

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 30 novembre 1984.

③0 Priorité : CH, 2 décembre 1983, n° 6465/83-1.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 23 du 7 juin 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : CIBA-GEIGY AG. — CH.

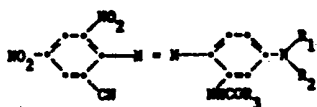
⑦2 Inventeur(s) : Peter Liechti.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et Petit.

⑤4 Mélanges de colorants, leur procédé de préparation et leur utilisation pour la teinture et l'impression de matières textiles.

⑤7 Les mélanges d'au moins deux colorants en dispersion différents répondant à la formule :

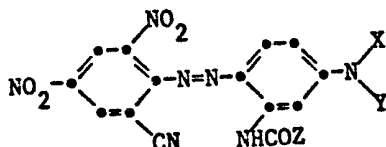


dans laquelle R₁ et R₂ désignent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C₃-C₈, et R₃ un radical alkyle en C₁-C₂, le nombre des atomes de C du groupe alkyle de R₁, R₂ et R₃ étant collectivement d'au moins 7 et d'au plus 14 par molécule de colorant, se signalent par une bonne résistance au pH et un très bon pouvoir de montée et d'épuisement. Utilisation de ces mélanges pour la teinture de fibres de polyester.

Mélanges de colorants, leur procédé de préparation et leur utilisation pour la teinture et l'impression de matières textiles

L'invention concerne de nouveaux mélanges de colorants, un procédé pour leur préparation ainsi que leur utilisation pour la teinture et l'impression de matières textiles.

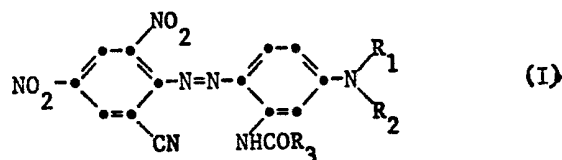
On connaît les colorants répondant à la formule :



(dans laquelle Y et X désignent indépendamment l'un de l'autre un alkyle, et Z un méthyle ou un éthyle). C'est ainsi par exemple que le colorant avec X = Y = éthyle, et Z = méthyle est un colorant qui se rencontre fréquemment dans la pratique, mais qui est très rapidement détruit à des pH du bain de teinture supérieurs à 5, et n'a donc aucune importance dans la teinture par épuisement. Il est utilisé par conséquent presque exclusivement dans la teinture en continu. Si l'on allonge X et Y jusqu'au radical propyle, le colorant s'épuise il est vrai encore de façon satisfaisante et présente un bon pouvoir de montée, mais sa résistance au pH n'est qu'insuffisamment améliorée. C'est seulement avec X et Y = butyle que la résistance au pH satisfait aux exigences de la teinture par épuisement ; cependant, ce colorant s'épuise encore mal et il présente un pouvoir de montée insuffisant.

On a trouvé à présent que des mélanges de tels colorants, principalement du colorant dipropylique avec le colorant dibutylique présentaient de manière étonnante tant une très bonne résistance au pH qu'un très bon pouvoir de montée et un très bon pouvoir d'épuisement.

L'invention concerne donc un mélange de colorants contenant au moins deux colorants, qui répondent à la formule I



5

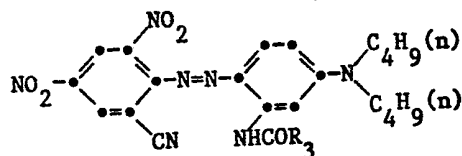
dans laquelle R_1 et R_2 désignent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C_3-C_8 , et R_3 un radical alkyle en C_1-C_2 , le nombre des atomes de carbone alkyl-
 10 collectively d'au moins 7 et au plus de 14, en parti-
 culier de 7 à 11.

Les mélanges de colorants préférés contiennent deux colorants répondant à la formule I dans le rapport de
 30-70 % en poids du premier colorant à 70-30 % en poids
 15 de l'autre colorant. Il s'agit en particulier d'un rapport
 de 50:50 % en poids.

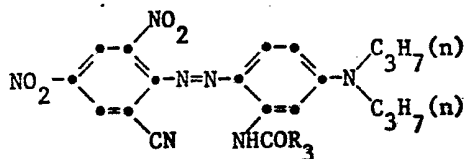
Si R_1 et R_2 désignent indépendamment l'un de l'autre un alkyle en C_3-C_8 , il s'agit d'un alkyle non ramifié ou ramifié, par exemple d'un n-propyle, isopropyle, n-butyle,
 20 sec-butyle, i-butyle, n-hexyle, n-octyle et 2-éthylhexyle.
 Les deux radicaux R_1 et R_2 peuvent ici être identiques ou différents l'un de l'autre.

Des mélanges de colorants préférés contiennent les colorants répondant aux formules

25

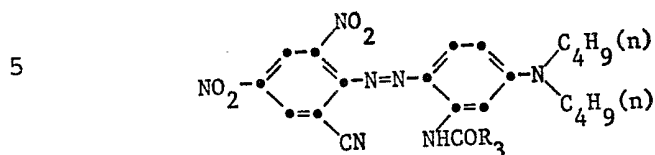


30 et

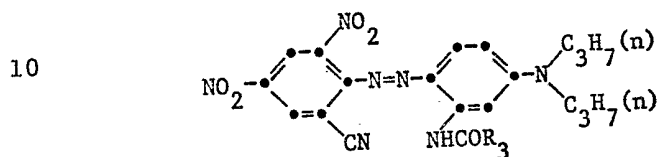


35

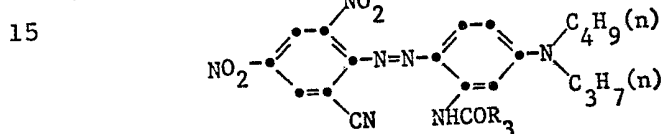
ou les colorants répondant aux formules



et



et



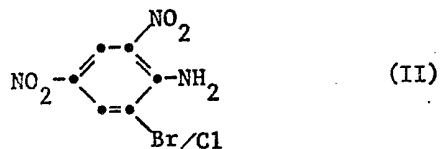
20 dans lesquelles R_3 a chaque fois la signification indiquée.

Les mélanges de colorants conformes à l'invention peuvent être préparés selon diverses possibilités, par exemple

a) en mélangeant au moins deux colorants différents les
25 uns des autres répondant à la formule I, ou

b) en fondant les uns avec les autres au moins deux colorants répondant à la formule I différents les uns des autres, ou

c) en diazotant un constituant diazoïable répondant
30 à la formule

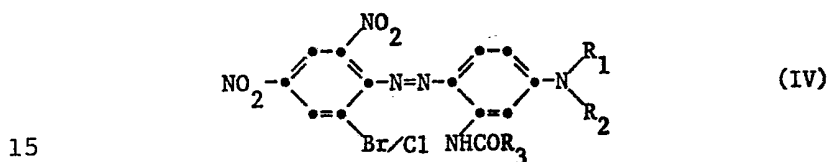


et en copulant le diazo obtenu sur un mélange d'au moins deux constituants de copulation différents les uns des autres répondant à la formule



dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 ont la signification indiquée, et en faisant réagir le mélange des produits de copulation

10 répondant à la formule



avec un cynure métallique dans des solvants organiques polaires contenant le cas échéant de l'eau, pour donner un mélange des colorants répondant à la formule I.

20 Si l'on travaille selon la variante a) du procédé, la préparation du mélange de colorants conforme à l'invention consiste à mélanger les divers colorants répondant à la formule I les uns avec les autres à la température ambiante, à sec ou au mouillé. On ajoute avantageusement

25 encore à ce mélange des agents dispersants, principalement de nature anionique ou non ionique et de l'eau et on broie ce mélange à l'aide d'auxiliaires de broyage (par exemple des billes de verre) pour donner une dispersion prête à l'emploi.

30 Des agents dispersants anioniques envisageables à cet effet sont par exemple les produits de condensation d'acides naphthalènesulfoniques et de formaldéhyde, en particulier des dinaphtylméthanedisulfonates ou des lignosulfonates modifiés.

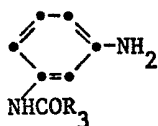
35 Des exemples d'agents dispersants non ioniques

connus et particulièrement appropriés sont des produits d'addition d'environ 3 à 40 moles d'oxyde d'éthylène sur des alkylphénols, des alcools gras et des amines grasses.

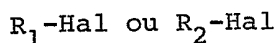
- 5 Si l'on utilise pour la préparation du mélange de colorants conforme à l'invention la variante b) indiquée, les colorants sont fondus ensemble en une masse fondue homogène, puis laissés à refroidir, et le cas échéant, broyés avec des agents dispersants anioniques ou non
 10 ioniques et de l'eau en présence d'auxiliaires de broyage ; selon cette variante également, on obtient une dispersion prête à l'emploi.

- Dans la variante c) du procédé, enfin, les produits de départ répondant aux formules II et III sont connus
 15 et peuvent être préparés par des procédés connus. On obtient ainsi par exemple les constituants de copulation répondant à la formule III en faisant réagir les acétamido-anilines appropriés répondant à la formule

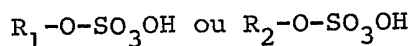
20



avec des halogénures d'alkyle répondant aux formules



- 25 ou avec des alkylsulfates répondant aux formules

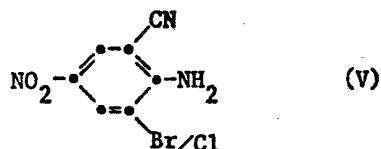


en présence d'accepteurs d'acide tels que par exemple des carbonates alcalins, principalement du carbonate de sodium.

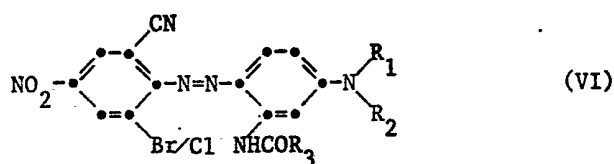
- La réaction de copulation du mélange des constituants
 30 de copulation répondant à la formule III avec le constituant diazo répondant à la formule II s'effectue par une technique connue, et l'on obtient un mélange des produits de copulation répondant à la formule IV. Ce mélange peut être isolé. On remplace ensuite dans ce mélange l'atome
 35 d'halogène du constituant diazoïque par le groupe cyano ;

ceci s'effectue en faisant réagir le mélange des produits de copulation répondant à la formule IV avec des cyanures métalliques. Cette réaction, qui est effectuée de préférence avec du cyanure de cuivre, s'effectue de préférence dans un solvant polaire contenant éventuellement de l'eau tel que le diméthyl sulfoxyde, le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone ou des mélanges pyridine-eau à une température d'environ 40 à 150°C, de préférence de 80 à 130°C. Par ce procédé, on obtient un mélange de colorants répondant à la formule I.

Une autre possibilité analogue de préparation de mélanges de colorants répondant à la formule I consiste à diazoter un constituant diazo répondant à la formule V



et à le faire réagir avec un mélange de constituants de copulation répondant à la formule III pour donner un mélange de produits de copulation répondant à la formule



et à échanger l'atome d'halogène dans le constituant diazoïque par un groupe nitro au moyen d'un nitrite alcalin et ses sels de cuivre.

Les nouveaux mélanges de colorants répondant à la formule I sont utilisés pour la teinture et l'impression de matières, en particulier de matières textiles, qui peuvent être teintées avec des colorants en dispersion. Avant leur utilisation, les mélanges de colorants sont

avantageusement transformés en préparation de colorants, dans la mesure où ceci n'a pas déjà été effectué lors de leur préparation. A cet effet, on peut les broyer, de façon que leurs tailles de particules soient en moyenne entre
5 0,01 et 10 μ m. Le broyage peut s'effectuer en présence d'agents dispersants. On broie par exemple le mélange de colorants séchés avec un agent dispersant ou on le malaxe sous forme de pâte avec un agent dispersant, puis on le sèche sous vide ou par pulvérisation. Avec les préparations
10 ainsi obtenues, on peut après addition d'eau teindre, foularder ou imprimer en bains longs (rapport de bain supérieur à 1:5) ou en bains courts (rapport de bain 1:1 à 1:5).

Les nouveaux mélanges de colorants s'épuisent remarquablement en suspension ou dispersion aqueuse sur des corps
15 fêonnés en substances macromoléculaires intégralement synthétiques ou semi-synthétiques. Ils sont particulièrement appropriés à la teinture, au foulardage ou à l'impression de fibres, de filaments ou de voiles, de tissus ou de tricot,
20 en polyesters aromatiques, linéaires, ainsi qu'en 2 1/2 acétate de cellulose et en triacétate de cellulose. De même, des polyamides synthétiques, des polyoléfines, des produits de polymérisation de l'acrylonitrile et des composés polyvinyliques peuvent être teints et imprimés avec ceux-ci.
25 On obtient des teintures particulièrement précieuses sur des polyesters aromatiques linéaires. Ceux-ci sont en général des produits de polycondensation de l'acide téréphtalique et de glycols, en particulier d'éthylène-glycol, ou des produits de polycondensation de l'acide téréphtalique et
30 du 1,4-bis-(hydroxyméthyl)-hexahydro-benzène.

On teint les fibres de polyester par des procédés connus en soi en présence de véhicules à des températures comprises entre environ 80 et 125°C ou en l'absence de véhicules sous pression à 100 à 140°C environ, par le procédé
35 d'épuisement. On peut en outre foularder ou imprimer ces

fibres avec des dispersions aqueuses des mélanges de colorants, et fixer l'imprégnation obtenue à environ 140 à 230°C, par exemple à l'aide de vapeur d'eau, de chaleur de contact ou d'air chaud. Le 2 1/2 acétate de cellulose est teint de préférence entre environ 65 et 85°C et le triacétate de cellulose à des températures allant jusqu'à 115°C.

Le plus souvent, on ajoute les agents dispersants habituels déjà cités, qui sont de préférence anioniques ou non ioniques et peuvent être utilisés également en mélange entre eux.

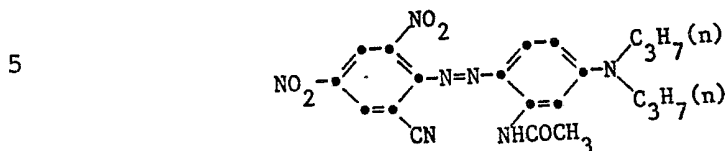
Lors du foulardage et de l'impression, on utilise les agents épaississants habituels, par exemple, des produits naturels modifiés ou non modifiés, par exemple des alginates, de la British-gum, de la gomme arabique, de la gomme cristal, de la farine de caroube, de la gomme adraganthe, de la carboxyméthylcellulose, de l'hydroxyéthylcellulose, de l'amidon ou des produits synthétiques, par exemple des polyacrylamides ou des alcools polyvinyliques.

Les teintures obtenues présentent de bonnes solidités générales ; il faut insister particulièrement sur la possibilité de les mélanger avec des colorants quelconques, principalement des colorants jaunes, et sur le fait qu'ils ne présentent aucun "affaiblissement catalytique" lorsqu'ils sont appliqués sur une matière textile, qu'ils présentent une bonne résistance au pH principalement dans le procédé par épuisement et que leur pouvoir de montée est très bon et très uniforme.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention ; les températures sont indiquées en degrés Celsius ; les parties (P) sont des parties en poids, sauf indications contraires.

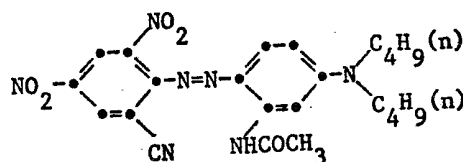
Exemple 1

On mélange 2,5 parties du colorant répondant à la formule



et 2,5 parties du colorant répondant à la formule

10



15

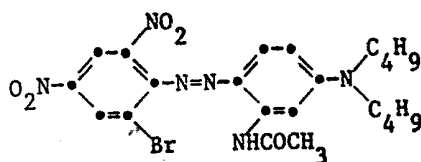
et on les broie avec des parties d'un dispersant pauvre en sel (du type acide dinaphtylméthanesulfonique) dans 85 parties d'eau, à l'aide de 300 parties de billes de verre de 0,5 mm de diamètre dans un broyeur à microsol.

20 La dispersion obtenue, qui contient un mélange de colorants, peut être utilisée pour la teinture de matières de polyester.

Les colorants répondant aux formules ci-dessus sont obtenus comme suit :

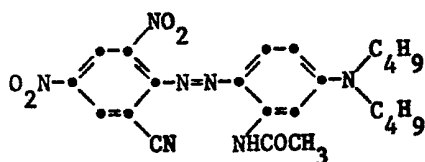
On dissout 8,6 parties (environ 0,033 mole) de 3-dibutylaminoacétanilide, (préparé en chauffant pendant 8 heures, à la température du reflux, du 3-aminoacétanilide avec du bromure de butyle en excès, en présence de carbonate de sodium) dans 300 parties d'acide acétique aqueux à 50 %, et sur une durée de deux heures, on leur ajoute goutte à goutte une solution de sel de diazonium préparée à partir de 7,9 parties (0,03 mole) de 2,4-dinitro-6-bromaniline avec 5,1 partie d'acide nitrosyl sulfurique à 40 % dans 12 parties d'acide sulfurique à 96 %. Le colorant répondant à la formule

35



5 qui précipite est filtré sous vide, lavé avec de l'eau puis avec du méthanol et séché. On obtient 13,7 parties (85,3 % de la théorie) d'une poudre bleu foncé fondant à 195 à 197° .

10 10,7 parties (0,02 mole) de celle -ci sont dissoutes dans 95 parties de pyridine, additionnées de 1,9 partie de cynaure de cuivre I et de 55 parties d'eau et agitées pendant 10 heures à 60-70°, filtrées sous vide à 50°, lavées avec un mélange pyridine-eau à 50° puis à l'eau
15 et séchées. On obtient le colorant répondant à la formule

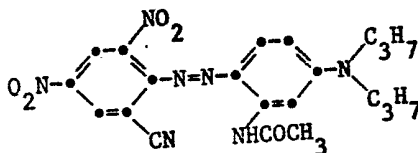


20

sous la forme d'une poudre brun verdâtre fondant à 196 à 198° . Rendement 6,6 parties (environ 69 % de la théorie).

On obtient d'une manière analogue le colorant répondant à la formule :

25



30

fondant à 192-194°

Exemple 2

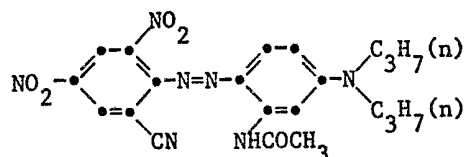
On aboutit à une dispersion analogue à celle décrite dans l'exemple 1, lorsqu'on fond ensemble les deux colorants conformes à l'exemple 1 dans le rapport 1:1 (point de
35

fusion 172 à 174°) puis lorsqu'on les disperse.

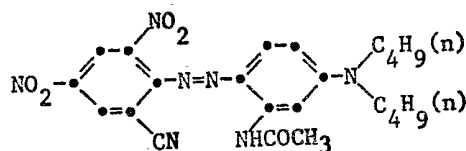
Exemple 3

Le mélange de colorants, contenant les colorants répondant aux formules

5



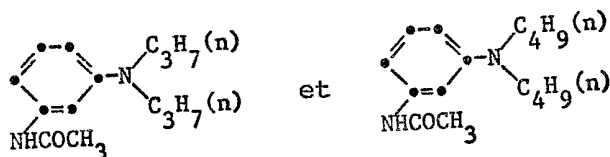
10 et



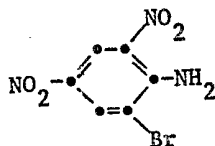
15

est obtenu dans le rapport d'environ 50:50 % en poids en copulant des quantités équimolaires des deux constituants de copulation répondant aux formules :

20



25 avec un constituant diazotable diazoté répondant à la formule :



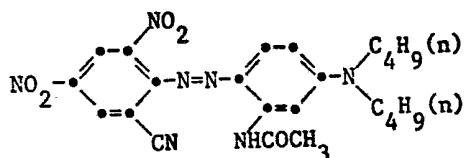
30

et en faisant réagir le mélange obtenu pour donner le dérivé cyané correspondant comme il a été décrit dans l'exemple 1.

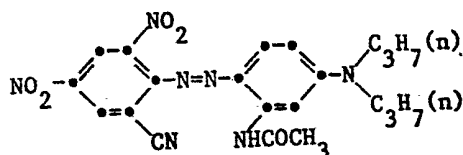
35

Exemple 4

Si l'on fond 7 parties du colorant répondant à la formule



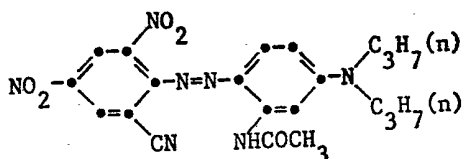
avec 3 parties du colorant répondant à la formule



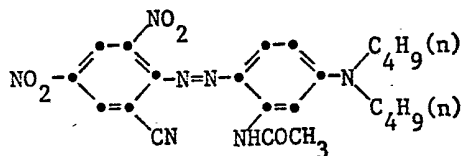
on obtient un mélange de colorants ayant un point de fusion de 183 à 186°

Exemple 5

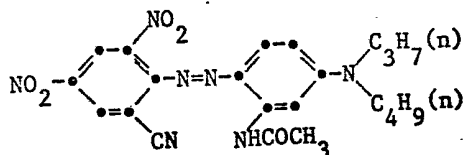
On obtient un mélange de colorants contenant les colorants répondant aux formules



et



et



en copulant les acétylaminoanilides obtenus par alkylation mixte avec des quantités équimolaires de bromure de n-propyle et de n-butyle, avec de la dinitrobromaniline diazotée et en transformant le mélange obtenu en un mélange
 5 des dérivés cyanés correspondants.

Exemple 6

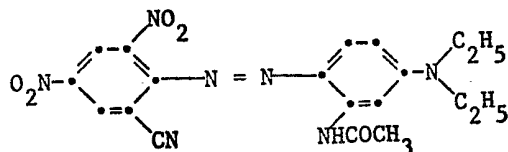
On teint à 130° pendant une heure 4000 parties d'un tissu de polyester (Diolen) marque déposée dans 100.000 parties d'un bain de teinture qui contient 192 parties de
 10 la dispersion suivant l'exemple 1 (correspondant à 9,6 parties de colorants mélangés) ainsi que 50 parties d'un agent mouillant (par exemple un méthyltauride d'acide gras) et 50 parties d'un dispersant (par exemple à base de dinaphtylméthanesulfonate).

15 On obtient une coloration bleu foncé ayant une très bonne solidité à la lumière. Le bain de teinture est complètement épuisé.

Si l'on utilise à la place du mélange de colorants 9,6 parties de chacun des colorants individuels, l'épuisement du bain est beaucoup moins bon, et dans le cas
 20 du colorant dibutyle, la coloration est beaucoup moins profonde.

Exemple 7

Si l'on effectue des teintures conformément à
 25 l'exemple 6, mais avec cette différence que les teintures sont tamponnées à pH 4, 5, 6, 7 et 8, on constate seulement à pH 6 une faible modification de nuance, et seulement à pH 7 une coloration plus faible, tandis qu'une teinture comparative contenant le colorant unique répondant à la
 30 formule

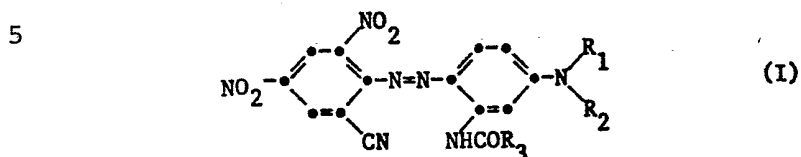


35

est nettement plus faible dès pH 5.

REVENDICATIONS

1. Mélange de colorants contenant au moins deux colorants , qui répondent à la formule I



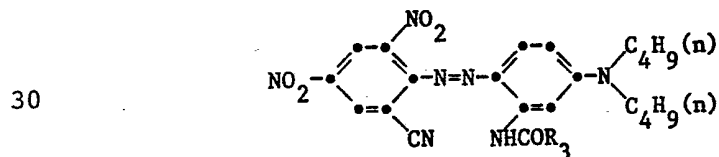
10 dans laquelle R_1 et R_2 désignent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C_3-C_8 , et R_3 un radical alkyle en C_1-C_2 , le nombre des atomes de carbone de l'alkyle de R_1 et R_2 et R_3 par molécule de colorant étant collectivement d'au moins 7, et d'au plus 14.

15 2. Mélange de colorants selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient deux colorants répondant à la formule I.

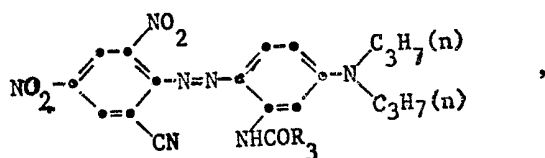
20 3. Mélange de colorants selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il contient les deux colorants dans le rapport de 30-70 % en poids d'un colorant à 70-30 % en poids de l'autre colorant.

4. Mélange de colorants selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il contient les deux colorants dans le rapport de 50 % en poids d'un colorant à 50 % en poids de l'autre colorant.

25 5. Mélange de colorants selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il contient les colorants répondant aux formules



et

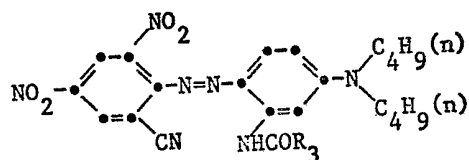


5

dans lesquelles R_3 a la signification indiquée dans la revendication 1.

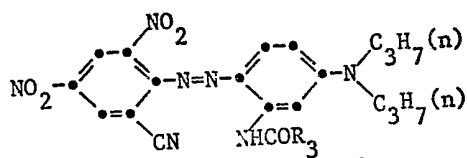
6. Mélange de colorants selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient les colorants répondant aux formules

15



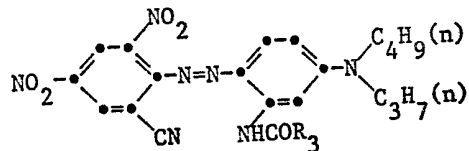
et

20



et

25



dans lesquelles R_3 a la signification indiquée dans la revendication 1.

7. Procédé de préparation du mélange de colorants selon la revendication 1, caractérisé en ce que

a) on mélange entre eux au moins deux colorants répondant à la formule I différents les uns des autres, ou

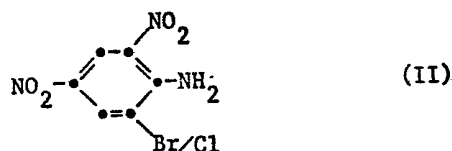
b) on fond les uns avec les autres au moins deux colo-

35

rants répondant à la formule I différents les uns des autres, ou

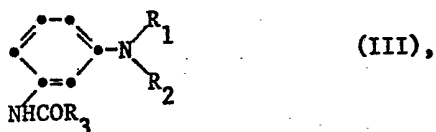
c) on diazote un constituant diazotable répondant à la formule

5



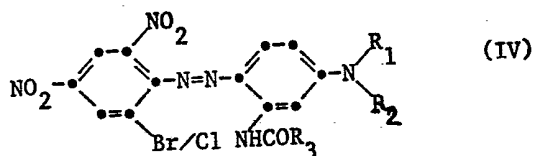
10 et on copule le diazo obtenu sur un mélange de constituants de copulation répondant à la formule

15



dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 ont la signification indiquée à propos de la formule I de la revendication 1, et on fait réagir le mélange des produits de copulation répondant à la formule

20



25 avec un cyanure métallique dans des solvants organiques polaires, contenant le cas échéant de l'eau, pour donner un mélange du colorant répondant à la formule I selon la revendication 1.

30 8. Utilisation du mélange de colorants selon la revendication 1 ou du mélange de colorants obtenu suivant l'un des procédés selon la revendication 6 pour la teinture et l'impression de matières textiles.

35 9. Utilisation selon la revendication 7, pour la teinture et l'impression de matières de polyester dans le procédé par épuisement.

10. Matières textiles teintées et imprimées selon
les revendications 8 et 9.