



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: C 09 B 29/08

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

FASCICULE DU BREVET A5

11

623 343

21 Numéro de la demande: 11307/77

22 Date de dépôt: 15.09.1977

30 Priorité(s): 12.10.1976 FR 76 30579

24 Brevet délivré le: 29.05.1981

45 Fascicule du brevet
publié le: 29.05.1981

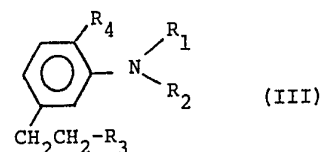
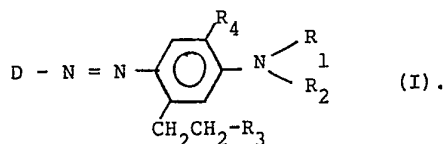
73 Titulaire(s):
Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Paris (FR)

72 Inventeur(s):
Paul Bourdauducq, Franqueville-St-Pierre (FR)
Claude Brouard, St-Pierre-les-Elbeuf (FR)
Jean-Pierre Stiot, St-Pierre-les-Elbeuf (FR)

74 Mandataire:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

54 Procédé pour la préparation de nouveaux colorants azoïques de dispersion.

57 Sont préparés des colorants azoïques de dispersion de formule (I)



Dans la formule (I) D représente le reste d'une amine aromatique diazotable, homocyclique ou hétérocyclique, dépourvue de groupe acide sulfonique, R₁ et R₂ représentent chacun un radical alkyle éventuellement substitué par un atome d'halogène ou par un groupe hydroxy, alcoxy, acyloxy ou carbalcoxy, R₃ représente un radical cyano, carbamoyle, carboxy ou carbalcoxy, et R₄ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle ou alcoxy.

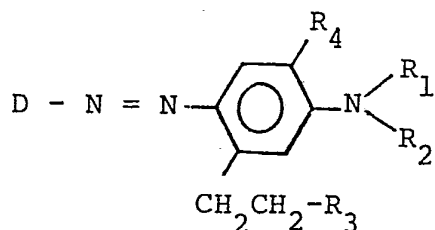
Le procédé est effectué par la copulation d'un dérivé diazoïque d'une amine aromatique D-NH₂ avec un composé de formule (III)

dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄ ont les mêmes significations que ci-dessus.

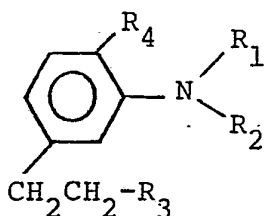
Les colorants ainsi obtenus sont utilisables comme colorants de dispersion.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la préparation de colorants azoïques de dispersion répondant à la formule (I)

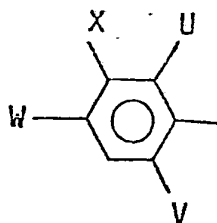


dans laquelle D représente le reste d'une amine aromatique diazotable, homocyclique ou hétérocyclique, dépourvue de groupe acide sulfonique, R_1 et R_2 représentent chacun un radical alkyle éventuellement substitué par un atome d'halogène ou par un groupe hydroxy, alcoxy, acyloxy ou carbalcoxy, R_3 représente un radical cyano, carbamoyle, carboxy ou carbalcoxy, et R_4 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle ou alcoxy, qui consiste à copuler le dérivé diazoïque d'une amine aromatique $D-NH_2$ avec un composé de (III)



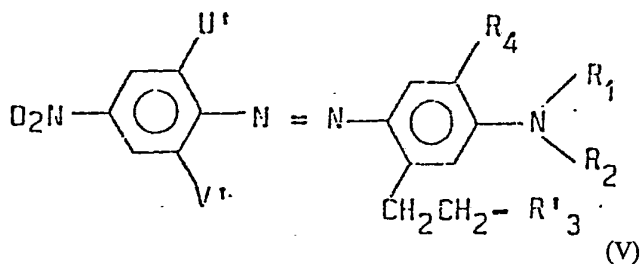
dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ont les mêmes significations que ci-dessus.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel D est un reste de formule



dans laquelle U représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle, alcoxy, carbalcoxy, acyle, nitro, cyano ou sulfamoyle, V représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle, cyano ou trifluorométhyle, W représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical nitro, cyano, carbalcoxy, acyle, ou arylazo éventuellement substitué, et X représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle, alcoxy, carbalcoxy, acylamino, nitro ou cyano.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit répond à la formule (V)



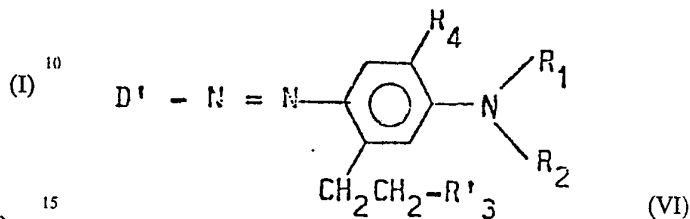
dans laquelle U' et V' sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, de chlore ou de brome ou un radical cyano ou nitro, R'_3 représente un radical cyano ou

2

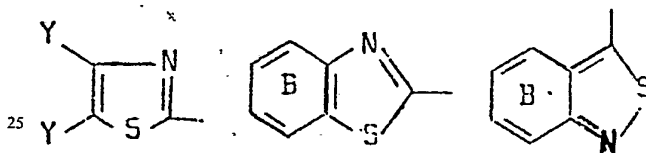
carbalcoxy, et R_1 , R_2 et R_4 ont les mêmes significations que dans la revendication 1.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel D est un reste thiazolyle-2, benzothiazolyle-2 ou benzisothiazol-2,1 yle-3 éventuellement substitué par des substituants non ioniques.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit répond à la formule (VI)



dans laquelle R_1 , R_2 et R_4 ont les mêmes significations que dans la revendication 1, R'_3 représente un radical cyano ou carbalcoxy, et D' représente un reste hétérocyclique répondant à l'une des formules suivantes:



où chaque Y représente un atome d'hydrogène ou un substituant non ionique et les noyaux B peuvent être substitués par un ou deux substituants non ioniques.

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les radicaux alkyle et/ou alcoxy contiennent 1 ou 2 atomes de carbone.

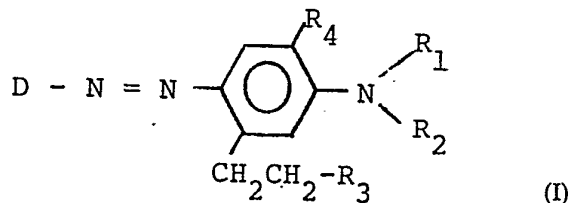
7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel R_4 est un atome d'hydrogène ou de chlore ou un groupe méthyle ou méthoxy.

8. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'un au moins des symboles R_1 et R_2 est éthyle, β -hydroxyéthyle, β -acétoxyéthyle ou β -carbométhoxyéthyle.

9. Colorants azoïques de formule (I), obtenus par le procédé selon la revendication 1.

L'invention a pour objet un nouveau procédé pour la préparation de composés azoïques insolubles ou très peu solubles dans l'eau, utilisables notamment comme colorants de dispersion.

Les colorants obtenus par le procédé selon l'invention peuvent être représentés par la formule générale:



dans laquelle D représente le reste d'une amine aromatique diazotable, homocyclique ou hétérocyclique, dépourvue de groupe acide sulfonique, R_1 et R_2 représentent chacun un radical alkyle éventuellement substitué par un atome d'halogène ou par un groupe hydroxy, alcoxy, acyloxy ou carbalcoxy, R_3 représente un radical cyano, carbamoyle, carboxy ou carbalcoxy, et R_4 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène (de préférence le chlore ou le brome) ou un radical alkyle ou alcoxy.

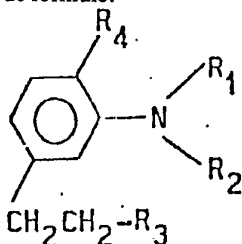
Les radicaux alkyle ou alcoxy peuvent contenir 1 à 4 atomes de carbone et sont de préférence ceux contenant 1 ou 2 atomes de carbone. Quand R_3 représente un radical carbalcoxy, celui-ci

peut contenir 2 à 5 atomes de carbone et est de préférence le radical carbométhoxy ou carbéthoxy. Comme substituants éventuels des radicaux alkyle R_1 et R_2 , on peut citer par exemple les atomes d'halogène (de préférence le chlore ou le brome), mais surtout les groupes hydroxy, carbalcoxy (de préférence carbométhoxy ou carboéthoxy), alcoxy (de préférence méthoxy ou éthoxy) et alcyloxy (de préférence acétoxy ou propioniloxy).

Les colorants de formule (I) sont préparés par copulation du dérivé diazoïque d'une amine de formule:

$D-NH_2$

avec un copulant de formule:

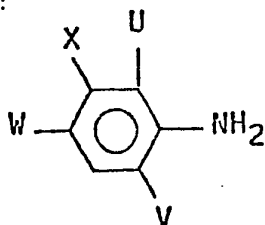


dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ont les mêmes significations que ci-dessus.

La diazotation de l'amine de formule (II) peut être effectuée par exemple à l'aide d'un acide minéral et de nitrite de sodium ou à l'aide d'une solution d'acide nitrosylsulfurique dans l'acide sulfurique concentré à une température comprise entre $-10^\circ C$ et $+40^\circ C$, de préférence entre $-10^\circ C$ et $+5^\circ C$.

La copulation est généralement effectuée en milieu acide éventuellement tamponné, à une température comprise entre $-10^\circ C$ et $+40^\circ C$, de préférence entre $0^\circ C$ et $5^\circ C$. Comme agent tampon, on utilise en général l'acétate de sodium.

L'amine de formule (II) peut être mono- ou bicyclique, homocyclique ou hétérocyclique. Comme amines homocycliques conviennent en particulier les aminobenzènes, principalement ceux qui portent des substituants négatifs, par exemple ceux de formule:



dans laquelle U représente un atome d'hydrogène ou d'halogène (de préférence le chlore ou le brome) ou un radical alkyle, alcoxy, carbalcoxy, acyle, nitro, cyano ou sulfamoyle, V représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle, cyano ou trifluorométhyle, W représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical nitro, cyano, carbalcoxy, acyle ou arylazo éventuellement substitué, et X représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle, alcoxy, carbalcoxy, acylamino, nitro ou cyano.

Comme exemples d'amines homocycliques de formule (II), on peut citer à titre non limitatif les composés suivants: amino-1 chloro-4 benzène; amino-1 bromo-4 benzène; amino-1 méthyl-4 benzène; amino-1 nitro-4 benzène; amino-1 cyano-4 benzène; amino-1 dicyano-2,5 benzène; amino-1 carbométhoxy-4 benzène; amino-1 carbéthoxy-4 benzène; amino-1 dichloro-2,4 benzène; amino-1 dibromo-2,4 benzène; amino-1 méthyl-2 chloro-4 benzène; amino-1 trifluorométhyl-2 chloro-4 benzène; amino-1 cyano-2 chloro-4 benzène; amino-2 nitro-4 benzène; amino-1 cyano-2 nitro-4 bromo-6 benzène; amino-1 carbométhoxy-2 chloro-4 benzène; amino-1 carbométhoxy-2 nitro-4 benzène; amino-1 chloro-2 cyano-4 benzène; amino-1 bromo-2 cyano-4 benzène; amino-1 chloro-2 nitro-4 benzène; amino-1 chloro-2 carbéthoxy-4 benzène; amino-1 dinitro-2,4 benzène; amino-1 dicyano-2,4 benzène; ami-

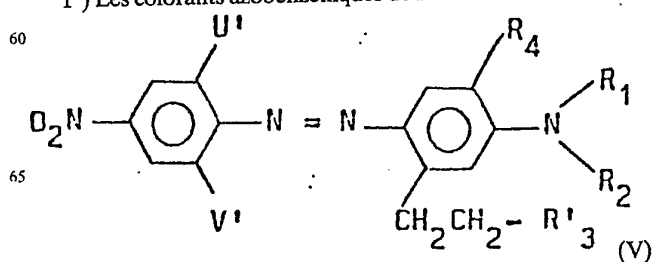
no-1 dichloro-2,6 cyano-4 benzène; amino-1 dichloro-2,6 nitro-4 benzène; amino-1 dibromo-2,6 nitro-4 benzène; amino-1 dicyano-2,4 chloro-6 benzène; amino-1 dinitro-2,4 chloro-6 benzène; amino-1 chloro-3 cyano-4 benzène; amino-1 cyano-2 chloro-5 benzène; amino-1 dicyano-2,4 benzène; amino-1 cyano-2 trichloro-4,5,6 benzène; amino-1 méthoxy-2 nitro-4 benzène; amino-1 cyano-2 nitro-4 chloro-6 benzène; amino-1 dinitro-2,4 cyano-6 benzène; amino-1 dinitro-2,4 bromo-6 benzène; amino-1 dicyano-2,6 nitro-4 benzène; amino-1 dicyano-2,6 chloro-4 benzène; amino-1 dicyano-2,6 carbométhoxy-4 benzène; amino-1 dicyano-2,6 méthyl-4 benzène; amino-1 méthyl-2 nitro-4 benzène; amino-1 bromo-2 nitro-4 benzène; amino-1 mésyl-2 nitro-4 benzène; amino-1 dichloro-2,5 cyano-4 benzène; amino-1 cyano-2 benzène; amino-4 diphenyle; amino-4 diphenyléther; amino-1 acétylamino-4 benzène; cyclohexyl-1 amino-4 benzène; cyclohexyl-1 nitro-3 amino-4 benzène; amino-4 benzophénone; amino-1 N,N-diméthyl-sulfamoyl-4 benzène; amino-1 nitro-2 N,N-diméthylsulfamoyl-4 benzène; amino-1 dichloro-2,5 nitro-4 benzène; amino-4 azobenzène; diméthyl-3,2' amino-4 azobenzène; méthyl-2 méthoxy-5 amino-4 azobenzène; amino-4 nitro-2 azobenzène; diméthoxy-2,5 amino-4 azobenzène; méthoxy-4' amino-4 azobenzène; méthyl-2 méthoxy-4' amino-4 azobenzène; triméthoxy-2,5,4' amino-4 azobenzène; chloro-2',3' ou 4'-amino-4 azobenzène; nitro-3 amino-4 dichloro-2',4' azobenzène; amino-4 sulfamoyl-4' azobenzène.

Comme amines hétérocycliques de formule (II), on peut mentionner celles qui contiennent un noyau pentagonal ou hexagonal renfermant 1, 2 ou 3 hétéroatomes comme le soufre, l'oxygène et surtout l'azote. Comme exemples de telles amines on peut citer les composés suivants:

amino-2 thiazole; amino-2 méthyl-4 thiazole; amino-2 phényl-4 thiazole; amino-2 p-chlorophényl-4 thiazole; amino-2 p-nitrophényl-4 thiazole; amino-2 nitro-5 thiazole; amino-2 méthyl-4 nitro-5 thiazole; amino-2 cyano-5 thiazole; amino-2 mésyl-5 thiazole; amino-5 méthyl-3 isothiazole; amino-2 benzothiazole; amino-2 méthyl-6 benzothiazole; amino-2 méthoxy-6 benzothiazole; amino-2 chloro-6 benzothiazole; amino-2 cyano-6 benzothiazole; amino-2 nitro-6 benzothiazole; amino-2 thiocyanato-6 benzothiazole; amino-2 carbéthoxy-6 benzothiazole; amino-2 mésyl-4 benzothiazole; amino-2 mésyl-6 benzothiazole; amino-3 benzisothiazole-2,1; amino-3 chloro-5 benzisothiazole-2,1; amino-3 nitro-5 benzisothiazole-2,1; amino-3 méthyl-6 benzisothiazole-2,1; amino-3 chloro-5 bromo-7 benzisothiazole-2,1; amino-3 nitro-5 chloro-7 benzisothiazole-2,1; amino-3 nitro-5 bromo-7 benzisothiazole-2,1; amino-2 thiadiazole-1,3,4; amino-5 thiadiazole-1,2,4; amino-5 méthyl-3 thiadiazole-1,2,4; amino-5 phényl-3 thiadiazole-1,2,4; amino-2 phényl-5 thiadiazole-1,3,4; amino-2 nitro-3 mésyl-5 thiophène; amino-2 dimésyl-3,5 thiophène; amino-2 cyano-3 méthyl-4 nitro-5 thiophène; amino-2 cyano-3 méthyl-4 carbéthoxy-5 thiophène; amino-2 dicarbéthoxy-3,5 méthyl-4 thiophène; amino-2 cyano-3 tétraméthylène-4,5 thiophène; amino-2 carbéthoxy-3 tétraméthylène-4,5 thiophène; amino-3 indazole; amino-3 nitro-5 indazole; amino-3 chloro-6 indazole; amino-2 benzimidazole.

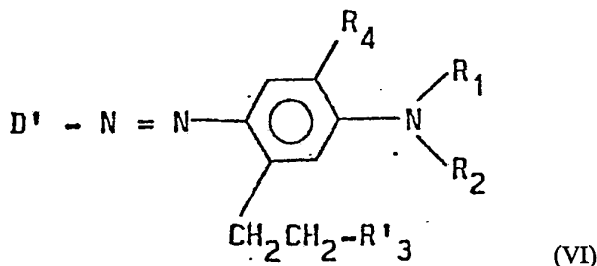
Parmi les colorants de formule (I) se sont révélés particulièrement intéressants:

1°) Les colorants azobenzéniques de formule:

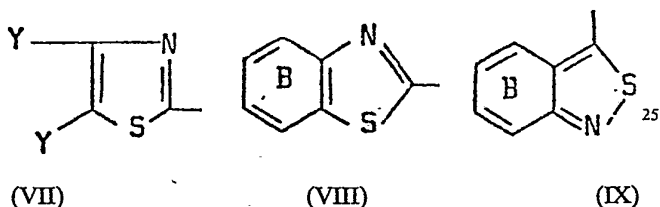


dans laquelle U' et V' sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, de chlore ou de brome ou un radical cyano ou nitro, R'₃ représente un radical cyano ou carbalcoxy et R₁, R₂ et R₄ ont les mêmes significations que ci-dessus, ainsi que

2°) les colorants de formule:



dans laquelle R₁, R₂, R'₃ et R₄ ont les mêmes significations que ci-dessus et D' représente un reste hétérocyclique répondant à l'une des formules suivantes:

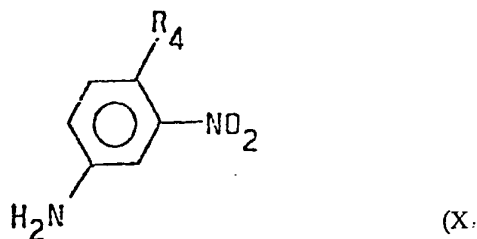


où chaque Y représente un atome d'hydrogène ou un substituant non ionique et les noyaux B peuvent être substitués par un ou deux substituants non ioniques.

Des substituants non ioniques représentés par Y ou portés par les noyaux B sont par exemple des atomes d'halogène ou des radicaux alkyle (éventuellement substitué), alcoxy, carbalcoxy, aryle (éventuellement substitué); nitro, cyano, sulfamoyle, carbamoyle, acyloxy, acyle, acylamino.

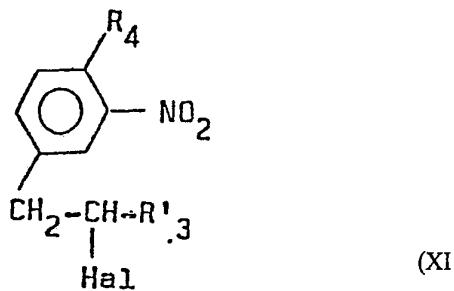
Dans les définitions de la formule (IV) et dans l'énumération des substituants non ioniques représentés par Y dans la formule (VII) ou portés par les noyaux B dans les formules (VIII) et (IX), les radicaux alkyle ou alcoxy comportent 1 à 4 et de préférence 1 ou 2 atomes de carbone et les radicaux carbalcoxy comportent 2 à 5 et de préférence 2 ou 3 atomes de carbone; les radicaux acyle sont par exemple des radicaux alkylcarbonyle ou alkylsulfonyle dont le groupe alkyle comporte 1 à 4 et de préférence 1 ou 2 atomes de carbone; l'atome d'azote des radicaux sulfamoyle et carbamoyle peut être mono- ou disubstitué par des groupes alkyle comportant 1 à 4 et de préférence 1 ou 2 atomes de carbone; les radicaux acylamino sont en particulier des radicaux alkylcarbonylamino, alkylsulfonylamino, benzoylamino ou phénylsulfonylamino dont le groupe alkyle comporte 1 à 4 (de préférence 1 ou 2) atomes de carbone et peut, ainsi que le groupe phényle des radicaux benzoylamino et phénylsulfonylamino, être mono- ou disubstitué par des atomes d'halogène (de préférence chlore ou brome) ou des groupes hydroxy, cyano, méthoxy, éthoxy, acétyloxy ou propionyloxy; les radicaux acyloxy sont par exemple des radicaux alkylcarbonyloxy dont le groupe alkyle comporte 1 à 4 et de préférence 1 ou 2 atomes de carbone; enfin des groupes aryle appropriés sont par exemple les groupes phényl éventuellement substitués par un atome d'halogène ou un groupe nitro ou alcoxy comportant 1 ou 2 atomes de carbone.

Les copulants de formule (III) sont des produits nouveaux. Leur préparation fait l'objet du brevet déposé le même jour par la titulaire pour «Nouvelles anilines N-substituées». Ils peuvent être obtenus suivant des méthodes connues en soi (réaction de Meerwein, réduction, alkylation, hydrolyse, acylation, estérification) à partir des m-nitranilines de formule:



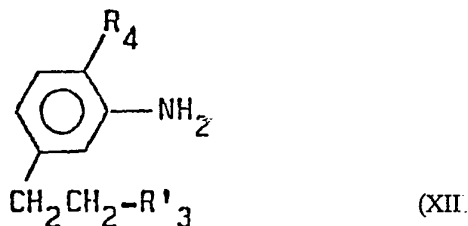
dans laquelle R₄ a la même signification que ci-dessus.

Par action de l'acrylonitrile ou d'un acrylate d'alkyle sur un halogénure de diazonium d'une m-nitraniline de formule (X) en présence d'un sel de cuivre comme catalyseur, on obtient suivant la réaction de Meerwein un composé de formule:



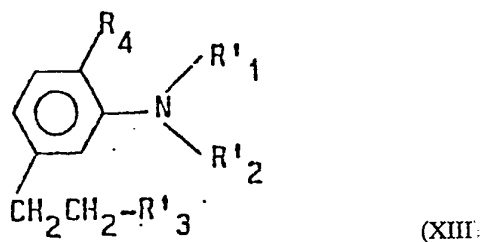
dans laquelle «Hal» désigne un atome d'halogène et R'₃ représente un radical cyano ou carbalcoxy.

Par réduction des composés de formule (XI), on obtient ensuite les anilines de formule:



dans laquelle R'₃ et R₄ ont les mêmes significations que ci-dessus.

Par traitement des anilines de formule (XII) au moyen d'un agent alkylant tel que, par exemple, le sulfate de diméthyle ou de diéthyle, le bromure de méthyle ou d'éthyle, la chlorhydrine du glycol, l'acrylate de méthyle ou d'éthyle, on obtient des copulants selon l'invention de formule:



dans laquelle R'₃ et R₄ ont les mêmes significations que ci-dessus, R'₁ représente un radical alkyle, hydroxyalkyle ou carbalcoxyalkyle et R'₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, hydroxyalkyle ou carbalcoxyalkyle. La monoalkylation conduit aux copulants de formule (XIII) dans laquelle R'₂ est un atome d'hydrogène et la dialkylation aux composés de formule (XIII) dans laquelle R'₂ est un radical alkyle, hydroxyalkyle ou carbalcoxyalkyle. Pour obtenir un composé de formule (XIII) dans laquelle R'₁ et R'₂ représentent des radicaux différents (par exemple R'₁ = éthyle et R'₂ = hydroxyéthyle), il suffit de faire suivre une monoalkylation par une alkylation au moyen d'un agent alkylant différent de celui utilisé pour la monoalkylation.

Les composés de formule (III) dans laquelle R_3 représente un radical carbamoyle ou carboxy peuvent être obtenus par hydrolyse des composés correspondants de formule (III) dans laquelle R_3 représente un radical cyano. Toutefois, si l'on désire préparer un composé de formule (III) où R_3 représente le radical carbamoyle ou carboxy et l'un au moins des symboles R_1 et R_2 représente un radical hydrolysable, par exemple un radical acyloxyalkyle ou carbalcoxyalkyle, il est nécessaire d'effectuer l'hydrolyse du radical cyano (R_3) avant l'introduction du radical (R_1 et/ou R_2) hydrolysable. Pour préparer de tels composés, il suffit par exemple d'hydrolyser d'abord un composé de formule (III) où R_3 est un groupe cyano et l'un au moins des symboles R_1 et R_2 représente un radical hydroxyalkyle, puis de faire suivre l'hydrolyse par une acylation.

Les composés de formule (III) dans laquelle R_1 et/ou R_2 représente un radical alkyle substitué par un groupe alcoxy ou acyloxy peuvent être préparés à partir des composés de formule (III) dans laquelle R_1 et/ou R_2 représente un radical hydroxyalkyle par éthérisation au moyen d'un alcool ou par estérification au moyen d'un chlorure ou anhydride d'acide.

Les colorants selon l'invention conviennent parfaitement à la teinture et à l'impression de toutes matières textiles teignables en colorants de dispersion, en particulier celles à base de fibres hydrophobes comme les fibres de polyuréthanes, les fibres de polyoléfines telles que le polypropylène modifié ou non par traitement basique ou au nickel, les fibres de diacétate ou de triacétate de cellulose et surtout les fibres de polyamide comme le Nylon-6, le Nylon-6,6 et le Nylon-12, de polyesters aromatiques comme ceux d'acide téréphtalique et d'éthylène glycol ou de diméthylol-1,4 cyclohexane ou des polymères mixtes d'acides téréphtalique et isophtalique avec l'éthylène glycol.

Pour la teinture dans des bains aqueux, on utilise les colorants selon l'invention insolubles ou très peu solubles dans l'eau, avantageusement sous forme finement divisée et on opère en présence de dispersants comme la lessive résiduaire de cellulose sulfitique ou de détergents synthétiques et d'une combinaison de divers mouillants et dispersants. En général, il est avantageux de transformer les colorants à utiliser avant leur application en une préparation tinctoriale contenant le dispersant et le colorant finement divisé sous une forme telle qu'on obtienne par dilution de la préparation avec de l'eau une fine dispersion. De telles préparations tinctoriales peuvent être obtenues de manière connue par exemple en broyant le colorant sous forme sèche ou mouillée avec ou sans addition de dispersants lors de ce broyage. Après le broyage au mouillé, on obtient par séchage subséquent des préparations tinctoriales contenant des agents auxiliaires textiles et le colorant.

Comme dispersants avantageux de la catégorie non ionique on peut mentionner les produits d'addition de 8 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole de p.-tertio-octylphénol, de 15 à 16 moles d'oxyde d'éthylène avec l'huile de ricin, de 20 moles d'oxyde d'éthylène avec l'alcool $C_{16}H_{33}OH$, les produits d'addition de l'oxyde d'éthylène avec les di- $[\alpha$ -phényléthyl] phénols, les polyéthylène oxyde-tertio-dodécylthioéthers, les polyamines-polyglycoléthers, et les produits d'addition de 15 ou 30 moles d'oxyde d'éthylène avec une mole de dodécylamine ou de stéarylamine.

Comme dispersants anioniques, on peut citer les esters sulfuriques d'alcools gras ayant 8 à 10 atomes de carbone, les esters sulfuriques des produits d'addition de l'oxyde d'éthylène provenant des amides gras correspondants ou de phénols alkylés ayant 8 à 12 atomes de carbone dans le reste alkyle, les esters sulfoniques contenant des restes alkyle ayant 8 à 20 atomes de carbone, les produits de sulfatation d'acides gras et huiles non saturées, les esters phosphoriques contenant des restes alkyle ayant 8 à 20 atomes de carbone, les savons d'acides gras, les alkylarylsulfonates, les produits de condensation du formaldé-

hyde avec l'acide naphthalènesulfonique ainsi que les sulfonates de lignine.

Les dispersants cationiques appropriés sont des composés quaternaires d'ammonium qui contiennent des restes alkyle ou aralkyle ayant 8 à 20 atomes de carbone.

Les préparations tinctoriales peuvent encore contenir, en plus des dispersants, des solvants organiques surtout ceux bouillant au-dessus de $100^\circ C$, qui sont avantageusement miscibles à l'eau tels que les mono- et dialkylglycoléthers, le dioxane, le diméthylformamide ou -acétamide, la tétraméthylènesulfone, le diméthylsulfoxyde. Il est avantageux de broyer le colorant, le dispersant et le solvant conjointement. On peut aussi utiliser uniquement des solvants à la place du dispersant, mais les préparations tinctoriales doivent contenir ou bien un dispersant ou bien un solvant.

La teinture des fibres de polyester avec les colorants selon l'invention se fait en dispersion aqueuse selon les procédés utilisés pour les polyesters. On teint les polyesters d'acide polycarboxylique aromatique et de polyalcool, de préférence à des températures au-dessus de $100^\circ C$ et sous pression. On peut aussi effectuer la teinture à l'ébullition du bain de teinture en présence de véhiculeurs tels que, par exemple, des polyphénols, des composés du diphenyl-polychlorobenzène, ou des produits auxiliaires analogues ou encore selon le procédé Thermosol, c'est-à-dire par foulardage avec traitement subséquent à chaud, par exemple, une thermofixation à 180 – $210^\circ C$. On teint les fibres de diacétate de cellulose avantageusement à des températures de 80 – $85^\circ C$, tandis que les fibres de triacétate de cellulose se teignent à l'ébullition du bain de teinture. Pour la teinture du diacétate de cellulose ou des fibres de polyamides, il n'est pas nécessaire d'utiliser des véhiculeurs.

Pour la thermofixation du colorant, on chauffe le tissu de polyester foulardé, avantageusement après séchage préalable, par exemple dans un courant d'air chaud à des températures dépassant $100^\circ C$, avantageusement comprises entre 180 et $210^\circ C$. Les teintures obtenues selon le procédé de l'invention peuvent subir un traitement subséquent, par exemple par chauffage dans une solution aqueuse d'un détergent non ionique.

Au lieu de l'imprégnation, on peut également appliquer les colorants selon l'invention par impression. A cet effet, on utilise une couleur d'impression contenant en plus des agents auxiliaires habituels, comme les agents mouillants et épaississants, le colorant finement dispersé.

Les colorants selon l'invention peuvent également être appliqués en milieu solvant par exemple dans le perchloréthylène seul ou en mélange avec 5–10% de diméthylformamide ou de méthanol.

Avec les colorants selon l'invention, on obtient des teintures et des impressions corsées ayant de bonnes solidités, en particulier à la thermofixation, à la sublimation, au plissage, au gaz de fumée, à la surteinture, au nettoyage à sec, au chlore et au mouillé, par exemple à l'eau, au lavage et à la transpiration.

Les colorants selon l'invention peuvent également être utilisés pour la teinture dans la masse de filage de polyamides, de polyesters et de polyoléfines. On mélange de préférence le polymère à teindre à l'état de poudre, de grains, de copeaux, de solutions de filage toutes préparées ou à l'état fondu avec le colorant que l'on incorpore à l'état sec ou sous forme d'une dispersion ou solution dans un solvant éventuellement volatil.

Après répartition homogène du colorant dans la solution ou dans la masse fondue du polymère, on traite le mélange de manière connue par moulage, pression ou extrusion, pour obtenir des fibres, des fils, des monofils, des films, etc. . . On obtient avec les colorants selon l'invention des colorations intenses et unies ayant de bonnes solidités à la lumière et de bonnes solidités générales, en particulier au lavage, à la sueur et à la sublimation. Les colorants conformes à l'invention présentent également une bonne stabilité dans une zone étendue du pH,

une bonne affinité, et une bonne résistance au débouillissage. En outre, ces colorants nouveaux réservent généralement bien la laine et autres fibres polyamidiques naturelles.

Dans les exemples non limitatifs ci-après, les parties et les pourcentages s'entendent en poids, sauf mention contraire. Les parties en poids et les parties en volume sont dans le même rapport que le gramme et le millilitre.

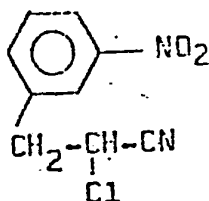
Préparation des copulants

Exemple A

Diéthylamino-3 hydrocinnamonitrile (ou N,N-diéthyl-β-cyanéthyl-3 aniline)

a) Réaction de Meerwein

Dans un mélange de 50 parties en volume d'acide acétique cristallisable, 100 parties en volume d'acrylonitrile et 15 parties en volume de méthyl éthyl cétone, on introduit, en coulées parallèles, une solution aqueuse acide, fraîchement préparée, du diazo de 138 parties de méthanitraniline et une solution de 5 parties de chlorure cuivreux dans 20 parties en volume d'acide chlorhydrique 19° Bé. On chauffe le mélange jusqu'à 35-40° C et maintient cette température jusqu'à disparition du sel de diazonium (environ 2 heures). Après refroidissement et filtration, on obtient 180 parties de chloro-2 (nitro-3 phényl)-3 propanenitrile (PF=90° C) de formule:



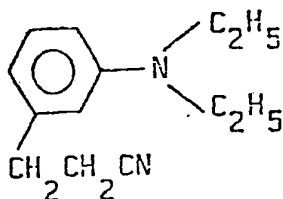
b) Réduction

Dans 500 parties d'eau bouillante, auxquelles on a ajouté 100 parties de poudre de fer et 6 parties en volume d'acide acétique cristallisable, on introduit par petites quantités, tout en maintenant la température au voisinage de 95° C, 105 parties de chloro-2 (nitro-3 phényl)-3 propanenitrile. On brasse ensuite pendant 1 à 2 heures au reflux. En fin de réaction, suivie par chromatographie sur couche mince de silice, on extrait à l'aide de 100 parties en volume de chlorobenzène, puis neutralise au moyen d'hydroxyde de sodium et filtre les boues de fer. Après décantation et distillation du chlorobenzène, on obtient 57 parties d'α-amino-3 hydrocinnamonitrile (ou β-cyanéthyl-3 aniline) brut sous forme d'une huile que l'on peut purifier par distillation subséquente (P.Eb. = 168° C/4 mm Hg).

c) Alkylation

Dans un mélange de 146 parties de β-cyanéthyl-3 aniline, 1000 parties d'eau et 233 parties de carbonate de sodium, on introduit goutte à goutte 430 parties en volume de sulfate de diéthyle. On chauffe jusqu'à 40° C et maintient cette température pendant environ 12 heures. On ajoute alors au mélange réactionnel 1200 parties d'eau, brasse pendant 30 minutes, puis décante.

On obtient ainsi 220 parties de N,N-diéthyl β-cyanéthyl-3 aniline brute de formule:



sous forme d'une huile brunâtre que l'on peut purifier par distillation (P.Eb. = 142° C/3 mm Hg).

6

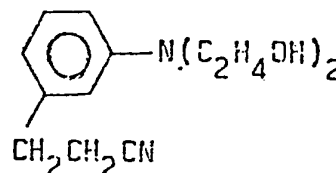
Le temps de rétention Tr de la N,N-diéthyl β-cyanéthyl-3 aniline, mesuré à 220° C sur une colonne Chromosorb W 15% SE 30 de 1,5 m de long et de 2 mm de diamètre intérieur avec un débit d'azote de 25 ml/min., est de 191 secondes.

Exemple B

On opère comme à l'exemple A, mais en remplaçant l'acrylonitrile par une quantité molaire équivalente d'acrylate d'éthyle. On obtient ainsi la N,N-diéthyl β-carbéthoxyéthyl-3 aniline (ou diéthylamino-3 hydrocinnamate d'éthyle) dont le temps de rétention Tr, mesuré comme à l'exemple A, est de 251 secondes.

Exemple C

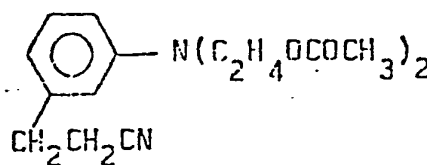
N,N-bis(β-hydroxyéthyl)amino-3 hydrocinnamonitrile
On chauffe au reflux pendant 29 heures un mélange constitué par 100 parties d'eau, 100 parties de carbonate de calcium, 160 parties de chlorhydrate du glycol et 73 parties d'α-amino-3 hydrocinnamonitrile. On filtre à chaud et lave à l'eau chaude. Après décantation, on recueille 103 parties de N,N-bis(β-hydroxyéthyl)amino-3 hydrocinnamonitrile brut de formule:



sous forme d'une huile que l'on peut purifier par distillation (Tr=898 s). Cette huile peut aussi être utilisée directement sans purification pour la préparation des colorants.

Exemple D

N,N-bis(β-acétoxyéthyl)amino-3 hydrocinnamonitrile
On porte au reflux pendant 8 heures un mélange de 52 parties de N,N-bis(β-hydroxyéthyl)amino-3 hydrocinnamonitrile, 100 parties en volume d'acide acétique cristallisable et 56 parties d'anhydride acétique. Par distillation sous vide, on obtient ainsi le N,N-bis(β-acétoxyéthyl)amino-3 hydrocinnamonitrile de formule:



Analyse

	C%	H%	N%
Calculé pour C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₄	64,1	6,92	8,80
Trouvé	63,8	6,87	8,63

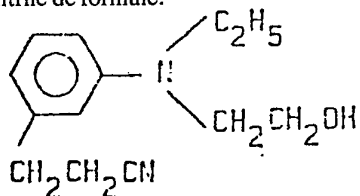
Exemple E

N-éthylamino-3 hydrocinnamonitrile
On introduit goutte à goutte 143 parties en volume de sulfate de diéthyle dans un mélange de 146 parties d'α-amino-3 hydrocinnamonitrile, 1000 parties d'eau et 160 parties de carbonate de sodium. On chauffe jusqu'à environ 30° C et l'on maintient cette température jusqu'en fin de réaction, facilement suivie par chromatographie sur couche mince de silice. Après décantation et distillation sous vide, on obtient 140 parties de N-éthylamino-3 hydrocinnamonitrile qui bout à 153° C sous 2,5 mm de mercure et dont le temps de rétention, mesuré comme à l'exemple A, est de 154 secondes.

Exemple F

(N-éthyl N-β-hydroxyéthyl amino)-3 hydrocinnamonitrile

On chauffe au reflux pendant environ 24 heures un mélange de 174 parties de N-éthylamino-3 hydrocinnamonitrile, 330 parties de chlorhydrate du glycol, 200 parties d'eau et 200 parties de carbonate de calcium. On filtre à chaud, lave avec 60 parties d'eau chaude, décante et distille sous vide. On obtient ainsi 150 parties de (N-éthyl N-β-hydroxyéthyl amino)-3 hydrocinnamonitrile de formule:



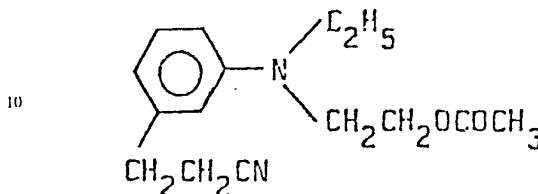
sous forme d'une huile qui bout à 205° C sous 2 mm de mercure.

Exemple G

(N-éthyl N-β-acétoxyéthylamino)-3 hydrocinnamonitrile

On chauffe au reflux pendant 4 heures un mélange de 218 parties de (N-éthyl N-β-hydroxyéthylamino)-3 hydrocinnamo-

nitrile, 100 parties en volume d'acide acétique cristallisable et 115 parties en volume d'anhydride acétique. En fin de réaction, facilement suivie par chromatographie sur couche mine de silice, on neutralise à l'aide de carbonate de sodium et on décante 200 parties de (N-éthyl N-β-acétoxyéthylamino)-3 hydrocinnamonitrile de formule:



sous forme d'une huile qui bout à 192° C sous 20 mm de mercure.

Le tableau I ci-dessous rassemble d'autres exemples de composés de formule (III) préparés comme aux exemples précédents. Les résultats des analyses élémentaires de ces produits sont conformes à la théorie.

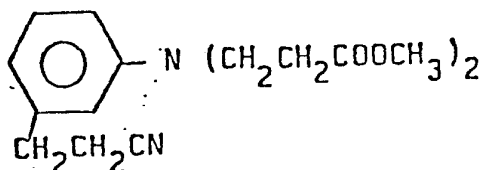
Tableau I

Ex.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Préparation suivant les exemples
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	CH ₃	A
J	id	id	id	OCH ₃	A
K	id	id	COOC ₂ H ₅	H	A
L	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CN	CH ₃	Aa+Ab+C
M	id	id	id	OCH ₃	id
N	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
O	id	id	id	OCH ₃	id
P	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	CN	CH ₃	Aa+Ab+C+D
Q	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	CN	OCH ₃	Aa+Ab+C+D
R	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
S	id.	id	id	OCH ₃	id
T	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OH	id	H	E+F
U	id	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	id	H	E+F+G
V	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	COOCH ₃	H	Aa+Ab+C
W	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	id	H	Aa+Ab+C+D
X	C ₂ H ₅	id	id	H	E+F+G

Exemple Y

N,N-bis (β-carbométhoxyéthyl) amino-3 hydrocinnamonitrile

On chauffe au reflux pendant 15 heures un mélange de 146 parties d'acido-3 hydrocinnamonitrile, 350 parties d'acide acétique cristallisable, 344 parties d'acrylate de méthyle et 1 partie d'hydroquinone. On laisse ensuite refroidir à température ambiante, puis coule sur 3000 parties d'eau et neutralise à pH 7,5 par addition d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Après décantation, on recueille 280 parties de N,N-bis (β-carbométhoxyéthyl) amino-3 hydrocinnamonitrile de formule:



Analyse:

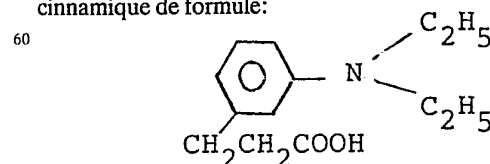
	C%	H%	N%
Calculé pour C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₄	64,10	6,92	8,80
Trouvé	64,26	6,90	8,95

Si l'on remplace l'acrylate de méthyle par l'acrylate d'éthyle, on obtient de la même façon le N,N-bis (-carbéthoxyéthyl) amino-3 hydrocinnamonitrile.

Exemple Z

Acide diéthylamino-3 hydrocinnamique

On chauffe au reflux jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac un mélange de 60,6 parties de diéthylamino-3 hydrocinnamonitrile, 250 parties en volume d'alcool éthylique dénaturé, 100 parties d'eau et 60 parties en volume d'une solution d'hydroxyde de sodium à 35° Bé. Après cessation du dégagement d'ammoniac, on refroidit, puis on neutralise le mélange réactionnel par addition d'acide chlorhydrique à 19° Bé. Après filtration et séchage, on obtient l'acide diéthylamino-3 hydrocinnamique de formule:



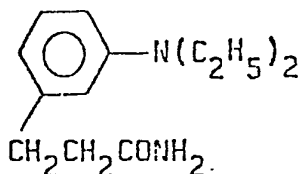
Analyse:

	C%	H%	N%
Calculé pour C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	70,5	8,59	6,34
Trouvé	71,0	8,63	6,28

Exemple AA

Diéthylamino-3 hydrocinnamamide

On chauffe à 100–105° C pendant une heure un mélange de 40 parties de diéthylamino-3 hydrocinnamonitrile, 34 parties en volume d'acide sulfurique à 66° Bé et 6 parties d'eau. On laisse ensuite refroidir le mélange réactionnel jusqu'à environ 60° C, puis le verse sur 500 parties de glace. On neutralise par addition d'environ 160 parties en volume d'une solution d'hydroxyde de sodium à 35° Bé, en veillant à ce que la température du mélange ne dépasse pas 20° C. Après filtration et lavage à l'eau, on obtient la diéthylamino-3 hydrocinnamamide de formule:

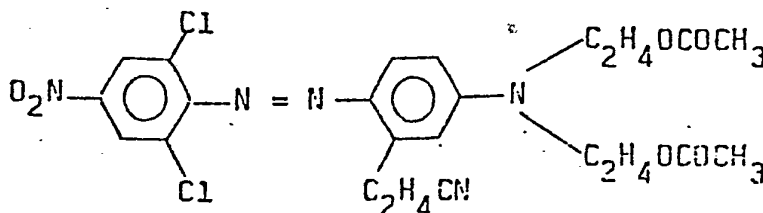


qui fond à 59° C.

*Préparation des colorants et leur application**Exemple I*

On dissout 7 parties de nitrite de sodium dans 120 parties d'acide sulfurique à 66° Bé puis on introduit lentement 20,7 parties de dichloro-2,6 nitro-4 aniline. On brasse pendant 3 heures à 50° C, puis verse le tout sur 400 parties d'eau et 400 parties de glace. On filtre, puis détruit l'excès d'acide nitreux par addition d'urée. On ajoute lentement une solution de 32 parties de N,N-bis(β-acétoxyéthyl) β-cyanéthyl-3 aniline dans 100 parties d'acide acétique glacial. On brasse pendant 30 minutes, puis filtre et lave à l'eau jusqu'à neutralité.

Mis sous forme dispersée, le colorant ainsi obtenu de formule:



teint les fibres de polyester en une nuance brune très corsée, d'excellente solidité à la lumière et à la sublimation.

Le tableau II suivant rassemble d'autres exemples de colorants selon l'invention, préparés comme à l'exemple 1, par

30 copulation du dérivé diazoïque de l'amine indiquée dans la deuxième colonne avec le copulant de formule (III) défini dans les troisième, quatrième, cinquième et sixième colonnes du tableau.

Tableau II

Ex.	Amine de formule (II)	Copulant de formule (III)		R ₃	R ₄	Nuance sur polyester
		R ₁	R ₂			
2	amino-2 nitro-5 benzonitrile	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	rubis
3	id	id	id	CN	CH ₃	violet
4	id	id	id	CN	OCH ₃	id
5	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	rubis
6	id	id	id	CONH ₂	H	id
7	id	id	id	COOH	H	id
8	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	violet
9	id	id	id	CN	CH ₃	bleu
10	id	id	id	CN	OCH ₃	id
11	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	violet
12	id	id	id	CONH ₂	H	id
13	id	id	id	COOH	H	id
14	id	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	CN	H	id
15	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
16	id	id	id	CONH ₂	H	id
17	amino-2 nitro-5 benzonitrile	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	COOH	H	violet
18	id	C ₂ H ₅	id	CN	H	id
19	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
20	id	id	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	id
21	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
22	id	id	id	CONH ₂	H	id
23	chloro-2 nitro-4 aniline	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	rouge
24	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
25	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	rubis
26	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
27	id	id	id	CONH ₂	H	rubis
28	id	id	id	COOH	H	id

Tableau II (suite)

Ex.	Amine de formule (II)	Copulant de formule (III)		R ₃	R ₄	Nuance sur polyester
		R ₁	R ₂			
29	chloro-2 nitro-4 aniline	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	CN	H	rouge bleuté
30	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
31	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	id
32	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	COOC ₂ H ₅	H	rouge bleuté
33	dichloro-2,6 nitro-4 aniline	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	id	id	H	brun
34	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	rubis
35	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
36	id	id	C ₂ H ₄ OH	CN	H	id
37	id	C ₂ H ₄ OH	id	CN	H	brun
38	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
39	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	id	H	rubis
40	id	id	id	CN	H	id
41	nitro-4 aniline	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	id	CN	H	écarlate
42	id	id	id	CN	CH ₃	id
43	id	id	id	CN	OCH ₃	rouge
44	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
45	dinitro-2,4 bromo-6 aniline	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	CN	H	violet
46	id	id	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	id
47	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
48	id	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	id
49	id	id	id	CN	CH ₃	bleu
50	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	violet
51	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	bleu
52	id	id	id	CN	CH ₃	id
53	id	id	id	CN	OCH ₃	id
54	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
55	id	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	CN	H	violet
56	dinitro-2,4 chloro-6 aniline	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	id
57	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	bleu
58	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	violet
59	id	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	CN	H	id
60	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
61	nitro-4 carbéthoxy-2 aniline	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	rouge
62	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	rubis
63	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
64	id	id	id	COOH	H	id
65	amino-2 bromo-3 nitro-5 benzonitrile	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	violet
66	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	bleu
67	id	id	id	CN	OCH ₃	id
68	id	id	C ₂ H ₄ OH	CN	H	violet
69	id	id	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	id
70	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
71	id	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	CN	H	bleu
72	id	id	id	CN	OCH ₃	id
73	amino-2 dinitro-3,5 benzonitrile	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	violet
74	id	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	CN	H	bleu
75	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	id
76	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
77	id	id	id	CONH ₂	H	id
78	id	id	id	COOH	H	id
79	amino-4 azobenzène	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	orangé
80	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
81	amino-2 nitro-6 benzothiazole	id	id	CN	H	rubis
82	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
83	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	violet
84	amino-3 nitro-5 benzisothiazole-2,1	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	bleu
85	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
86	id	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	CN	H	id
87	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
88	id	id	id	COOH	H	id
89	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	id

Tableau II (suite)

Ex.	Amine de formule (II)	Copulant de formule (III)		R ₃	R ₄	Nuance sur polyester
		R ₁	R ₂			
90	amino-3 nitro-5 benzisothiazole-2,1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	H	bleu
91	id	id	id	COOH	H	id
92	id	id	C ₂ H ₄ OH	CN	H	id
93	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
94	id	id	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	CN	H	id
95	id	id	id	COOC ₂ H ₅	H	id
96	amino-2 cyano-3 méthyl-4 nitro-5 thiophène	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	id	CN	H	violet
97	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	bleu
98	amino-2 nitro-5 benzonitrile	C ₂ H ₄ COOCH ₃	C ₂ H ₄ COOCH ₃	CN	H	rubis
99	id	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	COOCH ₃	H	id
100	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	id	H	violet
101	chloro-2 nitro-4 aniline	id	id	id	H	rubis
102	id	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	id	H	rouge
103	id	C ₂ H ₄ COOCH ₃	C ₂ H ₄ COOCH ₃	CN	H	id
104	ichloro-2,6 nitro-4 aniline	id	id	CN	H	brun
105	id	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOCH ₃	H	rubis
106	nitro-4 aniline	C ₂ H ₄ COOCH ₃	C ₂ H ₄ COOCH ₃	CN	H	écarlate
107	dinitro-2,4 bromo-6 aniline	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CONH ₂	H	violet
108	amino-2 bromo-3 nitro-5 benzonitrile	id	id	COOCH ₃	H	bleu
109	id	C ₂ H ₄ COOCH ₃	C ₂ H ₄ COOCH ₃	CN	H	violet

Exemple 110

On imprime un tissu de fibres de polytéréphtalate d'éthylène glycol avec une pâte d'impression contenant 20 parties du colorant de l'exemple 2, 150 parties d'un sel solide d'huile de ricin sulfonée, 600 parties d'un épaississant et 250 parties d'eau. Après séchage, le tissu est thermofixé pendant une minute à 200° C, puis soumis à un traitement réducteur. On obtient une nuance rubis de bonnes solidités générales.

Exemple 111

On foularde un tissu de fibres de polytéréphtalate d'éthylène glycol dans un bain comprenant 9 parties du colorant de l'exemple 23, 0,5 partie d'éther polyglycolique de l'alcool oléique, 1,5 partie d'un polyacrylamide et 989 parties d'eau. Après séchage, le tissu est thermofixé pendant une minute à 200° C, puis soumis à un traitement réducteur au moyen de dithionate de sodium. On obtient une nuance rouge de très bonnes solidités générales.