

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 27253 A1**  
(51) Cl. internationale : **C09B 62/44; C09B 62/515;  
C09B 62/477**  
(43) Date de publication : **01.03.2005**

---

(21) N° Dépôt : **27992**  
(22) Date de Dépôt : **10.12.2004**  
(30) Données de Priorité : **11.06.2002 DE 102 25 859.7**  
(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:  
**PCT/EP03/06027 10.06.2003**  
(71) Demandeur(s) : **DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO. DEUTSCHLAND KG, INDUSTRIEPARK  
HOCHST, GEBAUDE B 598 65926 FRANKFURT AM MAIN (DE)**  
(72) Inventeur(s) : **MEIER, STEFAN ; RUSS, WERNER ; SCHWAIGER, GÜNTHER**  
(74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

---

(54) Titre : **COLORANTS DISAZO SOLUBLES DANS L'EAU ET REAGISSANT AVEC DES  
FIBRES, PROCEDE POUR LEUR FABRICATION ET LEUR UTILISATION**

(57) Abrégé : Colorants solubles dans l'eau et réagissant avec les fibres, procédé pour leur préparation et leur utilisation Colorants de formule générale (1) dans laquelle R1, R2, M, Z, v et x ont la signification donnée en revendication 1, leur préparation et leur utilisation pour la teinture ou l'impression de matériaux qui contiennent des groupes hydroxy et/ou carbonamide, de préférence des matériaux fibreux.

**LE MEMOIRE DESCRIPTIF**

**D'UNE DEMANDE DE**

**BREVET D'INVENTION**

**(Entrée en phase nationale du brevet PCT/EP03/06027)**

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

**« Colorants disazo solubles dans l'eau et réagissant avec des fibres,  
procédé pour leur fabrication et leur utilisation »**

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

**la société dite :**

**DYSTAR TEXTILFARBEN GmbH & Co.Deutschland KG**

-0-0-0-0-0-0-0-0-0

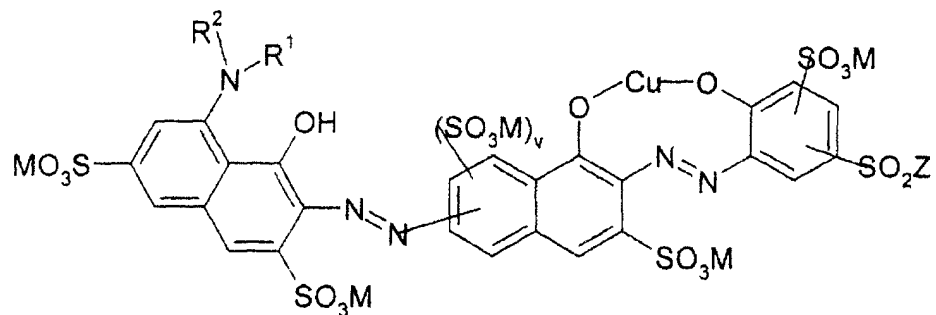
■ 27253  
01 MARS 2005

27932  
no 112/2004

Abrégé

Colorants solubles dans l'eau et réagissant avec les fibres, procédé pour leur préparation et leur utilisation

Colorants de formule générale (1)



dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ , M, Z, v et x ont la signification donnée en revendication 1, leur préparation et leur utilisation pour la teinture ou l'impression de matériaux qui contiennent des groupes hydroxy et/ou carbonamide, de préférence des matériaux fibreux.

Vingt cinquième et dernier feuillet  
Rabat, le .

Colorants disazo solubles dans l'eau et réagissant avec  
des fibres, procédé pour leur fabrication et leur  
utilisation

L'invention concerne le domaine technique des  
5 colorants disazo à complexe de cuivre, qui réagissent  
avec des fibres.

Les composés disazo à complexes de cuivre qui  
réagissent avec des fibres contiennent un ou plusieurs  
groupes qui réagissent avec des fibres sont divulgués  
10 par exemple par les documents DAS 1 544 541,  
DAS 1 644 155, EP 668 328, DE 32 02 120, EP 0 085 378,  
EP 0 040 806, EP 0 085 378, EP 0 203 505, DE 39 41 620,  
DE 40 39 866, EP 0 281 898, EP 0 395 951. Ils  
présentent cependant certains désavantages techniques  
15 en application, par exemple une dépendance trop  
importante du rendement en couleur vis-à-vis de  
variations des paramètres de teinture au cours de  
l'opération de teinture ou un établissement insuffisant  
ou inégal de la teinte sur le coton, un bon  
20 établissement de la teinte découlant de la capacité  
d'un colorant à fournir une teinture de plus forte  
intensité lorsque l'on utilise des concentrations  
accrues en colorant dans le bain de teinture. Par  
ailleurs, ces colorants ne présentent que des  
25 rendements insatisfaisants de fixation, c'est-à-dire  
que la partie du colorant qui est fixée de manière  
durable sur le produit à teinter est trop faible, en  
particulier à basses températures, ainsi qu'une  
résistance insatisfaisante au lavage et à la lumière.

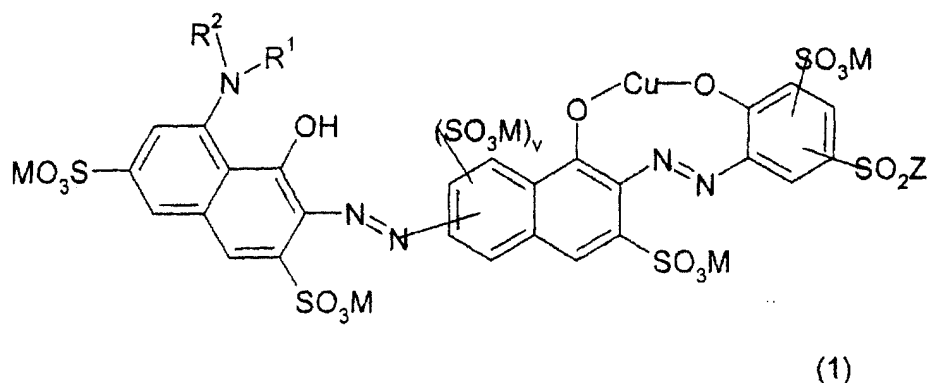
30 Cependant, pour des raisons écologiques et  
économiques, il est important de proposer des colorants  
qui ont des rendements de fixation particulièrement  
élevés pour maintenir aussi faible que possible la  
proportion de colorants non fixés dans l'eau usée de  
35 l'installation de teinture. Ces colorants doivent  
également être aussi indépendants que possible de  
variations des paramètres de teinture, par exemple la  
température de teinture dans le processus de teinture,  
et délivrer toujours des teintures régulières et

intenses. En outre, on impose aujourd'hui des exigences plus strictes en termes de résistance au lavage.

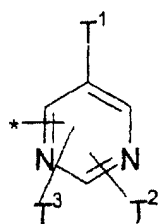
Avec la présente invention, on a aujourd'hui découvert que des colorants de formule générale (1) offrent une résistance au lavage et une résistance à la lumière qui sont étonnamment bien meilleures tout en présentant une très bonne capacité d'établissement. Ces colorants ont de plus des rendements de fixation plus élevés et une dépendance nettement moindre aux paramètres de teinture. Ils peuvent donc être également mieux combinés avec d'autres colorants qui se fixent à des températures nettement plus basses.

L'invention concerne donc des colorants de formule générale (1):

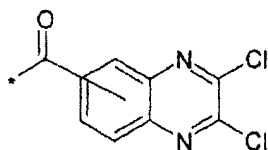
15



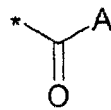
dans laquelle  
M représente l'hydrogène, un alcali, l'ammonium ou l'équivalent d'un ion alcalino-terreux,  
20 v représente 0 ou 1 et  
Z représente  $-CH=CH_2$  ou  $-CH_2CH_2Z^1$   
dans laquelle  
Z<sup>1</sup> représente un groupe hydroxy ou un groupe qui peut être dissocié sous l'action d'un alcali et  
25 R<sup>1</sup> représente l'hydrogène ou un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>,  
R<sup>2</sup> représente un groupe des formules générales (2), (3), (4) ou (5)



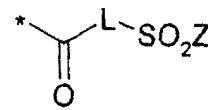
(2)



(3)



(4)



(5)

dans lesquelles

T<sup>1</sup> représente l'hydrogène, le méthyle, le fluor ou le chlore,

5 T<sup>2</sup> représente l'hydrogène, le fluor ou le chlore, mais T<sup>2</sup> et T<sup>1</sup> ne représentent pas simultanément l'hydrogène, T<sup>3</sup> représente l'hydrogène, le fluor ou le chlore,

A représente un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> qui peut être substitué avec jusque deux substituants de la série du chlore, du brome, de l'hydroxy ou du carboxy, un alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> qui peut être substitué avec jusque deux substituants de la série chlore, brome, hydroxy, ou représente le phényle,

10 L représente le phénylène ou le naphtylène qui peuvent être substitués avec jusque deux substituants de la série du chlore, du brome, de l'hydroxy, d'un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, en particulier le méthyle, l'éthyle, le sulfo, le cyano, ou encore représente un alkylène en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>, Z représente -CH=CH<sub>2</sub> ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Z<sup>1</sup>,

20 dans laquelle

Z<sup>1</sup> représente un hydroxy ou un groupe qui peut être dissocié sous l'action d'un alcali.

Les groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> qui représentent les substituants A et R<sup>1</sup> peuvent être à chaîne linéaire ou ramifiée et représentent en particulier le méthyle, l'éthyle, le n-propyle, l'i-propyle, le n-butyle, l'i-butyle, le sec.-butyle et le tert.-butyle. De préférence, ils représentent le méthyle et l'éthyle.

30 Les groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> substitués qui représentent le substituant A sont en particulier le carboxyéthyle, le carboxypropyle, le 1,2-dibromométhyle

ou le chlorométhyle. Les radicaux alcényle substitués qui représentent le substituant A sont de préférence le 2-bromométhényle ou le 2-chloroéthényle.

Des exemples préférés des radicaux qui  
5 représentent  $R^2$  dans la formule générale (2) sont le 2,4-difluoro-pyrimidine-6-yle, le 4,6-difluoro-pyrimidine-2-yle, le 5-chloro-2,4-difluoro-pyrimidine-6-yle, le 5-chloro-4,6-difluoro-pyrimidine-2-yle, le 4,5-difluoro-pyrimidine-6-yle, le 5-chloro-4-fluoro-  
10 pyrimidine-6-yle, le 2,4,5-trichloro-pyrimidine-6-yle, le 4,5-dichloro-pyrimidine-6-yle, le 2,4-dichloro-pyrimidine-6-yle, le 4-fluoro-pyrimidine-6-yle, le 4-chloro-pyrimidine-6-yle. De manière particulièrement préférable,  $R^2$  représente le 2,4-diofluoro-pyrimidine-6-  
15 yle ou le 5-chloro-2,4-difluoro-pyrimidine-6-yle.

Un exemple préféré de radical qui représente  $R^2$  dans la formule générale (3) est le 2,3-dichloroquinoxaline-6-carbonyle.

Des exemples préférés de radicaux qui  
20 représentent  $R^2$  dans la formule (4) sont l'acétyle, le n-propionyle et le n-butyryle; de façon particulièrement préférable,  $R^2$  représente l'acétyle.

Des exemples préférés de radicaux qui  
25 représentent  $R^2$  dans la formule générale (5) sont le 3-chloroéthylsulfonylbenzoyle ou le 2-chloroéthylsulfonylpropionyle.

Tant dans les formules générales ci-dessus que dans les formules générales qui sont données plus loin, les éléments individuels des formules peuvent  
30 avoir des désignations différentes ou la même désignation à l'intérieur d'une formule générale et avoir des significations identiques ou différentes les unes des autres.

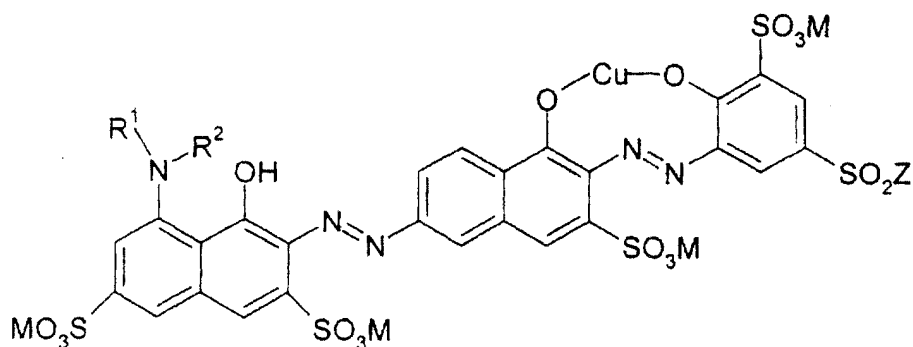
A l'intérieur de la signification de Z, les  
35 colorants de formule générale (1) peuvent posséder différents groupes  $-SO_2Z$  qui réagissent avec les fibres. Des substituants  $Z^1$  qui peuvent être éliminés par des alcalis et qui sont situés en position  $\beta$  du groupe

éthyle sont par exemple des atomes d'halogène comme le chlore et le brome, des groupes ester d'acide carboxylique et sulfonique organique, par exemple des acides alkylcarboxyliques, des acides benzèncarboxyliques le cas échéant substitués et des acides benzènesulfoniques le cas échéant substitués, comme les groupes alcanoyloxy qui comptent de 2 à 5 atomes de C et parmi ceux-ci en particulier l'acétyloxy, le benzoyloxy, le sulfobenzoyloxy, le phénylsulfonyloxy et le toluylsulfonyloxy, et par ailleurs des groupes ester acide d'acide minéraux comme l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'acide thiosulfurique (groupes phosphato, sulfato et thiosulfato), de même que des groupes diakylamino dont les groupes alkyle comptent chacun de 1 à 4 atomes de C, par exemple le diméthylamino et le diéthylamino.

En particulier, les groupes  $-SO_2Z$  qui réagissent avec les fibres représentent d'une part des groupes vinylsulfonyle et d'autre part des groupes  $-CH_2CH_2Z'$ , de préférence le groupe  $\beta$ -thiosulfatoéthyle et en particulier le groupe  $\beta$ -sulfato-éthylsulfonyle.

Les groupes "sulfo", "carboxy" comprennent à la fois leur forme acide et leur forme sel. Par conséquent, les groupes sulfo représentent des groupes de formule générale  $-SO_3M$ , les groupes carboxy des groupes de formule générale  $-COOM$  dans lesquels M a la signification donnée plus haut.

Parmi les composés disazo de formule générale (1), on préfère ceux qui correspondent à la formule générale (1a):

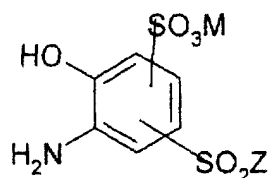


(1a)



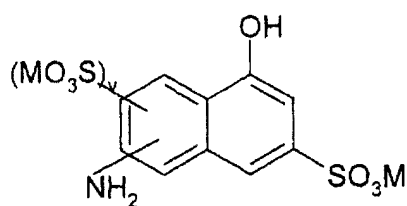
dans laquelle M, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ont la signification indiquée plus haut.

Les colorants selon l'invention de formule générale (1) peuvent être préparés par exemple par diazotisation d'une amine aromatique substituée de formule générale (6):



(6)

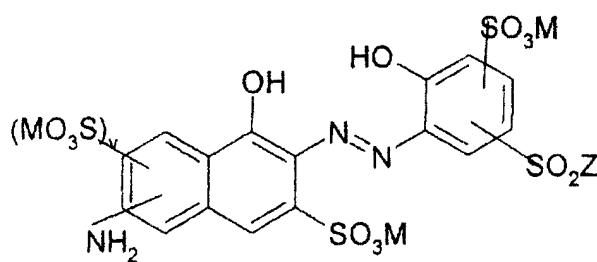
et couplage à un aminonaphtène substitué de formule générale (7)



(7)

10

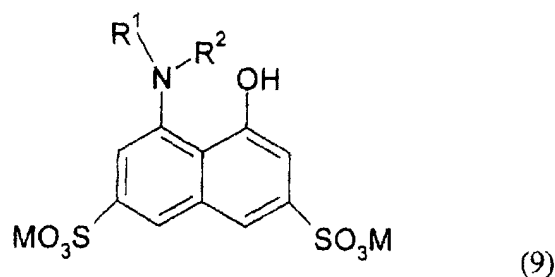
et ensuite diazotation du colorant aminomonoazo ainsi obtenu, de formule générale (8)



(8)

et couplage à un pH de 6 à 9, le cas échéant en présence d'un agent de dispersion, sur le composant terminal de couplage de formule générale (9):

15



avec ensuite une réaction de cuivrage avec du sulfate de cuivre pentahydraté.

Des amines diazotisables avec des radicaux  
5 complexants de formule générale (6) sont par exemple le 3-amino-4-hydroxy-5-sulfophényl- $\beta$ -sulfatoéthylsulfone ou le 3-amino-4-hydroxy-5-sulfophényl-vinylsulfone.

Les composés de formule générale (7) sont par exemple l'acide 2-amino-5-hydroxy-naphtaline-7-  
10 sulfonique, l'acide 2-amino-8-hydroxy-naphtaline-6-sulfonique, l'acide 2-amino-5-hydroxy-naphtaline-1,7-disulfonique et l'acide 2-amino-8-hydroxy-naphtaline-3,6-disulfonique.

Des composés de formules générales (8) et (9)  
15 sont par exemple divulgués par les documents EP 0 085 378 et EP 0 084 849 et peuvent être préparés par des procédés courants.

La séparation et l'isolement des composés  
20 selon l'invention de formule générale (1) à partir des solutions aqueuses de synthèse peuvent s'effectuer par des méthodes connues de manière générale pour des composés solubles dans l'eau, et donc par exemple par précipitation hors du milieu de réaction au moyen d'un électrolyte, par exemple le chlorure de sodium ou le  
25 chlorure de potassium, ou par concentration par évaporation de la solution de réaction proprement dite, par exemple par séchage par pulvérisation. Au cas où l'on sélectionne ce dernier type d'isolement, il est souvent recommandé, avant la concentration par  
30 évaporation, d'éliminer les quantités de sulfate éventuellement présentes dans les solutions par précipitation sous forme de sulfate de calcium et

séparation par filtration.

Les colorants selon l'invention peuvent être des préparations sous forme solide ou liquide (solubilisée). Sous forme solide, ils contiennent en général les sels d'électrolyte, par exemple le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le sulfate de sodium qui sont habituels dans les colorants solubles dans l'eau et en particulier les colorants qui réagissent avec des fibres, et peuvent de plus contenir les substances auxiliaires habituelles dans les colorants du commerce, par exemple des substances tampon qui permettent d'établir dans la solution aqueuse un pH d'une valeur comprise entre 3 et 7, par exemple l'acétate de sodium, le borate de sodium, l'hydrogénocarbonate de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium, le tricitrate de sodium et l'hydrogénophosphate de disodium, de faibles quantités d'agent siccatif ou, au cas où ils se présentent sous forme d'une solution aqueuse liquide (y compris les agents épaississants qui sont contenus et qui sont habituels dans les pâtes d'impression), les substances qui assurent la conservation de ces préparations, par exemple des agents anti-moisissure.

En général, les colorants selon l'invention se présentent sous la forme d'une poudre colorante qui contient par rapport à la poudre de colorant ou à la préparation de 10 à 80% en poids d'un sel d'électrolyte qui est également appelé agent de réglage. Ces poudres colorantes peuvent de plus contenir les substances tampon mentionnées plus haut en quantité totale qui peut aller jusqu'à 10% en poids par rapport à la poudre colorante. Lorsque les colorants selon l'invention présentent la forme d'une solution aqueuse, la teneur totale en colorants de ces solutions aqueuses peut atteindre environ 50% en poids et par exemple être comprise entre 5 et 50% en poids, la teneur en sel d'électrolyte de ces solutions aqueuses étant de préférence inférieure à 10% en poids par rapport à la solution aqueuse; les solutions aqueuses (préparations

liquides) peuvent contenir les substances tampon mentionnées plus haut en général en quantité qui peut atteindre 10% en poids et de préférence 2% en poids.

Les colorants selon l'invention possèdent d'utiles propriétés techniques en utilisation. Ils sont utilisés pour teinter ou imprimer des matériaux qui contiennent des groupes hydroxy et/ou carbonamide et qui présentent par exemple la forme de produits plats, comme du papier et du cuir, ou de films, par exemple en polyamide, ou en masse, par exemple de polyamide et de polyuréthane, mais en particulier ces matériaux qui présentent la forme de fibres. Les solutions des colorants selon l'invention qui sont produites lors de la synthèse des composés azo, le cas échéant après addition d'une substance tampon et le cas échéant aussi après concentration ou dilution, peuvent être utilisées directement comme préparation liquide dans l'utilisation en teinture.

La présente invention concerne donc aussi l'utilisation des colorants selon l'invention pour teinter ou imprimer ces matériaux ainsi qu'un procédé de teinture ou d'impression de ces matériaux dans un mode opératoire connu en soi dans lequel on utilise les colorants selon l'invention comme agent de teinture. On utilise de préférence les matériaux sous forme de matériaux fibreux et en particulier sous la forme de fibres textiles, par exemple des tissus ou des fils, ou encore sous la forme d'écheveaux de fils ou de bobines.

Les matériaux qui contiennent des groupes hydroxy sont d'origine naturelle ou synthétique, par exemple des matériaux en fibres de cellulose ou leurs produits de régénération et des alcools polyvinyliques. Les matériaux à fibres de cellulose sont de préférence le coton mais également d'autres fibres végétales, par exemple le lin, le chanvre, le jute et les fibres de ramies; les fibres de cellulose régénérées sont par exemple la Fibranne et la soie artificielle à base de viscosse.

Les matériaux qui contiennent des groupes

carbonamide sont par exemple des polyamides ou des polyuréthanes naturels ou synthétiques, en particulier sous la forme de fibres, par exemple la laine et d'autres poils animaux, la soie, le cuir, le polyamide-5 6-6, le polyamide -6, le polyamide-11 et le polyamide-4.

Les colorants selon l'invention peuvent être appliqués et fixés sur lesdits substrats, en particulier sur lesdits matériaux fibreux, selon les 10 techniques d'application connues pour les colorants solubles dans l'eau et en particulier par les techniques d'application connues pour les colorants qui réagissent avec des fibres.

On obtient ainsi avec eux des teintures qui 15 présentent une très bonne résistance au lavage sur des fibres de cellulose qui ont été extraites d'un long bain de teinture qui recourt à des agents très différents de liaison aux acides et le cas échéant à des sels neutres comme le chlorure de sodium ou le 20 sulfate de sodium. On teint de préférence dans le bain aqueux à des températures comprises entre 40 et 105°C et le cas échéant à une température qui peut atteindre 130°C, sous pression, et le cas échéant en présence de substances auxiliaires de teinture habituelles. On peut 25 alors procéder en plaçant le matériau dans le bain chaud et en chauffant ce dernier progressivement jusqu'à la température de teinture souhaitée, pour terminer l'opération de teinture à cette température. Les sels neutres qui accélèrent l'imprégnation par les 30 colorants peuvent le cas échéant n'être ajoutés au bain qu'après que ce dernier a atteint la température de teinture proprement dite.

Dans le procédé de foulardage, on obtient également sur des fibres de cellulose des rendements 35 exceptionnels en teinture et un très bon établissement de la teinte, et l'on peut fixer par maintien à température ambiante ou à température plus élevée, par exemple de jusqu'environ 60°C, par évaporation ou à la chaleur sèche, de la manière accoutumée.

De même, avec le procédé d'impression habituel des fibres de cellulose, qui peut être réalisé en une phase, par exemple par impression à l'aide d'une pâte d'impression qui contient du bicarbonate de sodium  
5 ou un autre agent de liaison aux acides et ensuite évaporation entre 100 et 103°C, ou en deux phases, par exemple par impression à l'aide d'une teinture d'impression neutre ou faiblement acide et ensuite fixation soit par passage dans un bain alcalin chaud  
10 qui contient un électrolyte ou par sur-foulardage à l'aide d'un bain de foulardage alcalin qui contient un électrolyte et ensuite maintien ou évaporation ou encore traitement à la chaleur sèche du matériau alcalin foulardé, on obtient des impressions de couleur  
15 intense avec une bonne tenue des contours et un fond blanc clair. Le résultat des impressions ne dépend que peu de variations des conditions de fixation.

Pour la fixation par chaleur sèche par le procédé habituel de thermofixation, on utilise de l'air  
20 chaud compris entre 120 et 200°C. En plus de la vapeur d'eau habituelle entre 101 et 103°C, on peut également utiliser de la vapeur surchauffée et de la vapeur sous pression à des températures qui peuvent atteindre 160°C.

25 Les agents qui ont pour effet de se lier aux acides et de fixer les colorants selon l'invention sur les fibres de cellulose sont par exemple des sels basiques solubles dans l'eau des métaux alcalins et également des métaux alcalino-terreux d'acides ou des  
30 composés minéraux ou organiques qui libèrent des alcalis à la chaleur. En particulier, on mentionnera les hydroxydes de métaux alcalins et les sels des métaux alcalins d'acides minéraux ou organiques faibles à moyennement forts, et par composés alcalins, on  
35 entend de préférence les composés du sodium et du potassium. Ces agents de liaison aux acides sont par exemple l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium, le carbonate de potassium, le formiate de

sodium, le dihydrogénophosphate de sodium, l'hydrogénophosphate de disodium, le trichloroacétate de sodium, le silicate de sodium ou le phosphate de trisodium.

5           Après le traitement final habituel par rinçage et élimination des proportions non fixées de colorant, les teintures de la cellulose présentent de très bonnes propriétés de teinture et avec les méthodes d'application et de fixation habituelles dans la  
10 technique pour des colorants qui réagissent avec les fibres, elles fournissent sur les matériaux mentionnés dans la description, par exemple les matériaux à fibres de cellulose, en particulier le coton et la viscose, des teintures et des impressions bleu sombre intense  
15 avec de très bonnes propriétés de résistance, parmi lesquelles il faut mettre en exergue les très bonnes résistances au lavage, à la lumière, aux alcalis, aux acides, à l'eau, à l'eau de mer, à la sueur et à l'abrasion. Les teintures se caractérisent en outre par  
20 un haut degré de fixation et un bon établissement sur les matériaux à base de cellulose. Un avantage particulier est la bonne résistance au lavage des teintures, le haut indice de fixation ainsi qu'une plus faible dépendance vis-à-vis des températures par  
25 rapport à l'état de la technique.

Par ailleurs, les colorants selon l'invention peuvent également être utilisés pour la teinture de laine par réaction avec les fibres. On peut également teindre avec de très bonnes propriétés de résistance  
30 des laines transformées de manière à ne pas feutrer ou à peu feutrer (voir par exemple H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3<sup>ème</sup> édition (1972), pages 295 à 299, et en particulier l'apprêt par le procédé dit Hercosett (page 298); J. Soc; Dyers and Coloirists,  
35 1972, 93-99 et 1975, 33-44).

Le procédé de teinture de laine s'y effectue par le mode habituel et connu de teinture dans un milieu acide. Ainsi, on peut ajouter au bain de teinture par exemple de l'acide acétique et/ou du

sulfate d'ammonium ou de l'acide acétique et de l'acétate d'ammonium ou de l'acétate de sodium pour obtenir la valeur souhaitée du pH. Pour obtenir une uniformité utilisable de la teinture, il est recommandé

5 d'ajouter des agents auxiliaires d'égalisation habituels, par exemple à base d'un produit de réaction de chlorure de cyanure avec une quantité molaire triple d'acide aminobenzènesulfonique et/ou d'acide aminonaphtalinesulfonique, ou encore à base d'un

10 produit de réaction par exemple de stéarylamine et d'oxyde d'éthylène. Ainsi, les colorants selon l'invention sont par exemple d'abord utilisés dans un bain acide de teinture à un pH d'environ 3,5 à 5,5 sous contrôle de la valeur du pH pour l'opération

15 d'imprégnation, et à la fin de la durée de teinture, la valeur du pH est ensuite relevée jusque dans la plage neutre ou le cas échéant faiblement alcaline, jusqu'à un pH d'une valeur de 8,5 pour, en particulier en vue d'obtenir des teintures intenses, réaliser complètement

20 la liaison réactive entre les colorants selon l'invention et les fibres. En même temps, on sépare la proportion du colorant qui n'est pas liée par réaction.

Le mode opératoire décrit ici vaut également pour la réalisation de teintures sur des matériaux

25 fibreux en autres polyamides naturels ou en polyamides et polyuréthanes synthétiques. En général, le matériau à teindre est placé dans le bain à une température d'environ 40°C pour y être déplacé pendant un certain temps, le bain de teinture étant ensuite réglé à la

30 valeur du pH souhaitée, à savoir faiblement acide, de préférence à l'acide acétique faible, et la teinture proprement dite est réalisée à une température comprise entre 60 et 98°C. Les teintures peuvent cependant aussi être réalisées à la température d'ébullition ou dans

35 des installations de teinture fermées à des températures qui peuvent atteindre 106°C. Comme la solubilité dans l'eau des colorants selon l'invention est très bonne, on peut également les utiliser avantageusement dans les procédés habituels de teinture

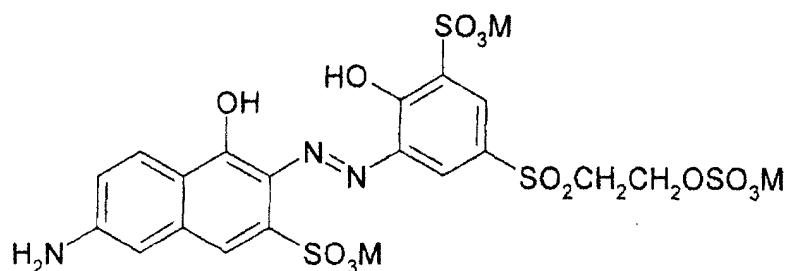


en continu. Les colorants selon l'invention donnent sur lesdits matériaux des teintures bleu intense.

Les exemples qui suivent servent à expliquer l'invention. Sauf indication contraire, les parties  
5 sont des parties en poids et les données de pourcentage représentent des pourcentages en poids. Certains des composés dont la formule est décrite dans les exemples sont présentés partiellement sous la forme des acides libres; en général, ils sont préparés et isolés sous la  
10 forme de leurs sels et de préférence de leurs sels de sodium ou de potassium et sont utilisés sous la forme de leurs sels pour la teinture. Les composés initiaux mentionnés sous la forme de leur acide libre dans les  
15 des tableaux, peuvent également être utilisés dans la synthèse tels quels ou sous la forme de leurs sels, de préférence de leurs sels de métal alcalin, comme leurs sels de sodium ou de potassium.

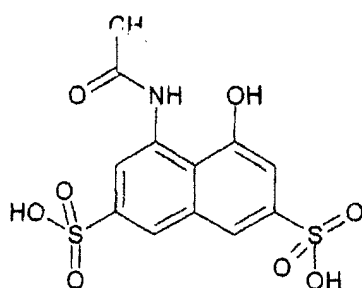
Exemple 1

20 On diazote 377 parties d'acide 4- $\beta$ -sulfatoéthylsulfonyl-2-aminophénol-6-sulfonique avec du nitrite de sodium et on couple à pH 6-7 avec 239 parties d'acide 2-amino-5-hydroxy-naphtaline-7-sulfonique. Ce composé monoazo

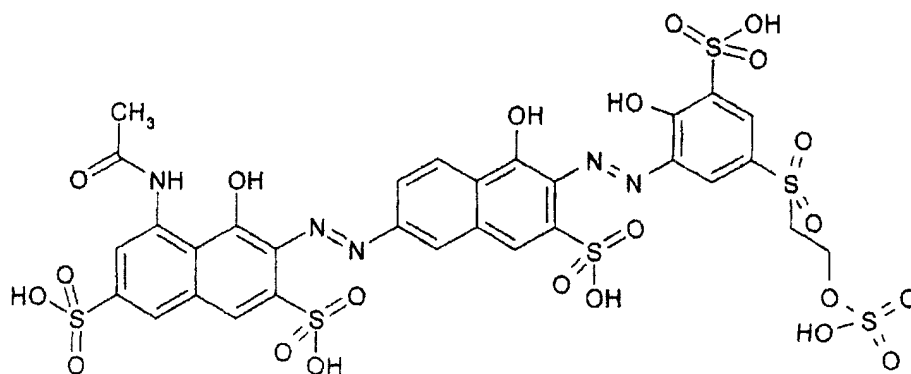


25

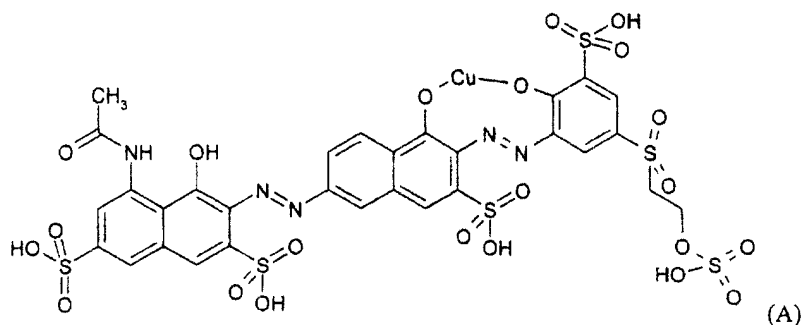
est diazoté et couplé avec 361 parties de N-acétamino-3,6-disulfo-8-hydroxy-naphtaline



Le colorant bisazo ainsi obtenu



est ensuite métallisé avec 245 parties de sulfate de  
5 cuivre pentahydraté. Le colorant bleu ainsi obtenu, qui  
correspond à la formule A

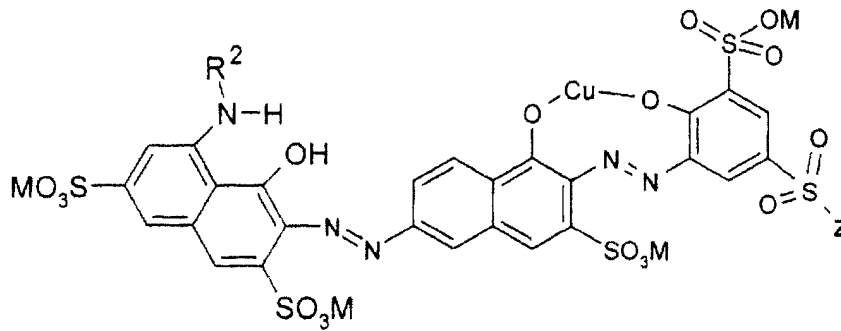


( $\lambda$  max. =587 nm)

est précipité avec du chlorure de sodium, filtré et  
séch $\acute{e}$  sous vide à 50°C. Il permet d'obtenir sur du  
10 coton des teintures et des impressions bleu foncé  
intense avec de très bonnes résistances, et en  
particulier, on peut mettre en avant leur bonne

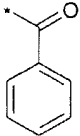

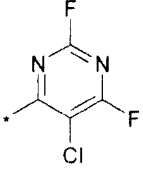
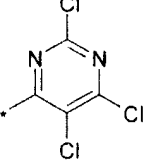
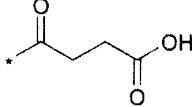
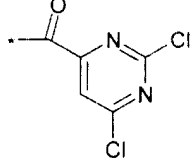
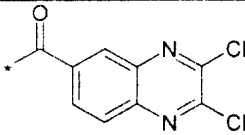
résistance à la lumière, au lavage, à l'eau et à la sueur ainsi que leur résistance à une eau chlorée, aux solvants, à l'abrasion et au repassage.

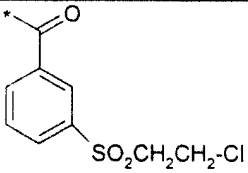
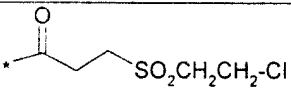
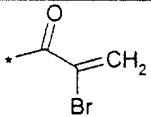
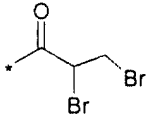
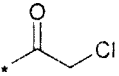
Les exemples de tableaux qui suivent décrivent d'autres colorants selon l'invention qui ont la formule générale (I-A). Avec les procédés de teinture habituels pour les colorants réactifs, par exemple sur le coton, ces colorants donnent des teintures bleu foncé avec une bonne résistance générale.



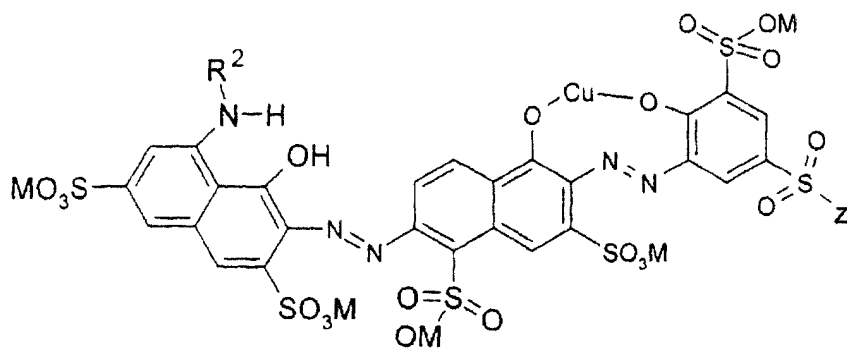
(I-A)

(Tableau d'exemples 2 à 14)

Exemple	R <sup>2</sup>	Z
2	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OSO <sub>3</sub> M
3		idem
4		idem
5		idem
6		idem
7		idem
8		idem
9		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OSO <sub>3</sub> M

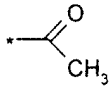
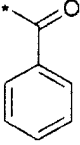
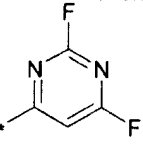
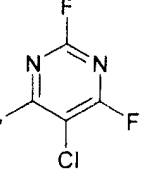
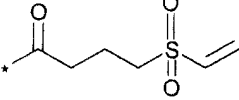
Exemple	R <sup>2</sup>	Z
10		idem
11		idem
12		idem
13		idem
14		idem

Avec le procédé décrit dans l'exemple 1, on peut également obtenir les composés de formule générale (I-B) mentionnés ci-dessous. Avec les procédés de teinture habituels pour les colorants réactifs, ils donnent par exemple sur le coton des teintures rouge écarlate à rouge brun qui présentent une bonne résistance générale.



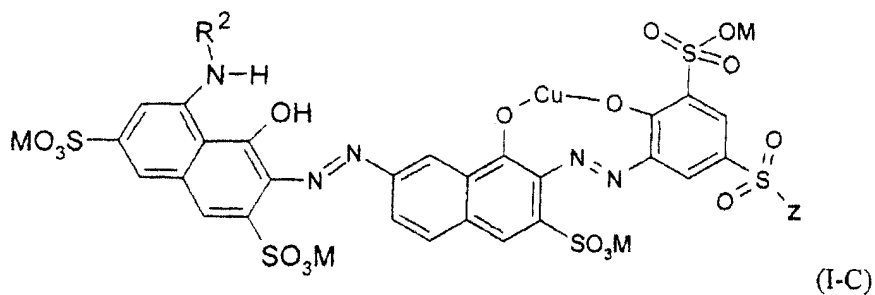
(I-B)

(Tableau d'exemples 16 à 20)

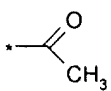
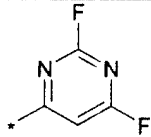
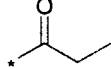
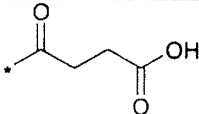
Exemple	R <sup>2</sup>	Z
16		-CH=CH <sub>2</sub>
17		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OSO <sub>3</sub> H
18		idem
19		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -SSO <sub>3</sub> H
20		-CH=CH <sub>2</sub>

5 Avec le procédé décrit dans l'exemple 1, on peut également obtenir les composés de formule générale (I-C) mentionnés ci-dessous. Avec les procédés de teinture habituels pour les colorants réactifs, par exemple sur le coton, ils donnent des teintures rouge écarlate à rouge brun qui présentent de bonnes propriétés générales.

10

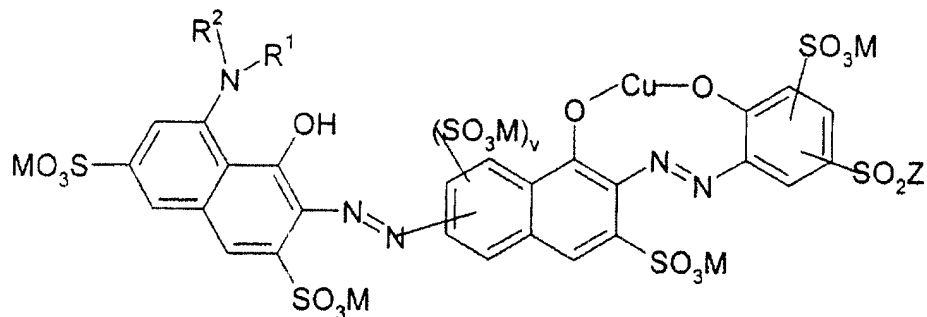


(Tableau d'exemples 21 à 24)

Exemple	R <sup>2</sup>	Z
21		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OSO <sub>3</sub> H
22		idem
23		idem
24		idem

REVENDEICATIONS

1. Colorants de formule générale (1):



(1)

5

dans laquelle

M représente l'hydrogène, un alcali, l'ammonium ou l'équivalent d'un ion alcalino-terreux,

v représente 0 ou 1 et

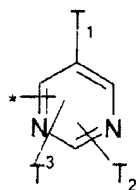
10 Z représente  $-CH=CH_2$  ou  $-CH_2CH_2Z^1$

dans laquelle

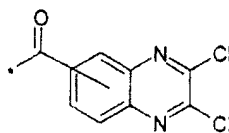
Z<sup>1</sup> représente un groupe hydroxy ou un groupe qui peut être dissocié sous l'action d'un alcali et

R<sup>1</sup> représente l'hydrogène ou un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>,

15 R<sup>2</sup> représente un groupe des formules générales (2), (3), (4) ou (5)



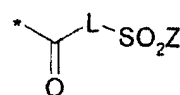
(2)



(3)



(4)



(5)

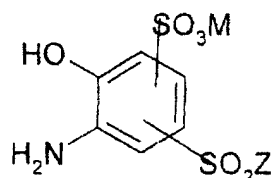
dans lesquelles

20 T<sup>1</sup> représente l'hydrogène, le méthyle, le fluor ou le chlore,

T<sup>2</sup> représente l'hydrogène, le fluor ou le chlore, mais

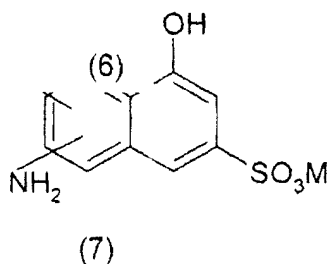


- T<sup>2</sup> et T<sup>1</sup> ne représentent pas simultanément l'hydrogène,  
 T<sup>3</sup> représente l'hydrogène, le fluor ou le chlore,  
 A représente un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> qui peut être  
 substitué avec jusque deux substituants de la série du  
 5 chlore, du brome, de l'hydroxy ou du carboxy, un  
 alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> qui peut être substitué avec jusque  
 deux substituants de la série chlore, brome, hydroxy,  
 ou représente le phényle,  
 L représente le phénylène ou le naphtylène qui peuvent  
 10 être substitués avec jusque deux substituants de la  
 série du chlore, du brome, de l'hydroxy, d'un alkyle en  
 C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, en particulier le méthyle, l'éthyle, le sulfo,  
 le cyano, ou encore représente un alkylène en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>,  
 Z représente -CH=CH<sub>2</sub> ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Z<sup>1</sup>,  
 15 dans laquelle  
 Z<sup>1</sup> représente un hydroxy ou un groupe qui peut être  
 dissocié sous l'action d'un alcali.
2. Colorants selon la revendication 1, dans lesquels  
 R<sup>2</sup> représente un groupe de formule générale (4).
  - 20 3. Colorants selon la revendication 1 ou 2, dans  
 lesquels v représente 0.
  4. Colorants selon au moins l'une quelconque des  
 revendications 1 à 3, dans lesquels le groupe SO<sub>2</sub>Z est  
 en position méta par rapport au groupe azo.
  - 25 5. Colorants selon au moins l'une quelconque des  
 revendications 1 à 4, dans lesquels R<sup>2</sup> représente un  
 radical CH<sub>3</sub>CO-.
  6. Procédé de préparation de composés selon la  
 revendication 1, par diazotisation d'une amine  
 30 aromatique substituée de formule générale (6)

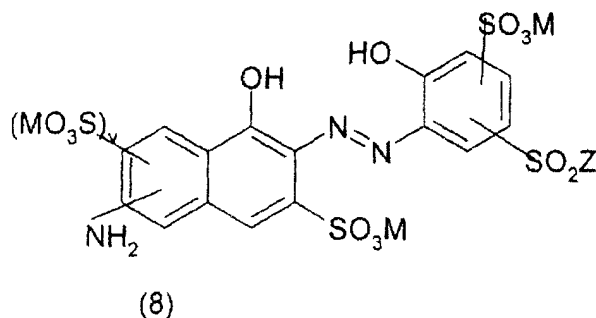


(6)

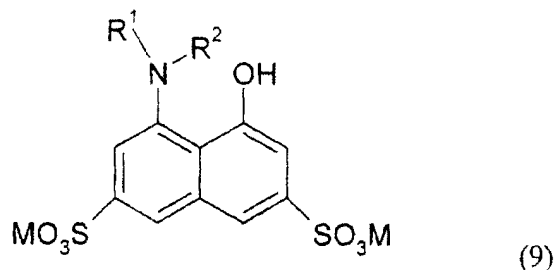
et couplage à un aminonaphtène substitué de formule  
 générale (7)



et ensuite diazotation du colorant aminomonoazo ainsi obtenu de formule générale (8)



5 et couplage à un pH de 6 à 9 au composant final de couplage de formule générale (9)



suivi d'une réaction de cuivrage avec le sulfate de cuivre pentahydraté.

10 7. Utilisation des colorants selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour la teinture ou l'impression de matériaux qui contiennent des groupes hydroxy et/ou carbonamide, par exemple un matériau en fibres.

15 8. Procédé de teinture ou d'impression d'un matériau qui contient des groupes hydroxy et/ou carbonamide, de préférence un matériau en fibres, dans lequel on applique sur le matériau un ou plusieurs colorants sous forme dissoute et on fixe le ou les colorants sur le

matériau par la chaleur ou à l'aide d'un agent qui agit en condition alcaline ou au moyen des deux dispositions, caractérisé en ce que comme colorants, on utilise au moins un des colorants selon l'une 5 quelconque des revendications 1 à 5.

9. Préparation de teinture qui contient un colorant selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 6.