(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 581 073**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **86 05753**

(51) Int Cl⁴ : C 09 B 31/153, 67/36; D 06 P 1/18, 3/42, 3/54.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 18 avril 1986.

(30) **Priorité :** DE, 27 avril 1985, n° P 35 15 370.9.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 44 du 31 octobre 1986.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite : SANDOZ S.A., société par actions.* — CH.

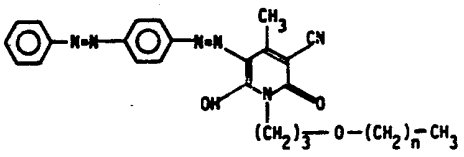
(72) **Inventeur(s) :** Ulrich Zirngibl.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Sandoz Huningue SA.

(54) Nouveaux composés disazoïques, leur préparation et utilisation de ces composés et de leurs mélanges comme colorants de dispersion.

(57) L'invention concerne les composés de formule :



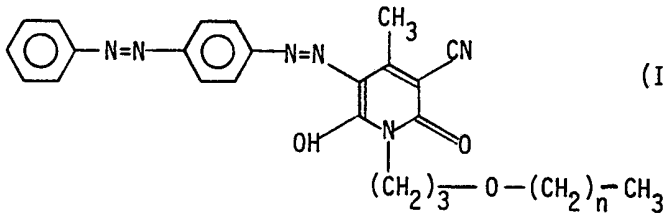
dans laquelle *n* signifie un nombre entier de 2 à 9 inclus, ainsi que les mélanges de ces composés.

Ces composés et mélanges peuvent être utilisés comme colorants de dispersion.

FR 2 581 073 - A1

La présente invention a pour objet de nouveaux composés disazoïques, leur préparation et l'utilisation de ces composés et de leurs mélanges comme colorants de dispersion.

L'invention concerne en particulier les composés disazoïques de formule I



(I)

dans laquelle n signifie un nombre entier de 2 à 9 inclus.

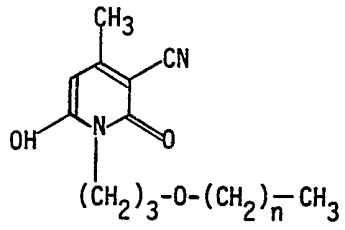
n signifie de préférence un nombre entier de 3 à 5 inclus, plus préférablement 3.

L'invention comprend également les mélanges de composés de formule I entre eux, ainsi que les mélanges comprenant un ou plusieurs composés de formule I tels que définis ci-dessus et un composé de formule I dans laquelle n signifie 0 ou 1, de préférence 1. Dans les mélanges selon l'invention, chaque composé est présent en une quantité représentant au moins 20% en poids du mélange. En particulier, les mélanges selon l'invention comprennent de 20 à 80% en poids d'un composé de formule I dans laquelle n = 2 à 9 et au plus 80% en poids d'un ou plusieurs autres composés de formule I dans laquelle n = 2 à 9, ou bien de 20 à 80% en poids d'un ou plusieurs composés de formule I dans laquelle n = 2 à 9 et de 20 à 50% en poids d'un composé de formule I dans laquelle n = 0 ou 1, chaque

composé étant présent en une quantité représentant au moins 20% en poids du mélange. Les mélanges préférés sont ceux contenant un composé de formule I dans laquelle n signifie 3. En particulier, les mélanges préférés sont ceux contenant de 30 à 80% en poids du composé de formule I dans laquelle n signifie 3 et de 20 à 50% en poids du composé de formule I dans laquelle n signifie 1, et spécialement ceux contenant de 50 à 80% en poids du composé de formule I dans laquelle n signifie 3 et de 20 à 50% en poids du composé de formule I dans laquelle n signifie 1.

La formule I représente une des formes tautomères possible des composés de l'invention. Il va de soi que l'invention n'est pas limitée aux composés représentés par la formule I mais comprend toutes les formes tautomères possibles.

Les composés de formule I peuvent être préparés selon les méthodes connues à partir de composés connus, par exemple en copulant le diazoïque du p-amino-azobenzène avec un composé de formule II



(II)

dans laquelle n a la signification donnée précédemment.

La diazotation et la copulation peuvent être effectuées selon les méthodes classiques.

Les composés et les mélanges de l'invention

peuvent être utilisés comme colorants de dispersion. Ils sont appropriés pour la teinture , le foulardage ou l'impression de substrats constitués de matières organiques hydrophobes à poids moléculaire élevé, synthétiques ou semi-synthétiques.

Pour leur utilisation comme colorants, les composés et les mélanges de l'invention peuvent être mis sous forme de préparations tinctoriales. De telles préparations tinctoriales peuvent être obtenues selon les méthodes connues, par exemple par broyage en présence d'un dispersant ou d'une charge, suivi éventuellement d'un séchage sous pression réduite ou par atomisation . Avec ces préparations on peut, après addition d'une quantité plus ou moins importante d'eau, teindre en bain long ou court, foularder ou imprimer.

Les composés et mélanges de l'invention montent bien en suspension aqueuse sur les substrats constitués de matières organiques hydrophobes à poids moléculaire élevé, synthétiques ou semi-synthétiques. Ils sont particulièrement appropriés pour la teinture, le foulardage ou l'impression des matières textiles constituées de polyester aromatique linéaire, d'hémi-pentacétate de cellulose ou de triacétate de cellulose.

La teinture, le foulardage et l'impression peuvent être effectués selon les méthodes connues, en particulier comme décrit dans le brevet français n° 1 445 371.

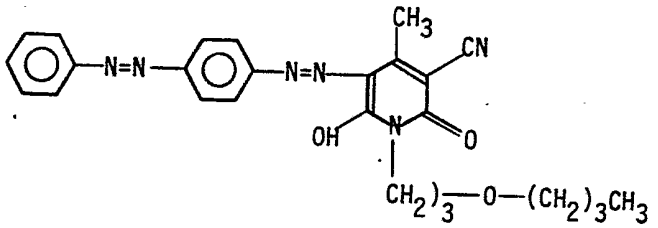
Les teintures et impressions obtenues avec les composés et mélanges de l'invention possèdent d'excellentes solidités , en particulier d'excellentes solidités à la lumière, à la thermofixation, à la sublimation et au plissage.

Les composés et mélanges selon l'invention se signalent par un pouvoir de montée très élevé, grâce à leur vitesse de montée et de fixation très élevée et au très bon épuisement du bain de teinture.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et les pourcentages sont en en poids et les températures sont données en degrés Celsius, sauf indication contraire. Une partie en volume équivaut au volume de une partie en poids d'eau.

Exemple 1

Préparation du composé de formule Ia



(Ia)

On agite pendant la nuit 32 parties de 4-aminoazobenzène dans 150 parties d'acide chlorhydrique à 15%, puis on ajoute 350 parties d'un mélange d'eau et de glace. Le mélange qui a cristallisé partiellement est ensuite diazoté pendant encore 30 minutes entre 5 et 10° avec 34 parties en volume d'une solution aqueuse 5N de nitrite de sodium. Le produit cristallisé passe en solution . Après deux heures, on décompose le faible excès d'acide nitreux avec une petite quantité d'acide amidosulfonique et on clarifie la solution du sel de diazonium de couleur brun-rouge foncé par filtration.

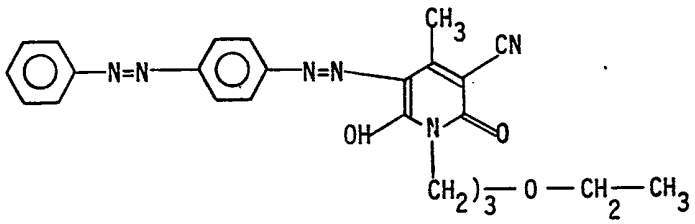
On dilue . 106 parties d'une solution aqueuse à 38,6% de 40,9 parties de 1-δ-n-butoxy-n-propyl-3-cyano-6-hydroxy-4-méthylpyridone-2 (sous forme de sel avec la monoéthanolamine) dans 300 parties d'eau glacée et on ajoute en l'espace d'environ 1 heure et sous refroidissement à une température inférieure à 10°, la solution du sel de diazonium préparée ci-dessus.

On maintient le pH entre 3 et 6 par addition d'acétate de sodium. On agite le mélange pendant plusieurs heures sans refroidissement, on filtre le produit qui a précipité et on le lave à l'eau pour le débarrasser du sel. On obtient ainsi le composé de formule 1a ; λ max. = 458 um (dans le diméthyl-formamide +1% d'acide acétique glacial).

Exemple 2

On prépare une solution de sel de diazonium à partir de 32 parties de 4-aminoazobenzène, en procédant comme décrit à l'exemple 1.

On réunit 63,6 parties d'une solution à 38,6% de 1-γ-n-butoxy-n-propyl-3-cyano-6-hydroxy-4-méthyl-pyridone-2 et 28,2 parties d'une solution à 51,9% de 1-δ-éthoxy-n-propyl-3-cyano-6-hydroxy-4-méthylpyridone-2 , on dilue le mélange avec 300 parties d'eau glacée et on ajoute, comme décrit à l'exemple 1, la solution du sel de diazonium. On procède ensuite comme décrit à l'exemple 1. On obtient ainsi un mélange contenant 60% du composé de formule 1a selon l'exemple 1 et 40% du composé de formule 2a

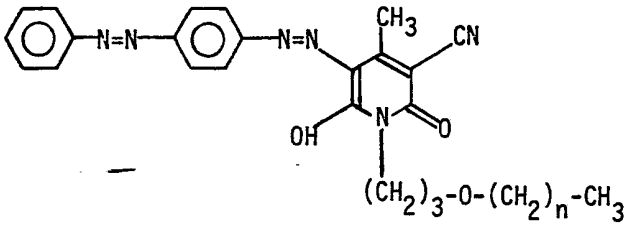


(2a)

λ max = 459 nm.

Exemples 3 à 19

Les composés de formule I



(I)

dans laquelle n a la signification donnée dans le tableau suivant, et leurs mélanges, peuvent être préparés de manière analogue à celle décrite à l'exemple 1 ou 2 à partir des produits de départ appropriés.

(Tableau voir pages suivantes)

TABLEAU

EX. No.	n	%	λ max (nm)
3	2	100	461
4	5	100	461
5	7	100	460
6	3 0	75 25	460
7	3 4	50 50	460
8	3 5	67 33	460
9	2 3	50 50	459
10	4 1	50 50	461
11	3 7	70 30	460
12	3 0 1	50 20 30	461
13	1 3 5	33 1/3 33 1/3 33 1/3	461
14	1 2 3	30 30 40	460
15	2 5 7	40 35 25	460
16	0 2 4	40 30 30	461

TABLEAU (suite)

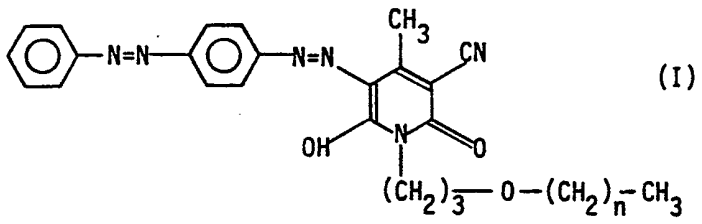
EX. No.	n	%	λ max(nm)	
17	1	30	459	
	3	50		
	9	20		
18	0	25	460	
	1	25		
	2	25		
	3	25		
19	1	47.5		Couleur brun-jaune
	3	47.5		
	C.I. Disperse Red 73	5		

Exemple d'application

Dans un broyeur à billes de verre , on broie 250 parties d'une pâte aqueuse à 16% du mélange obtenu à l'exemple 2 avec 60 parties d'un agent de dispersion du commerce à base de ligninesulfonate , jusqu'à ce que le diamètre moyen des particules ne dépasse pas 1 µm. On filtre les billes de verre et on règle le pH à 7 - 8. On sèche ensuite la préparation dans un atomiseur à air chaud. La poudre fine ainsi obtenue contient 40% du mélange pur de colorant. On agite une partie de la préparation ainsi obtenue dans 4000 parties d'eau chauffée à 60° et tamponnée à pH 5. Avec ce bain de teinture, on teint pendant une heure à 130° 100 parties d'un tissu de polyester dans un appareil de teinture fermé. Après avoir refroidi, on rince le tissu teint, on le savonne , on le rince à l'eau et on le sèche. On obtient ainsi une teinture unie présentant de bonnes solidités.

REVENDICATIONS

1.- Les composés disazoïques répondant à la formule I



(I)

dans laquelle n signifie un nombre entier de 2 à 9 inclus.

2.- Un composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que n signifie 3.

3.- Les mélanges de composés de formule I, spécifiés à la revendication 1, entre eux.

4.- Les mélanges comprenant un ou plusieurs composés de formule I tels que spécifiés à la revendication 1, et un composé de formule I représenté à la revendication 1 et dans laquelle n signifie 0 ou 1.

5.- Un mélange selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que chaque composé est présent en une quantité représentant au moins 20% en poids du mélange.

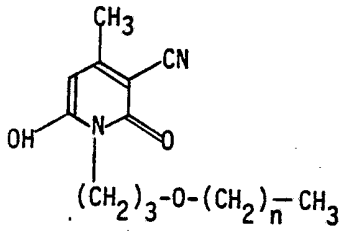
6.- Un mélange selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend de 20 à 80% en poids d'un composé de formule I tel que spécifié à la revendication 1, et au plus 80% en poids d'un ou plusieurs autres composés de formule I tels que spécifiés à la revendication 1, chaque composé étant présent en une quantité représentant au moins 20% en poids du mélange.

7.- Un mélange selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend de 20 à 80% en poids d'un ou plusieurs composés de formule I tels que spécifiés à la revendication 1, et de 20 à 50% en poids d'un composé de formule I telle que représentée à la revendication 1 et dans laquelle n signifie 0 ou 1, chaque composé étant présent en une quantité représentant au moins 20% en poids du mélange.

8.- Un mélange selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend de 30 à 80% en poids d'un composé de formule I dans laquelle n signifie 3 , et de 20 à 50% en poids d'un composé de formule I dans laquelle n signifie 1.

9.- Un mélange comprenant 47,5% d'un composé de formule I représentée à la revendication 1 et dans laquelle n signifie 1, 47,5% d'un composé de formule I représentée à la revendication 1 et dans laquelle n signifie 3, et 5% du colorant C.I. Disperse Red 73.

10.- Un procédé de préparation des composés de formule I spécifiés à la revendication 1, caractérisé en ce qu'on copule le diazoïque du p-aminoazobenzène avec un composé de formule II



(II)

dans laquelle n a la signification donnée à la revendication 1.

11.- L'utilisation des composés ou mélanges spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 9, comme colorants pour la teinture, le foulardage ou

l'impression des substrats constitués de matières organiques hydrophobes à poids moléculaire élevé, synthétiques ou semi-synthétiques.

12.- Un substrat constitué de matières organiques hydrophobes à poids moléculaire élevé, synthétiques ou semi-synthétiques, caractérisé en ce qu'il a été teint ,foulardé ou imprimé avec les composés ou mélanges spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 9.