemple sous forme de sels de sodium), en présence de quantités appropriées d'un acide minéral

(par exemple HCl), avec les composés basiques qui forment le radical A, ce qui donne le sel. Les colorants cationiques sont de préférence mis à réagir dans un milieu faiblement alcalin avec les composés contenant les groupes acides et qui forment le radical A. La teinture dans la masse est effectuée selon les méthodes connues.

Par polyamides synthétiques, on entend toutes les matières artificielles connues de ce type, spécialement les produits de polycondensation ou de polymérisation d'acides dicarboxyliques avec des diamines, par exemple l'acide adipique et de l'hexaméthylènediamine, de lactames, par exemple l' ϵ -caprolactame, et d'acides-amino, par exemple l'acide ω -amino-undécanoïque. La masse de polyamide fondue qui est teinte avec les sels de colorants de formule I est façonnée selon les méthodes habituelles, par exemple dans des machines pour le filage dans la masse, des machines de moulage par injection, des extrudeuses ou des machines à extrusion-soufflage de feuilles.

Exemple 1

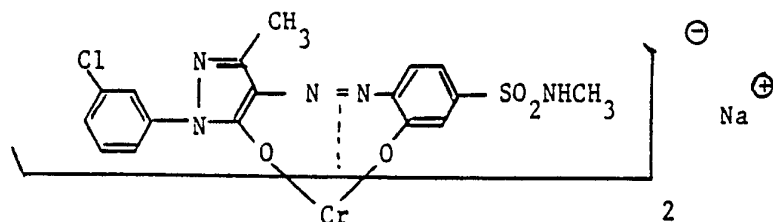
Préparation du triamide de l'acide 1,3,5-tri(2',2',6',6'-tétraméthylpipéridyl-4')-trimésique

On chauffe pendant 5 heures à 80°C 42,0 g d'acide trimésique avec 144,0 ml de chlorure de thionyle en présence de quantités catalytiques (3 ml) de diméthylformamide. On élimine par distillation l'excès de chlorure de thionyle et on dissout le trichlorure de l'acide trimésique ainsi formé dans 500 ml de dioxanne. Sous agitation, on ajoute goutte à goutte un total de 187,2 g de 2,2,6,6-tétraméthyl-4-aminopipéridine tout en ajoutant en continu du dioxanne (2000 ml au total) afin que le mélange réactionnel, dont la température ne doit jamais dépasser 30°C, puisse continuer à être agité. On fait ensuite bouillir au reflux le mélange

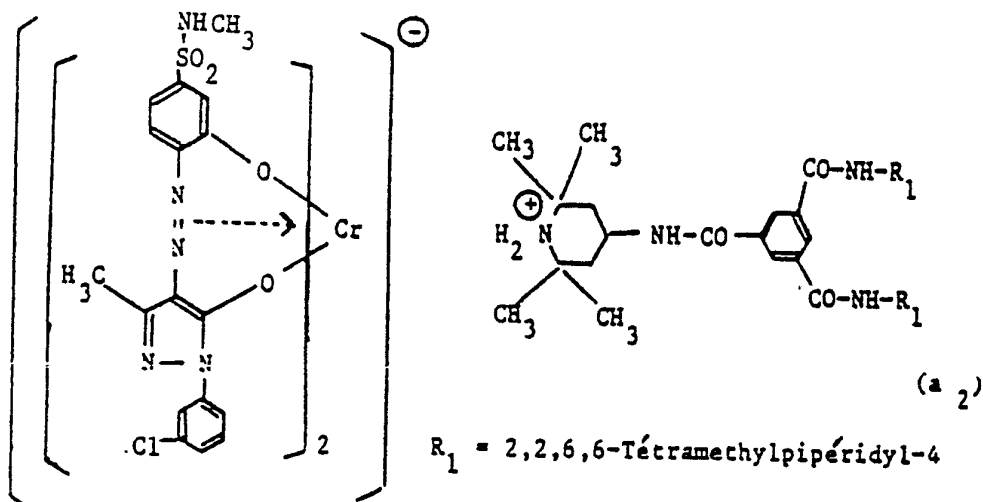
réactionnel pendant 48 heures, on filtre le résidu, on le lave avec de l'acétone, on le dissout dans environ 1000 ml d'eau, on le fait précipiter à nouveau avec une solution de soude (à pH 10 à 11), on le filtre, on lave le résidu avec de l'eau et on le sèche sous vide. On obtient 89,2 g d'une poudre blanche (rendement = 72%); $F = > 320^{\circ}\text{C}$).

Préparation d'un sel de colorant de l'invention

On chauffe pendant 1 heure à 40°C une solution de 20,8 g du colorant rouge de formule a_1



dans 200 ml d'eau, 0,75 ml de HCl à 3% et 0,4 g d'acide salicylique, on ajoute lentement sous agitation une solution de 15,6 g du triamide obtenu comme décrit plus haut dans 30 ml d'eau et 2,6 ml de HCl à 30%, on agite pendant encore 1 heure à 40°C , on sépare le précipité par filtration, on le lave avec de l'eau et on le sèche sous vide. On obtient 21 g d'un produit rouge foncé de formule a_2



F = > 320°C.

Exemple d'application (les parties s'entendent en poids)

Dans un mélangeur à tambour on mélange 100 parties de poly- ϵ -caprolactame sous forme de poudre avec 1 partie du colorant de l'exemple ci-dessus. La poudre se disperse de façon uniforme en un court instant. Au bout de 10 minutes, on sèche le mélange pendant 16 heures à 120°C, on le place dans une machine pour le filage dans la masse et après un temps de repos de 8 minutes à 275-280°C sous atmosphère d'azote, on le transforme en fibres. Les fibres teintées en rouge présentent des solidités exceptionnelles à la lumière, au lavage et au frottement.

A la place du colorant de formule a₁, on peut également faire réagir, comme décrit plus haut, les colorants

C.I. Acid Yellow 59 (Ex. 2)

C.I. Acid Violet 66 (Ex. 3)

C.I. Acid Red 404 (Ex. 4)

pour former des colorants de l'invention (avec formation du sel), et le poly- ϵ -capro-lactame teint dans la

masse avec ces colorants est transformé en fibres.

En procédant comme décrit à l'exemple 1, on fait également réagir le colorant utilisé à l'exemple 1 avec les composés 2 à 34 indiqués plus haut, pour former des sels que l'on utilise comme indiqué à l'exemple d'application ci-dessus.

Exemple 5

On répartit 261,5 g de 2,4-bis-(carboxyméthylamino)-6-chlorotriazine (formule 46 plus haut) dans 300 ml d'eau distillée et on ajoute ce mélange sous agitation à une solution de 40 g de NaOH dans 300 ml d'eau distillée. On agite le mélange à la température ambiante pendant environ 1 heure et on ajoute 697,4 g du colorant pur C.I. Basic Red 46. On agite le mélange pendant encore 1 heure à la température ambiante et on sépare par filtration le colorant rouge qui s'est formé dans le mélange et on le sèche. La solubilité de ce colorant dans l'éthanol est supérieure à 250 g/litre.

Exemple d'application 2 (les parties s'entendent en poids et les pourcentages en pourcentages en poids)

A 95 parties d'un vernis de nitrocellulose ayant la composition suivante:

- 18,8% de nitrocellulose A15 (sous forme d'écailles blanches) mouillée avec de l'isopropanol à 35%
- 6,3% d'un plastifiant à base d'acrylate de butyle polymère (Acronal 4F, BASF)
- 3,3% d'un plastifiant à base de phosphate de diphenyle et d'octyle (Santicizer 141, Monsanto)
- 10,0% de méthoxypropanol (Dowanol PM, Dow Chemicals)
- 10,0% d'éthoxypropanol
- 41,6% d'éthanol
- 10,0% d'acétate d'éthyle,

on ajoute sous agitation 5 parties du sel de colorant de l'exemple 2 et on agite ce mélange dans un agitateur à rotation pendant la nuit jusqu'à dissolution

complète.

Sur une feuille d'aluminium a) non vernie et b) vernie avec un vernis de nitrocellulose incolore, on applique un film de 25 μm d'épaisseur du vernis obtenu ci-dessus et on laisse sécher pendant 5 heures à 130°C. On détermine la compatibilité des sels de colorants avec le film exempt de solvant (déterminée par la transparence du film sec) et le pouvoir adhésif sur la feuille d'aluminium non vernie et vernie à l'aide de l'essai au ruban adhésif. Les deux résultats sont parfaits.

REVENDICATIONS

1. Un sel de formule (I)



dans laquelle F signifie le radical d'un colorant anionique ou cationique et

- A , lorsque F signifie le radical d'un colorant anionique, signifie le radical d'un composé contenant au moins un groupe ammonium, cycloammonium ou immonium, et au moins un reste aliphatique, un reste cycloaliphatique, un reste aromatique substitué par au moins un groupe carbonyle, ou un reste hétéroaromatique choisi parmi les restes de la triazine, de la pyrimidine, de la quinazoline, de la quinoxaline, de la phthalazine et de la phthalimidine, le radical A contenant un reste aliphatique ou cycloaliphatique devant également contenir au moins un groupe ammonium cyclique ou
- A , lorsque F signifie le radical d'un colorant cationique, signifie le radical d'un composé contenant au moins un groupe carboxy ou sulfo et un reste monomère aromatique ou hétéroaromatique, ou signifie un acide dicarboxylique en C_2-C_{14} ou un acide amino(alkyl en C_2-C_{12})carboxylique, et
- n signifie 1, 2, 3 ou 4.

2. Un sel de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce que

- F signifie le radical d'un colorant anionique,
- A signifie le radical d'un composé contenant un ou deux groupes ammonium et un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cyclohexyle, pipérazine, triazine, pyrimidine, quinazoline, quinoxaline, phthalazine, phthalimide ou benzène formant pont et
- n signifie 1 ou 2.

3. Un sel de formule (I) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que

F signifie le radical d'un colorant anionique,

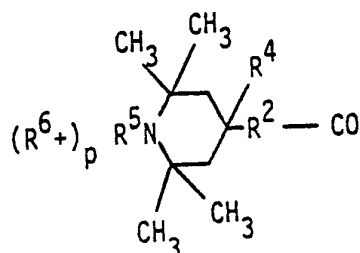
A signifie le radical d'un composé contenant un ou deux groupes ammonium et un groupe formant pont de la série de la triazine ou du benzène et

n signifie 1.

4. Un sel de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que F signifie le radical d'un colorant anionique de la série des colorants azoïques, de l'anthraquinone, de la phtalocyanine ou de la dioxazine.

5. Un sel de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que F signifie le radical d'un colorant anionique de la série des colorants azoïques métallisés, exempts de groupe sulfo.

6. Un sel de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que F signifie le radical d'un colorant anionique et A signifie le radical d'un composé contenant un reste choisi parmi les restes du benzène substitué par 1 à 4 groupes de formule (c)



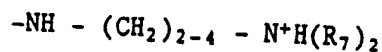
dans laquelle

p = 0, c signifie dans ce cas un groupe R_{1a} et

p = 1, c signifie dans ce cas un groupe R_{1b} et

R₂ signifie -O- ou -NR₃-, et

R_3 , R_4 , R_5 et R_6 signifient chacun, indépendamment les uns des autres, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_2 ,
les restes de la triazine substituée en position 2 et 4 par un groupe de formule R_{1a} et un groupe de formule R_{1b} et en position 6 par le chlore ou par un groupe de formule R_{1a} , et
les restes de la triazine substituée à chacune des positions 2 et 4 indépendamment par un groupe de formule



dans laquelle R_7 signifie un groupe alkyle en C_1-C_4 , et en position 6 par le chlore.

7. Un sel de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que F signifie le radical d'un colorant anionique et A signifie le radical d'un composé contenant un groupe 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinium et un, deux ou trois groupe 2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle, les deux groupes étant liés en position 4.

8. Un sel de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce que F signifie le radical d'un colorant cationique de la série des colorants azoïques ou du triphénylméthane et A signifie le radical d'un composé contenant un pont aromatique ou hétéroaromatique liant de 1 à 4 chaînes latérales contenant un groupe carboxy ou sulfo, ou signifie un acide dicarboxylique en C_2-C_{14} , ou un acide aminocarboxylique en C_2-C_{12} .

9. Un procédé de préparation d'un sel de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend

a) la réaction d'un colorant anionique, sous forme

d'acide libre ou de sel, avec un composé basique en présence d'un acide minéral, ou

b) la réaction d'un colorant cationique, sous forme de base libre ou de sel, avec un composé acide en présence d'une base.

10. L'utilisation des sels de colorants selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la teinture dans la masse des polyamides synthétiques.

11. L'utilisation des sels de colorants selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comme colorants solubles dans des solvants organiques.

12. L'utilisation des sels de colorants selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comme colorants pour encres et vernis.

13. Les polyamides synthétiques, caractérisés en ce qu'ils ont été teints dans la masse avec un sel de colorant tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

14. Les encres et les vernis, caractérisés en ce qu'ils ont été teints avec un sel de colorant tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 8.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8900701
B0 1730

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 032 391 (J.R. GEIGY) * Page 1, ligne 36 - page 2, ligne 15; page 4, lignes 4-26; exemple 23 * ---	1-5,11	C 09 B 69/02 C 08 K 5/00 C 09 D 11/00
Y	EP-A-0 000 331 (CIBA-GEIGY) * Résumé; page 5, ligne 6 - page 7, ligne 6 * ---	1-7,10-13	
Y	EP-A-0 241 419 (SANDOZ) * Résumé; page 1, formules 1,2; page 9, en entier; page 10, ligne 2 * ---	1-7,10-13	
X	FR-A-2 193 068 (SAKURA) * Page 2, ligne 23 - page 5, ligne 33 * ---	1-4,8,9,11,12,14	
X	DE-A-3 434 920 (SANDOZ) * Résumé; page 11, composé 17 * ---	1,2,4	
X	FR-A-2 091 187 (BASF) * Page 1, ligne 1 - page 3, ligne 3 * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
X	GB-A-2 156 373 (CIBA-GEIGY) * Résumé; page 2, ligne 36 - page 3, ligne 34; page 4, lignes 18-54 * ---	1,2,8	C 09 B
X	FR-A-1 506 870 (BASF) * Page 1, colonne de droite, lignes 5-30 * ---	1,8,9,11,12	
X	US-A-3 346 322 (FINKENAUER et al.) * Colonne 1, ligne 52 - colonne 2, ligne 58 * ---	1,8,9,11	
X	GB-A- 882 837 (ICI) * Page 1, ligne 36 - page 2, ligne 113 * --- -/-	1,8,9,11,12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25-07-1991		DAUKSCH H.J.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande

Page

2

BE 8900701

B0 1730

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	US-A-3 467 482 (S.B. MAEROV) * Colonne 1, lignes 49-55; colonnes 3,4, tableau 1, composés 4,6 * ---	1,8,9	
X	DE-B-1 195 887 (B. ZYCHLINSKY) * Colonne 1, ligne 33 - colonne 3, ligne 16 * -----	1,8,9, 11,12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25-07-1991		DAUKSCH H.J.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8900701
BO 1730

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08/08/91
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 2032391	27-11-70	BE-A- 746427	24-08-70
		CA-A- 973657	02-09-75
		CH-A- 280069	31-01-72
		CH-B- 524012	15-06-72
		DE-A- 2008638	27-08-70
		GB-A- 1260262	12-01-72
		NL-A- 7002603	27-08-70
EP-A- 0000331	24-01-79	CA-A- 1103385	16-06-81
		JP-C- 1444610	08-06-88
		JP-A- 54013557	01-02-79
		JP-B- 62052079	04-11-87
		US-A- 4263197	21-04-81
EP-A- 0241419	14-10-87	DE-A- 3612148	10-12-87
		DE-A- 3618216	03-12-87
		DE-A- 3630717	17-03-88
		DE-A- 3632039	31-03-88
		DE-A- 3638763	26-05-88
		JP-A- 63006058	12-01-88
		US-A- 4838943	13-06-89
		US-A- 4866113	12-09-89
FR-A- 2193068	15-02-74	JP-A- 49028424	13-03-74
		JP-B- 51039577	28-10-76
		DE-A, B, C 2335955	31-01-74
		GB-A- 1433917	28-04-76
		US-A- 3945837	23-03-76
DE-A- 3434920	07-05-86	Aucun	
FR-A- 2091187	14-01-72	CH-A- 567558	15-10-75
		DE-A- 2021899	25-11-71
		GB-A- 1341267	19-12-73
		US-A- 3691187	12-09-72
GB-A- 2156373	09-10-85	Aucun	
FR-A- 1506870		BE-A- 691929	29-06-67

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8900701
BO 1730

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08/08/91
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 1506870		CH-A- 477509	31-08-69
		DE-A- 1644440	29-10-70
		GB-A- 1162808	27-08-69
US-A- 3346322		Aucun	
GB-A- 882837		Aucun	
US-A- 3467482	16-09-69	Aucun	
DE-B- 1195887		Aucun	

ABSENCE D'UNITE D'INVENTION

La présente demande ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir

1. Revendications :
2. Revendications :
3. Revendications :
4. Revendications :

Le présent rapport de recherche a été établi de façon complète pour les parties de la demande qui se rapportent à l'invention ou pluralité d'inventions mentionnée dans les revendications:

ETENDUE DE LA RECHERCHE

Compte tenu des documents considérés comme pertinents, le présent rapport de recherche a été établi de façon complète pour les parties de la demande qui se rapportent à l'invention ou pluralité d'inventions mentionnée en premier lieu dans les revendications, à savoir les revendications :

Les éléments figurant dans les

1. Revendications :
2. Revendications :
3. Revendications :
4. Revendications :

n'ont pas été pris en considération que dans le cadre de la recherche relative aux caractéristiques de l'invention ou de la pluralité d'inventions mentionnée en premier lieu dans les revendications