

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 06319

(54) Procédé de préparation de colorant Jaune Direct 11 sous forme de solutions concentrées stables, solutions obtenues et applications.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ⁸). C 09 B 51/00; D 06 P 3/32, 3/60.

(22) Date de dépôt..... 21 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 25-9-1981.

(71) Déposant : PCUK PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, résidant en France.

(72) Invention de : Aimé Arsac et Pierre Frank.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michèle Morvan, PCUK Produits chimiques Uguine Kuhlmann,
Tour Manhattan, Cedex 21, 92087 Paris La Défense 2.

La présente invention concerne un procédé de préparation de colorant Jaune Direct 11 (Colour Index 40000) directement sous forme de solutions concentrées, stables au stockage, les solutions ainsi obtenues, ainsi
5 que l'application de ces solutions.

Les colorants anioniques, solubles dans l'eau, sont généralement vendus et utilisés sous forme de poudres comportant une plus ou moins grande proportion de sels inorganiques. Quelques avantages mais aussi de nombreux
10 inconvénients sont liés à ce mode de préparation. Le principal avantage réside dans la grande stabilité au stockage de ces produits, en particulier on n'observe pas de modifications lors de leur conservation, même à des températures inférieures à 0°C, ce qui permet de les entreposer en toutes
15 saisons dans des locaux non chauffés.

Par contre, on sait bien que les colorants pulvérulents ont une tendance marquée à dégager des poussières lorsqu'on les manipule. On a essayé de remédier à cet inconvénient par différents procédés. Ainsi, par addition
20 d'huiles ou de liquides hygroscopiques on réduit effectivement le dégagement de poussières ; par contre, la dissolution des colorants en devient plus difficile. On a également essayé de donner aux colorants une forme dégageant peu de poussières en les transformant en granulés ; les colorants
25 se trouvant alors sous une forme très compacte il en résulte d'énormes difficultés pour les dissoudre, en particulier, quand il s'agit de colorants peu solubles dans l'eau, comme c'est le cas pour les colorants de la présente invention, lorsqu'ils sont présentés sous forme de poudre.

30 Des solutions aqueuses ou hydro-organiques de colorants anioniques tel que le Jaune Direct 11, sous la forme d'un sel d'une base organique comme la tris-[2-(2-hydroxy-éthoxy)-éthyl] amine, sont décrites dans le brevet français 2 289 578. Cependant, le procédé d'obtention de

ces solutions présente des inconvénients car le colorant est préparé selon le procédé habituel par traitement par la soude de l'acide nitro-4 toluène sulfonique-2 en solution aqueuse et la suspension du sel de sodium du colorant 5 ainsi obtenue renferme une quantité appréciable d'ions Na^+ qui nuisent à la solubilité du colorant. Les ions Na^+ doivent être éliminés à l'aide d'acide hexafluorosilicique. Etant donné la sensibilité de cet acide et de ses sels vis-à-vis des agents alcalins, on est obligé d'utiliser un excès 10 d'acide qu'il faut ensuite neutraliser.

En outre, comparativement à des acides comme l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, l'acide hexafluorosilicique est un produit peu utilisé dans l'industrie des matières colorantes et relativement cher compte-tenu de 15 son poids moléculaire. Le colorant obtenu a un prix de revient élevé alors que la poudre actuellement commercialisée constitue un des colorants les moins chers utilisés mondialement.

Enfin, et comme le souligne le brevet précité, 20 les solutions obtenues ne sont stables au stockage qu'à des températures comprises entre 0°C et 40°C ce qui n'est pas sans poser des problèmes selon les saisons ou les régions.

Or on a trouvé, dans les services de la demande-resse, qu'il est possible de préparer le colorant Jaune 25 Direct 11 (CI 40000) directement sous forme de solutions concentrées, stables au stockage, convenant particulièrement bien à la teinture de matières cellulosiques et du cuir, sans faire intervenir aucune matière première qui ne soit utilisée dans l'industrie des matières colorantes.

30 Le procédé selon l'invention consiste à faire réagir, à une température de 40 à 90°C , de la soude en solution aqueuse sur une solution contenant de l'acide nitro-4 toluène sulfonique-2, une ou plusieurs alcanolamines et un ou plusieurs alcools comportant une fonction étheroxyde

ou une deuxième fonction alcool, puis neutraliser la soude par l'acide sulfurique et séparer le sulfate de sodium ainsi formé par filtration.

Pour 100 parties en poids d'acide nitro-4 toluène sulfonique-2 on utilise, de préférence, 180 à 400 parties d'un ou plusieurs alcools, 70 à 150 parties d'une ou plusieurs alcanolamines et 200 à 300 parties de soude en solution aqueuse. L'acide nitro-4 toluène sulfonique-2 utilisé est un produit pur ou un produit industriel contenant jusqu'à 20 parties d'acide sulfurique et 60 parties d'eau.

Selon la température utilisée, le temps de réaction varie d'une demi-heure à 4 heures.

Parmi les alcools, on préfère l'éthanediol ou éthylène glycol, le diéthylène glycol, l'éther méthylique du monoéthylène glycol, l'éther éthylique du monoéthylène glycol, l'éther méthylique du diéthylène glycol, l'éther éthylique du diéthylène glycol ou des mélanges de ces alcools.

Parmi les alcanolamines, on peut citer la mono-éthanolamine, la diéthanolamine et en particulier la triéthanolamine ou des mélanges de ces alcanolamines.

En faisant varier les conditions réactionnelles telles que température, quantité de soude ou temps de réaction, on peut préparer des solutions allant de la nuance jaune à la nuance orangée.

Selon une forme particulière de l'invention, on utilise de l'acide nitro-4 toluène sulfonique-2 industriel contenant, pour 100 parties d'acide, 0 à 15 parties d'acide sulfurique et 0 à 40 parties d'eau, en solution dans 230 à 350 parties d'éther méthylique du diéthylène glycol ou un mélange d'alcools contenant au moins 60 % d'éther méthylique du diéthylène glycol et de 70 à 120 parties de triéthanolamine ou un mélange de mono, di et triéthanolamines comprenant au moins 90 % de triéthanolamine.

Grâce au procédé selon l'invention, il est possible de préparer des solutions stables contenant de 10 à 25 %, et de préférence 10 à 15 % de colorant Jaune Direct 11 calculé sous sa forme acide libre.

- 5 Il est également possible d'ajuster, à une valeur standard, la concentration des solutions, après leur préparation, par addition d'eau et/ou d'alcool et/ou d'alcanolamine.

10 Les solutions obtenues par le procédé selon la présente invention se caractérisent par une très bonne stabilité au stockage à des températures de plus de 40°C à - 15°C même pendant une durée de plusieurs semaines. Lors de la conservation à des températures inférieures à -15°C les solutions deviennent plus visqueuses mais restent homogènes, elles ne donnent lieu à aucune cristallisation et redeviennent fluides
15 dès que la température remonte à -5°C.

Ces solutions conviennent particulièrement bien à la teinture de matières cellulosiques comme le coton ou le papier ainsi qu'à la teinture du cuir en nuance jaune à orangée. Ces teintures présentent des solidités au moins aussi
20 bonnes et parfois meilleures qu'avec les colorants sous forme de poudre.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans la limiter, les parties indiquées sont des parties en poids.

25 EXEMPLE 1

On dissout 307 parties d'acide nitro-4 toluène sulfonique-2 brut comportant 217 parties de produit pur, 20 parties d'acide sulfurique et 70 parties d'eau dans 700 parties d'éther méthylique du diéthylène glycol à l'aide de
30 226 parties de triéthanolamine. Tout en laissant monter la température jusqu'à 45°C on ajoute, en l'espace de 30 mn, 533 parties d'une solution à 30 % de soude. On maintient la température pendant une heure entre 45 et 48°C puis on ajoute

220 parties d'une solution à 94 % d'acide sulfurique, la température montant alors à 70°C environ. On sépare le sulfate de sodium formé par filtration. On obtient une solution contenant 12,6 % de l'acide libre du Jaune Direct 11. Cette solution
5 est parfaitement stable et ne cristallise pas, même à des températures très inférieures à 0°C. Le poids de la solution obtenue est de 1560 parties qui correspondent à 1160 parties du produit commercial en poudre. On peut amener la concentration de cette solution à une concentration telle que 150 parties de
10 solution correspondent à 100 parties de la poudre par addition de 180 parties d'eau, de triéthanolamine, d'éther méthylique ou éthylique, du diéthylène glycol, d'éthylène glycol, de diéthylène glycol ou d'éther méthylique ou éthylique de l'éthylène glycol. La solution obtenue qui comporte 1,4 % d'ions
15 sulfate reste fluide même à -20°C et ne cristallise pas au stockage.

Si on remplace les 226 parties de triéthanolamine pure par la même quantité d'un mélange comportant 93 parties de triéthanolamine pure, 4 parties de diéthanolamine et 3 parties
20 de monoéthanolamine pour 100 parties de produit brut on obtient un colorant tout aussi bon.

EXEMPLE 2

En opérant dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 mais avec 500 parties d'éther méthylique du diéthylène glycol au lieu de 700 parties on obtient 1320 parties
25 d'une solution comportant 14,5 % d'acide libre du même colorant.

EXEMPLE 3

On opère selon les indications de l'exemple 1 mais avec 600 parties d'éther méthylique du diéthylène glycol et
30 à une température de 50 à 55°C au lieu de 45-48°C. On obtient 1450 parties d'une solution comportant 13,5 % d'acide libre de colorant teignant les fibres cellulosiques ou le cuir en une nuance jaune orangée.

EXEMPLE 4

Si l'on opère comme indiqué à l'exemple 3 mais à une température de 60 à 65°C, le colorant obtenu est un orangé à tendance jaune.

5 EXEMPLE 5

En opérant selon l'exemple 3 à une température comprise entre 80 et 85°C on obtient un colorant de nuance orangée.

EXEMPLE 6

10 On remouille 100 parties de cuir velours pur chrome en présence d'un peu d'ammoniaque, rince et introduit dans un foulon contenant une solution de 10 parties du colorant de l'exemple 1 dans 2000 parties d'eau à 60°C. On foule 1 heure à 60°C puis on introduit 3 parties d'acide formique et on foule
15 encore 30 minutes. On sèche le cuir et on le soumet aux traitements habituels. On obtient un cuir teint en une nuance jaune vive bien unie.

EXEMPLE 7

Dans un désintégateur, on prépare une pâte de cellulose blanchie au bisulfite et on règle sa concentration à 25 g/l.
20 A 1600 parties de cette pâte, on ajoute 0,6 partie du colorant de l'exemple 3, on mélange et ajoute 4 parties d'une solution de colophane à 10 % dans l'eau puis 12 parties d'une solution à 10 % de sulfate d'aluminium dans l'eau puis on met en forme
25 sur machine. On obtient des feuilles teintées uniformément en jaune orangé.

EXEMPLE 8

On dissout 2 parties du colorant obtenu dans l'exemple 1 et une partie de carbonate de sodium dans 1000 parties
30 d'eau à 40°C. On introduit 100 parties d'un tissu de coton puis ajoute 10 parties de sulfate de sodium. On teint 1 heure à 90°C, rince à l'eau froide et sèche. Le tissu est teint en une nuance jaune vive.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation de colorant Jaune Direct 11, directement sous forme de solutions concentrées stables, caractérisé en ce que l'on fait réagir, à une température de 40 à 90°C, de la soude en solution aqueuse sur une solution
5 contenant de l'acide nitro-4 toluène sulfonique-2, une ou plusieurs alcanolamines et un ou plusieurs alcools comportant une fonction étheroxyde ou une deuxième fonction alcool, puis neutralise la soude par l'acide sulfurique et sépare le sulfate de sodium ainsi formé par filtration.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que pour 100 parties d'acide nitro-4 toluène sulfonique-2 on utilise 180 à 400 parties d'un ou plusieurs alcools, 70 à 150 parties d'une ou plusieurs alcanolamines et 200 à 300 parties de soude en solution aqueuse.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'acide nitro-4 toluène sulfonique-2 est un produit industriel contenant, pour 100 parties d'acide, jusqu'à 20 parties d'acide sulfurique et 60 parties d'eau.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le temps de réaction varie, selon la température utilisée, d'une demi-heure à 4 heures.
20
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'alcool est l'éthanediol ou éthylène glycol, le diéthylène glycol, l'éther méthylique ou éthylique du mono-
25 éthylène glycol, l'éther méthylique ou éthylique du diéthylène glycol ou des mélanges de ces alcools.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'alcanolamine est la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine ou des mélanges de ces alcanolamines.
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'on utilise de l'acide nitro-4 toluène sulfonique-2 contenant, pour 100 parties d'acide, 0 à 15 parties d'acide sulfurique et 0 à 40 parties d'eau, en solution dans 230 à 350 parties d'éther méthylique du diéthylène glycol ou
- 10 un mélange d'alcools contenant au moins 60 % d'éther méthylique du diéthylène glycol et de 70 à 120 parties de triéthanolamine ou un mélange de mono, di et triéthanolamines contenant au moins 90 % de triéthanolamine.
8. Solutions concentrées obtenues selon le procédé des 15 revendications 1 à 7.
9. Application des solutions concentrées selon la revendication 8 à la teinture de matières cellulosiques et du cuir.