

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 32994 B1

(51) Cl. internationale :
**C09B 62/44; C09D 11/00;
D06D 1/38; C06P 3/66**

(43) Date de publication :
02.01.2012

(21) N° Dépôt :
34051

(22) Date de Dépôt :
22.07.2011

(30) Données de Priorité :
27.01.2009 DE 0 2009 000 417.3

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2010/050494 18.01.2010

(71) Demandeur(s) :
**DYSTAR COLOURS DEUTSCHLAND GMBH, INDUSTRIEPARK HÖCHST - 65926
FRANKFURT AM MAIN (DE)**

(72) Inventeur(s) :
EHRENBERG, Stefan

(74) Mandataire :
CABINET CHARDY

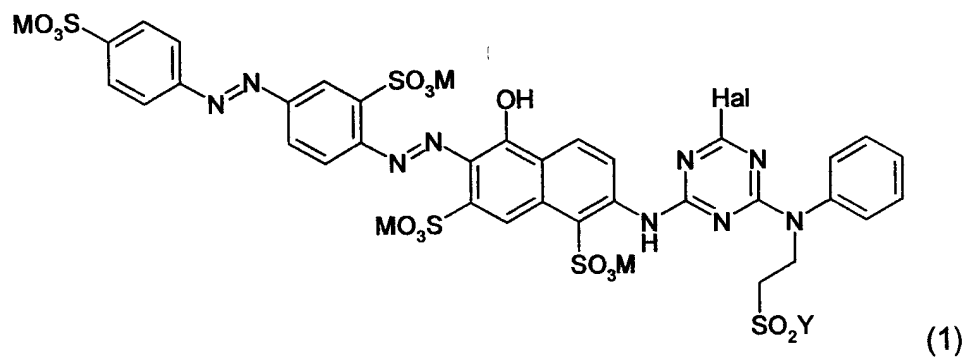
(54) Titre : **COLORANTS AZOÏQUES REACTIFS, LEUR PREPARATION ET LEUR
UTILISATION**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONCERNE DES COLORANTS AZOÏQUES DE FORMULE (1), DANS LAQUELLE HAL, M ET Y SONT CHACUN TELS QUE DÉFINIS DANS LA REVENDICATION 1, LEURS PROCÉDÉS DE PRÉPARATION ET LEUR UTILISATION.

Abrégé

Colorants azoïques réactifs aux fibres, préparation de ceux-ci et utilisation de ceux-ci

La présente invention concerne des colorants azoïques de formule (1)



où Hal, M et Y sont chacun tels que définis dans la revendication 1, des procédés pour leur préparation et leur utilisation.

VINGT QUATRIÈME ET DERNIER FEUILLET
DUPLICATA CONFORME A L'ORIGINAL
RABAT, LE

32994 02 JAN 2012

DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO. DEUTSCHLAND KG 2009/D500/Dr.My

Colorants azoïques réactifs aux fibres, préparation de ceux-ci et utilisation de ceux-ci

5

La présente invention concerne le domaine technique des colorants azoïques réactifs aux fibres.

L'industrie textile requiert des colorants réactifs rouge-jaunâtre à rouge vifs ayant une bonne montée et de bonnes solidités, comme requis, par exemple, pour la coloration dans les teintures appelées « rouge Marlboro » ou encore « rouge Coca-Cola ».

10

Les colorants connus, comprenant ceux décrits dans DE 4214945 A1 et WO 2007/006653 A2, ne répondent pas totalement à ce besoin.

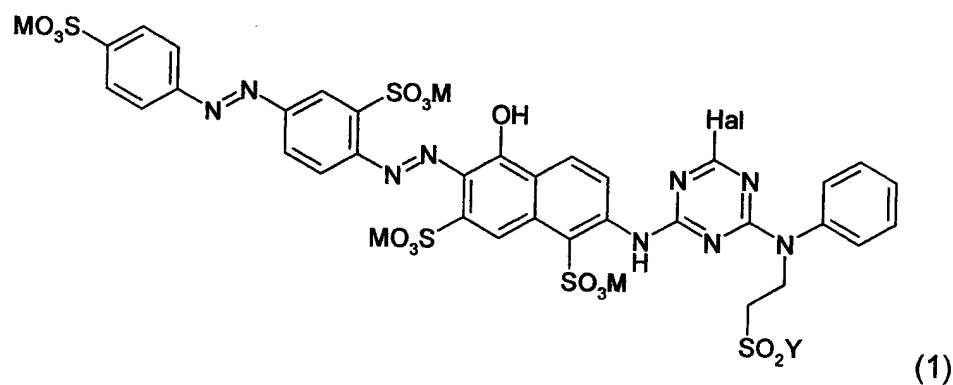
Les présents inventeurs ont alors découvert des colorants qui répondent très substantiellement aux exigences de montée, brillance, résistance au délavage et solidité. Même la coloration de tissu adjacent dans un essai de solidité par contact humide s'avère, de manière inattendue, minimale.

15

En conséquence, la présente invention concerne des colorants azoïques de formule

20

(1)



dans laquelle

Y représente $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, où Z est un groupe alcali-labile ;

M représente un hydrogène, un ammonium, un métal alcalin ou l'équivalent d'un métal alcalino-terreux ;

et Hal représente Cl ou F.

25

Les groupes alcali-labiles Z sont, par exemple, un halogène, tel que le chlore et le brome; des groupes ester d'acides organiques carboxyliques et sulfoniques, tels que des acides alkylcarboxyliques, des acides benzèncarboxyliques facultativement substitués et des acides benzènesulfoniques facultativement substitués, tels que les groupes alcanoyloxy en C₂-C₅ comprenant, en particulier, l'acétyloxy, le benzoyloxy, le sulfobenzoyloxy, le phénylsulfonyloxy et le tolylsulfonyloxy; des groupes ester d'acide d'acides inorganiques, tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'acide thiosulfurique (groupes phosphato, sulfato et thiosulfato) ou des groupes di-

5
10

(alkyle en C₁-C₄)-amino, tels que le diméthylamino et le diéthylamino.
Z est de préférence un vinyle, un β-chloroéthyle et plus préférablement un β-sulfatoéthyle.

Le groupe -SO₂Y peut être partiellement présent sous forme de vinylsulfonyle et partiellement sous forme de -SO₂CH₂CH₂Z, de préférence sous forme de β-sulfatoéthylsulfonyle. La proportion du colorant respectif ayant le groupe vinylsulfonyle est en particulier de jusqu'à environ 30 % en moles, sur la base de la quantité totale respective de colorant.

15

L'alcali M est en particulier le lithium, le sodium et le potassium ; un métal alcalino-terreux équivalent M est en particulier l'équivalent de calcium. M est de préférence l'hydrogène ou le sodium.

20

Les colorants de formule (1) selon la présente invention peuvent être présents sous la forme d'une préparation sous forme solide ou liquide (dissous). Sous forme solide, ils contiennent, en général, les sels d'électrolyte usuels dans le cas de colorants hydrosolubles et, en particulier, réactifs aux fibres, tels que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le sulfate de sodium, et peuvent contenir en outre les adjuvants usuels dans des colorants commercialisés, tels que des substances tampons capables d'ajuster un pH en solution aqueuse entre 3 et 7, telles que l'acétate de sodium, le borate de sodium, le bicarbonate de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium, le tricitrate de sodium et l'hydrogénophosphate disodique, de faibles quantités de siccatifs ou, s'ils sont présents en solution aqueuse liquide (comprenant une teneur d'épaississants du type usuel dans les pâtes d'impression), ils peuvent également contenir des substances qui assurent une

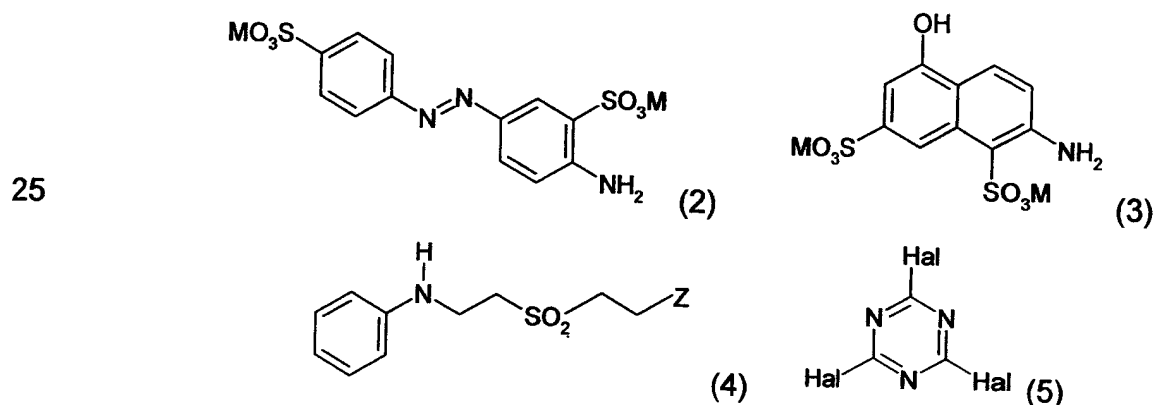
25
30

longue durée de vie pour ces préparations, par exemple des agents antimoisissure.

En général, les colorants de formule (1) selon la présente invention sont présents sous la forme d'une poudre de colorant contenant de 20 % à 85 % en poids, sur la base de la poudre/préparation de colorant, d'un sel d'électrolyte qui est également appelé étalonneur. Ces poudres de colorant peuvent contenir en outre les substances tampons mentionnées ci-dessus en une quantité totale allant jusqu'à 10 % en poids, sur la base de la poudre de colorant. Lorsque les colorants de formule (1) selon la présente invention sont présents en solution aqueuse, la teneur totale en colorant dans ces solutions aqueuses est de jusqu'à environ 50 % en poids, telles que, par exemple, entre 5 % et 50 % en poids, et la teneur en sel d'électrolyte dans ces solutions aqueuses est, de préférence, inférieure à 10 % en poids, sur la base de la solution aqueuse ; les solutions aqueuses (préparations liquides) peuvent contenir les substances tampons mentionnées ci-dessus en une quantité qui est généralement de jusqu'à 10 % en poids et de préférence jusqu'à 2 % en poids.

Les colorants de formule (1) selon la présente invention peuvent être obtenus d'une manière conventionnelle, par exemple par synthèse au moyen de réactions usuelles de diazotation et de couplage et des réactions de conversion avec le composant halogénotriazine en utilisant des composants appropriés d'une manière connue de l'homme du métier et en utilisant les proportions requises.

Ainsi, les colorants de formule (1) selon la présente invention peuvent être obtenus par réaction des composés de formules (2), (3), (4) et (5)

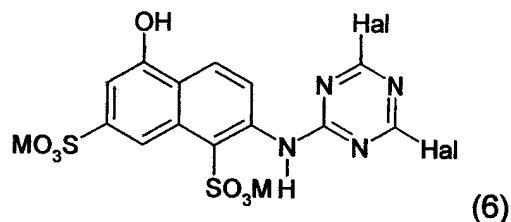


où Z et M sont chacun tels que définis ci-dessus, dans une séquence adaptée de

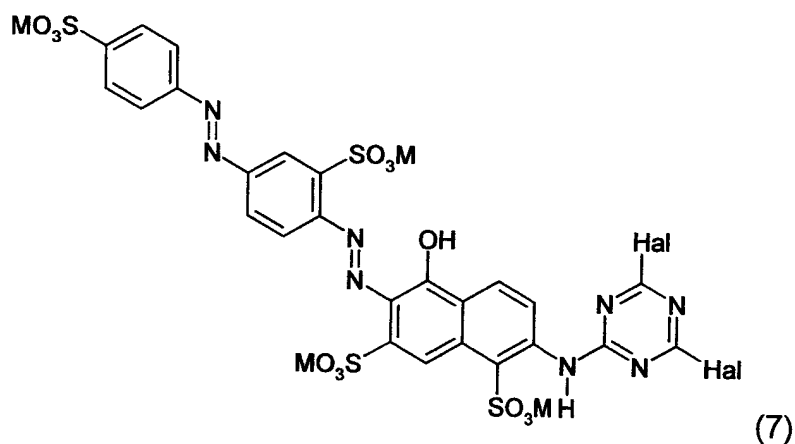
réactions de diazotation, acylation et couplage.

Dans un mode de réalisation,

- 5 a) le composé de formule (3) réagit avec le composé de formule (5) pour former le composé de formule (6)



- b) le composé de formule (2) est diazoté et couplé avec le composé de formule (6) pour former le composé de formule (7)



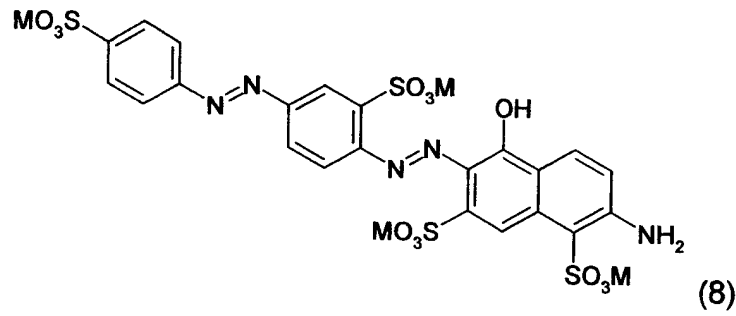
- 10 et finalement

- c) le composé de formule (7) réagit avec le composé de formule (4) pour former le composé de formule (1) de l'invention.

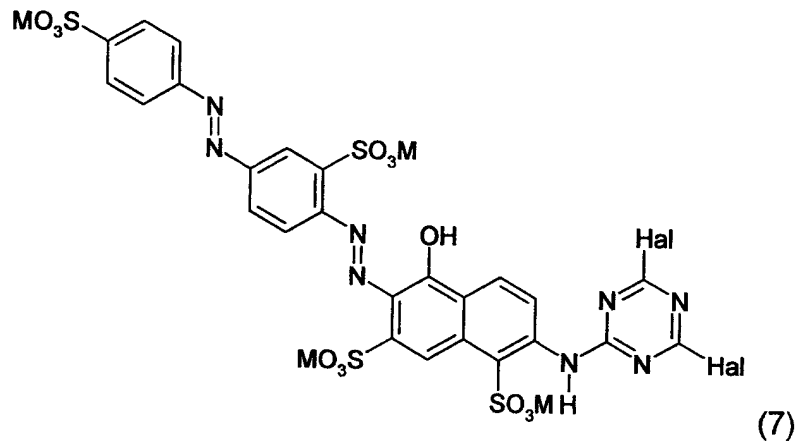
- 15 En variante, le composé de formule (6) peut réagir avec le composé de formule (4) et ensuite être couplé avec le sel de diazonium obtenu par diazotation du composé de formule (2).

Dans un autre mode de réalisation, les colorants de formule (1) selon la présente invention peuvent être obtenus par

- 20 a) diazotation du composé de formule (2) et couplage avec le composé de formule (3) pour former un composé de formule (8)



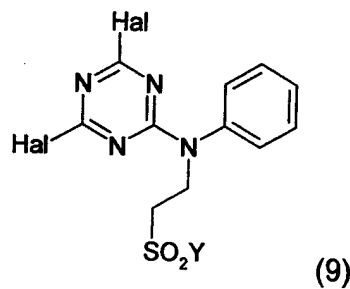
b) ensuite, réaction du composé de formule (8) avec le composé de formule (5) pour former le composé de formule (7)



5 et

c) réaction du composé (7) avec le composé de formule (4) pour former le composé de formule (1).

10 Une autre possibilité est la réaction du composé de formule (8) avec un composé de formule (9).



15 La séparation des colorants de formule (1) chimiquement produits selon la présente invention, de leur solution de synthèse, peut être effectuée par les procédés généralement connus suivants, par exemple par précipitation dans le milieu de réaction au moyen d'électrolytes, tels que le chlorure de sodium ou le chlorure de potassium, par exemple, ou par évaporation ou séchage par pulvérisation de la solution de réaction, auquel cas une substance tampon peut être ajoutée à cette

solution de réaction.

Les colorants de formule (1) selon la présente invention ont des propriétés d'application utiles et peuvent être utilisés pour la coloration et l'impression de matériaux comprenant des groupes carboxamide et/ou hydroxyle.

Les matériaux mentionnés peuvent être, par exemple, sous la forme de structures de feuille telles que du papier et du cuir, sous la forme de films, tels que des films de polyamide, par exemple, ou sous la forme d'une composition en vrac, telle que du polyamide ou du polyuréthane, par exemple. En particulier, cependant, ils sont présents sous la forme de fibres des matériaux mentionnés.

Les colorants de formule (1) selon la présente invention sont utilisés pour la coloration et l'impression de matériaux de fibres cellulosiques d'un type quelconque. Ils sont de préférence également utiles pour la coloration ou l'impression de fibres de polyamide ou de tissus mélangés composés de polyamide avec du coton ou avec des fibres de polyester.

Il est également possible d'utiliser les colorants de formule (1) selon la présente invention pour imprimer des textiles, du papier ou d'autres matériaux par le procédé de jet d'encre.

En conséquence, la présente invention concerne en outre l'utilisation des colorants de formule (1) selon la présente invention pour la coloration ou l'impression de matériaux comprenant des groupes carboxamide et/ou hydroxyle, ou plutôt des procédés pour la coloration ou l'impression de tels matériaux d'une manière conventionnelle, en utilisant un ou plusieurs colorants de formule (1) selon la présente invention en tant que colorant. Les colorants de la présente invention produisent des colorations orange à rouge ayant de très bonnes propriétés de solidité sur ces matériaux, de préférence des matériaux de fibres.

Avantageusement, les solutions de synthèse des colorants de formule (1) selon la présente invention peuvent être utilisées directement en tant que préparation liquide pour la coloration, le cas échéant après l'ajout d'une substance tampon et le cas échéant après concentration ou dilution.

Les matériaux de fibres et les fibres sont présentement, en particulier, des fibres textiles qui peuvent être présentes sous la forme de textiles tissés, de fils ou sous la forme d'écheveaux ou d'enroulements de fil.

- 5 Des exemples de matériaux comprenant des groupes carboxamide sont des polyamides et polyuréthanes synthétiques et naturels, en particulier sous la forme de fibres, par exemple de la laine et d'autres poils d'animaux, la soie, le cuir, le nylon-6.6, le nylon-6, le nylon-11 et le nylon-4.
- 10 Des matériaux comprenant des groupes hydroxyle sont ceux d'origine naturelle ou synthétique, par exemple des matériaux de fibres cellulosiques ou leurs produits régénérés et des alcools polyvinyliques. Les matériaux de fibres cellulosiques sont de préférence le coton, mais également d'autres fibres végétales, telles que des fibres de lin, de chanvre, de jute et de ramie. Les fibres de cellulose régénérées sont,
- 15 par exemple, des fibres de viscose et des filaments de viscose.

Les colorants de formule (1) selon la présente invention peuvent être appliqués sur et fixés aux matériaux mentionnés, en particulier sur les matériaux de fibres mentionnés, en suivant les techniques d'application connues pour les colorants

20 hydrosolubles et, en particulier, réactifs aux fibres.

Sur des fibres de cellulose, des colorations ayant de très bons rendements de couleur sont obtenues par des procédés d'épuisement à partir d'un bain court ainsi que d'un bain long, en utilisant divers agents de liaison d'acide et, le cas échéant,

25 des sels neutres, tels que le chlorure de sodium ou le sulfate de sodium. Le rapport de bain peut être choisi dans une large plage et est, par exemple, compris entre 3:1 et 100:1, de préférence entre 5:1 et 30:1. La coloration est de préférence effectuée dans un bain aqueux à des températures comprises entre 40 et 105 °C, le cas échéant à une température allant jusqu'à 130 °C sous pression suratmosphérique, et

30 le cas échéant en présence d'adjuvants de coloration usuels. Afin d'améliorer les solidités au mouillé du matériau coloré, il est possible d'éliminer le colorant non fixé dans un traitement subséquent. Ce traitement subséquent est conduit en particulier à un pH compris entre 8 et 9 et à des températures comprises entre 75 et 80 °C.

Une procédure possible consiste à introduire le matériau dans le bain tiède et chauffer progressivement le bain à la température souhaitée et terminer l'opération de coloration. Les sels neutres qui accélèrent l'épuisement des colorants peuvent également, le cas échéant, être ajoutés au bain seulement après que la température de coloration réelle ait été atteinte.

5

De manière similaire, des procédés de foulardage produisent d'excellents rendements de couleur et une très bonne montée de couleur sur des fibres de cellulose, les colorants pouvant être fixés de manière conventionnelle par trempage à température ambiante ou à température élevée, par exemple jusqu'à environ 60 °C, par vaporisation ou au moyen d'une chaleur sèche.

10

De manière similaire, les procédés d'impression usuels pour des fibres de cellulose, qui peuvent être conduits en une étape, par exemple par impression avec une pâte d'impression comprenant du bicarbonate de sodium ou un autre agent de liaison d'acide, et par vaporisation consécutif à 100 à 103 °C, ou en deux étapes, par exemple par impression avec une pâte d'impression neutre ou faiblement acide et ensuite fixation par passage des matériaux imprimés dans un bain alcalin contenant un électrolyte chaud, ou par surfoulardage avec un bain de foulardage contenant un électrolyte alcalin et trempage ou vaporisation ou traitement par chaleur sèche consécutif du matériau surfoulardé par un alcali, produisent des impressions de couleur vive avec des contours bien définis et un fond blanc clair. Le résultat des impressions est peu, voire pas, affecté par des variations des conditions de fixation.

15

20

Lors de la fixation au moyen de la chaleur sèche en suivant les procédés de thermofixation usuels, de l'air chaud à 120 à 200 °C est utilisé. Hormis la vapeur à 101 à 103 °C usuelle, il est également possible d'utiliser de la vapeur surchauffée et de la vapeur à pression élevée à des températures allant jusqu'à 160 °C.

25

Les agents de liaison d'acide qui permettent la fixation des colorants sur les fibres de cellulose sont, par exemple, des sels basiques hydrosolubles de métaux alcalins et de manière similaire de métaux alcalino-terreux d'acides inorganiques ou organiques ou des composés qui libèrent un alcali sous l'effet de la chaleur. Il est particulièrement adapté les hydroxydes de métal alcalin et les sels de métal alcalin

30

d'acides inorganiques ou organiques faibles à moyens, les composés de métal alcalin préférés étant les composés de sodium et de potassium. De tels agents de liaison d'acide 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 disodique, le trichloroacétate de sodium, le silicate de potassium ou le phosphate trisodique.

Les colorants de formule (1) selon la présente invention sont notables pour leur intensité de couleur remarquable et une forte pente de la courbe de montée sur des matériaux de fibres cellulosiques lorsqu'ils sont appliqués dans les procédés de coloration et d'impression usuels.

Les colorations et impressions pouvant être obtenues avec les colorants de formule (1) selon la présente invention sur des matériaux de fibres cellulosiques ont en outre une bonne solidité à la lumière et, en particulier, de bonnes solidités au mouillé, telles que la solidité au lavage, au foulage, à l'eau, à l'eau de mer, à la surteinture et à la transpiration acide et alcaline, ainsi qu'une bonne solidité au pliage, au pressage à chaud et au frottement.

Les colorations et impressions obtenues selon le traitement subséquent usuel de rinçage pour éliminer les portions de colorant non fixé présentent en outre d'excellentes solidités au mouillé, en particulier étant donné que des portions de colorant non fixées sont aisément délavées en raison de leur bonne solubilité dans l'eau froide.

De plus, les colorants de formule (1) selon la présente invention peuvent également être utilisés pour la coloration réactive aux fibres de laine. De plus, une laine qui a reçu une finition sans feutrage ou à faible feutrage (voir, par exemple, H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3^{ème} édition (1972), pages 295-299, en particulier finie selon le procédé de Hercosett (page 298) ; J. Soc. Dyers and Colourists 1972, 93-99, et 1975, 33-44), peut être colorée avec de très bonnes propriétés de solidité. Le procédé de coloration sur de la laine est présentement conduit de manière conventionnelle dans un milieu acide. 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 peut être ajouté au bain de teinture pour obtenir le pH souhaité. Pour obtenir une coloration d'un unisson acceptable, il est recommandé d'ajouter un agent d'unisson usuel, par exemple un agent d'unisson basé sur un produit de réaction de chlorure cyanurique avec trois fois la quantité molaire d'acide aminobenzènesulfonique et/ou d'acide aminonaphtalènesulfonique ou sur la base d'un produit de réaction de, par exemple, la stéarylamine avec l'oxyde d'éthylène. Par exemple, le colorant selon l'invention est de préférence soumis au procédé d'épuisement initialement à partir d'un bain de teinture acide ayant un pH d'environ 3,5 à 5,5 sous contrôle du pH et le pH est ensuite, vers la fin du temps de coloration, déplacé dans la plage neutre et éventuellement faiblement alcaline jusqu'à un pH de 8,5 pour entraîner, en particulier pour les colorations très profondes, la liaison réactive totale entre les colorants selon l'invention et la fibre. Parallèlement, la portion de colorant non liée de manière réactive appropriée est éliminée.

15

La procédure présentement décrite s'applique également à la production de colorations sur des matériaux de fibres composés d'autres polyamides naturels ou de polyamides et polyuréthanes synthétiques. Ces matériaux peuvent être colorés en utilisant les procédés de coloration et d'impression usuels décrits dans la littérature et connus de l'homme du métier (voir, par exemple, H.-K. Rouette, Handbuch der Textilveredlung, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt/Main). En général, le matériau à colorer est introduit dans le bain à une température d'environ 40 °C, agité dans celui-ci pendant un certain temps, le bain de teinture est ensuite ajusté au pH faiblement acide souhaité, de préférence avec de l'acide acétique faiblement acide, et la coloration effective est effectuée à une température comprise entre 60 et 98 °C. Cependant, les colorations peuvent également être conduites à ébullition ou dans un appareil de coloration fermé à des températures allant jusqu'à 106 °C. Étant donné que l'hydrosolubilité des colorants selon l'invention est très bonne, ceux-ci peuvent également être utilisés avantageusement dans des procédés de coloration continue usuels. Le pouvoir colorant des colorants selon l'invention est très élevé.

30

La présente invention concerne en outre des encres pour l'impression numérique de textile par le procédé de jet d'encre, comprenant un ou plusieurs colorants de formule (1) selon la présente invention.

les encres de la présente invention contiennent un colorant de formule (1) selon la présente invention en des quantités de, par exemple, 0,1 % à 50 % en poids, de préférence en des quantités de 1 % à 30 % en poids et plus préférablement en des quantités de 1 % à 15 % en poids, sur la base du poids total de l'encre. Il apparaîtra que les encres peuvent également contenir des mélanges des colorants de la présente invention et d'autres colorants utilisés dans l'impression de textile.

Pour les encres à utiliser dans le procédé continu, une conductivité de 0,5 à 25 mS/m peut être obtenue en ajoutant un électrolyte. Les électrolytes utiles comprennent, par exemple, le nitrate de lithium et le nitrate de potassium.

Les encres de la présente invention peuvent contenir des solvants organiques en une quantité totale de 1 à 50 % et de préférence de 5 à 30 % en poids.

Des solvants organiques adaptés sont, par exemple, des alcools, par exemple le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, l'isopropanol, le 1-butanol, le tert-butanol, l'alcool pentylique, des polyols, par exemple : le 1,2-éthanediol, le 1,2,3-propanetriol, le butanediol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le 1,2-propanediol, le 2,3-propanediol, le pentanediol, le 1,4-pentanediol, le 1,5-pentanediol, l'hexanediol, le D,L-1,2-hexanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,2,6-hexanetriol, le 1,2-octanediol, des polyalkylèneglycols, par exemple : le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol, des alkylèneglycols ayant 2 à 8 groupes alkylène, par exemple le monoéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol, le thioglycol, le thiodiglycol, le butyltriglycol, l'hexylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le tripropylèneglycol, des éthers d'alkyle inférieur de polyols, par exemple : l'éther monométhylique d'éthylèneglycol, l'éther monoéthylique d'éthylèneglycol, l'éther monobutylique d'éthylèneglycol, l'éther monométhylique de diéthylèneglycol, l'éther monoéthylique de diéthylèneglycol, l'éther monobutylique de diéthylèneglycol, l'éther monohexylique de diéthylèneglycol, l'éther monométhylique de triéthylèneglycol, l'éther monobutylique de triéthylèneglycol, l'éther monométhylique de tripropylèneglycol, l'éther monométhylique de tétraéthylèneglycol, l'éther monobutylique de tétraéthylèneglycol, l'éther diméthylique de tétraéthylèneglycol, l'éther monométhylique de propylèneglycol, l'éther monoéthylique de propylèneglycol, l'éther monobutylique de propylèneglycol, l'éther isopropylique de tripropylèneglycol, des éthers de polyalkylèneglycol, tels que, par

Exemple : l'éther monométhyle de polyéthylèneglycol, l'éther de glycérol de polypropylèneglycol, l'éther tridécyle de polyéthylèneglycol, l'éther nonylphénylique de polyéthylèneglycol,

des amines, telles que, par exemple : la méthylamine, l'éthylamine, la triéthylamine, la diéthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, la dibutylamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la N-formyléthanolamine, l'éthylènediamine, des dérivés d'urée, tels que, par exemple : l'urée, la thiourée, la N-méthylurée, la N,N'-epsilon-diméthylurée, l'éthylène-urée, la 1,1,3,3-tétraméthylurée, la N-acétyléthanolamine, des amides, tel que par exemple : le diméthylformamide, le diméthylacétamide, l'acétamide,

des cétones ou des céto-alcools, tels que, par exemple : l'acétone, l'alcool diacétonique,

des éthers cycliques, tels que, par exemple : le tétrahydrofurane, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le 2-butoxyéthanol, l'alcool benzylique, le 2-butoxyéthanol, la gamma-butyrolactone, l'epsilon-caprolactame,

en outre le sulfolane, le diméthylsulfolane, le méthylsulfolane, le 2,4-diméthylsulfolane, la diméthylsulfone, la butadiènesulfone, le diméthylsulfoxyde, le dibutylsulfoxyde, la N-cyclohexylpyrrolidone, la N-méthyl-2-pyrrolidone, la N-éthylpyrrolidone, la 2-pyrrolidone, la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-pyrrolidone, la 1-(3-hydroxypropyl)-2-pyrrolidone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1,3-diméthyl-2-imidazolinone, la 1,3-bisméthoxyméthylimidazolidine, le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol, le 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, le 2-(2-propoxyéthoxy)éthanol, la pyridine, la pipéridine, la butyrolactone, le triméthylpropane, le 1,2-diméthoxypropane, le dioxane, l'acétate d'éthyle, l'éthylènediaminetétraacétate, l'éther éthylpentyle, le 1,2-diméthoxypropane et le triméthylpropane.

Les encres de la présente invention peuvent contenir en outre des additifs usuels, par exemple des modérateurs de viscosité pour ajuster les viscosités dans la plage de 1,5 à 40,0 mPa.s dans une plage de température de 20 à 50 °C. Les encres préférées ont une viscosité de 1,5 à 20 mPa.s et des encres particulièrement préférées ont une viscosité de 1,5 à 15 mPa.s.

Des modérateurs de viscosité utiles comprennent des additifs rhéologiques, par exemple :

le polyvinylcaprolactame, la polyvinylpyrrolidone et leurs copolymères le polyétherpolyol, des épaississants associatifs, la polyurée, le polyuréthane, les alginates de sodium, des galactomannanes modifiés, la polyétherurée, le polyuréthane, des éthers de cellulose non ioniques.

5 En tant qu'autres additifs, les encres de l'invention peuvent comprendre des substances tensioactives pour obtenir des tensions superficielles de 20 à 65 mN/m, qui sont adaptées, si nécessaire, en fonction du procédé utilisé (thermique ou piézotechnologie).

10 Des substances tensioactives utiles comprennent, par exemple : tous les tensioactifs, de préférence des tensioactifs non ioniques, le butyldiglycol et le 1,2-hexanediol.

Les encres peuvent comprendre en outre des additifs usuels, par exemple des substances pour inhiber la croissance fongique et bactérienne en des quantités de 0,01 à 1 % en poids sur la base du poids total de l'encre.

15 Les encres de l'invention peuvent être préparées d'une manière conventionnelle en mélangeant les composants dans l'eau.

20 Les encres de l'invention sont utiles dans des procédés d'impression à jet d'encre pour imprimer une grande variété de matériaux prétraités, tels que la soie, le cuir, la laine, des matériaux cellulosiques de fibres d'un type quelconque et des polyuréthanes, et en particulier des fibres de polyamide. Les encres d'impression de l'invention sont également utiles pour imprimer des fibres contenant un hydroxyle ou un amino prétraitées présentes dans des tissus mélangés, par exemple des
25 mélanges de coton, de soie, de laine avec des fibres de polyester ou des fibres de polyamide.

30 Contrairement à l'impression de textile conventionnelle, dans laquelle la pâte d'impression contient déjà tous les agents chimiques fixateurs et épaississants pour un colorant réactif, dans l'impression à jet d'encre, les adjuvants doivent être appliqués sur le substrat textile dans une étape de prétraitement séparée.

Le prétraitement du substrat textile, par exemple la cellulose et des fibres de cellulose régénérées et également la soie et la laine, est effectué avec un bain alcalin aqueux avant impression. Afin de fixer des colorants réactifs, un alcali est nécessaire, par exemple le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium, l'acétate

de sodium, le phosphate trisodique, le silicate de sodium, l'hydroxyde de sodium, des donneurs d'alcali tels que, par exemple, le chloroacétate de sodium, le formiate de sodium, des substances hydrotropes telles que, par exemple, l'urée, des inhibiteurs de réduction, par exemple des nitrobenzènesulfonates de sodium, et également des

5 épaississants pour prévenir l'écoulement des motifs lorsque l'encre d'impression est appliquée, par exemple des alginates de sodium, des polyacrylates modifiés ou des galactomannanes hautement étherifiés.

Ces réactifs de prétraitement sont uniformément appliqués sur le substrat textile en une quantité définie en utilisant des applicateurs adaptés, par exemple en utilisant un

10 foulard à 2 ou 3 rouleaux, des technologies de pulvérisation sans contact, au moyen de l'application de mousse ou en utilisant des technologies de jet d'encre adaptées de manière appropriée, et ensuite séchés.

Après l'impression, le matériau de fibres textiles est séché à 120 à 150 °C et ensuite fixé.

15 La fixation des impressions à jet d'encre préparées avec des colorants réactifs peut être effectuée à température ambiante ou avec de la vapeur saturée, avec de la vapeur surchauffée, avec de l'air chaud, avec des micro-ondes, avec un rayonnement infrarouge, avec des faisceaux laser ou électroniques ou avec d'autres techniques de transfert d'énergie adaptées.

20 Une distinction est faite entre les procédés de fixation mono- et biphasiques :
Dans la fixation monophasique, les agents chimiques de fixation nécessaires sont déjà sur le substrat textile.

Dans la fixation biphasique, ce prétraitement n'est pas nécessaire. La fixation requiert uniquement un alcali, qui, après impression à jet d'encre, est appliqué avant

25 le processus de fixation, sans séchage intermédiaire. Aucun additif additionnel n'est nécessaire, tel que de l'urée ou un épaississant.

La fixation est suivie par le traitement subséquent de l'imprimé, qui est la condition préalable à l'obtention de bonnes solidités, d'une brillance élevée et d'un fond blanc impeccable.

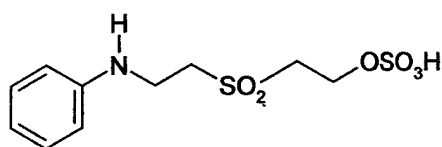
30 Les impressions produites en utilisant les encres de la présente invention ont un pouvoir colorant élevé et une stabilité de liaison fibre-colorant non seulement dans la région acide mais également dans la région alcaline, ainsi qu'une bonne solidité à la lumière et de très bonnes propriétés de solidité au mouillé, telles que la solidité au lavage, à l'eau, l'eau de mer, la surteinture et la transpiration, ainsi qu'une bonne

solidité au pliage, au pressage à chaud et au frottement.

Les exemples ci-dessous servent à illustrer l'invention. Les parties et pourcentages sont en poids, sauf indication contraire. Les parties en poids sont reliées aux parties en volume comme le kilogramme par rapport au litre. Les composés décrits dans les exemples en termes de formule sont présentés sous la forme des sels de sodium, étant donné qu'ils sont généralement préparés et isolés sous la forme de leurs sels, de préférence les sels de sodium ou de potassium, et utilisés pour la coloration sous la forme de leurs sels. Les composés de départ décrits dans les exemples ci-dessous peuvent être utilisés dans la synthèse sous la forme de l'acide libre ou de manière similaire sous la forme de leurs sels, de préférence des sels de métal alcalin, tels que les sels de sodium ou de potassium.

Exemple 1

- 15 a) 19 parties de chlorure cyanurique sont mises en suspension dans 200 parties d'eau et 100 parties de glace en présence d'un agent mouillant. 32 parties d'acide 2-amino-5-hydroxynaphtalène-1,7-disulfonique sont ajoutées suivies par une agitation à 5 à 10 °C pendant environ 3 à 4 heures jusqu'à ce que la réaction soit totale. Pendant la réaction, le pH est maintenu à pH 1,5 avec une solution d'hydroxyde de sodium à 20 %.
- 20 b) 35 parties d'acide 4-aminoazobenzène-3,4'-disulfonique sont initialement chargées dans 300 parties d'eau à 15 °C. Après l'ajout de 23 parties en volume d'acide chlorhydrique à 31 %, 20,5 parties en volume d'une solution de solution de nitrite de sodium 5 N sont utilisées pour conduire une diazotation rapide. Une fois que la réaction est terminée, l'excès de nitrite est éliminé.
- 25 c) Le composé diazo préparé selon b) est ajouté au mélange de réaction obtenu selon a), en maintenant un pH compris entre 4,5 et 5 avec une solution de carbonate de sodium à 15 %.
- 30 d) Le mélange de réaction obtenu dans c) est ajouté à celui-ci, par portions, 31 parties d'un composé de formule (4a)

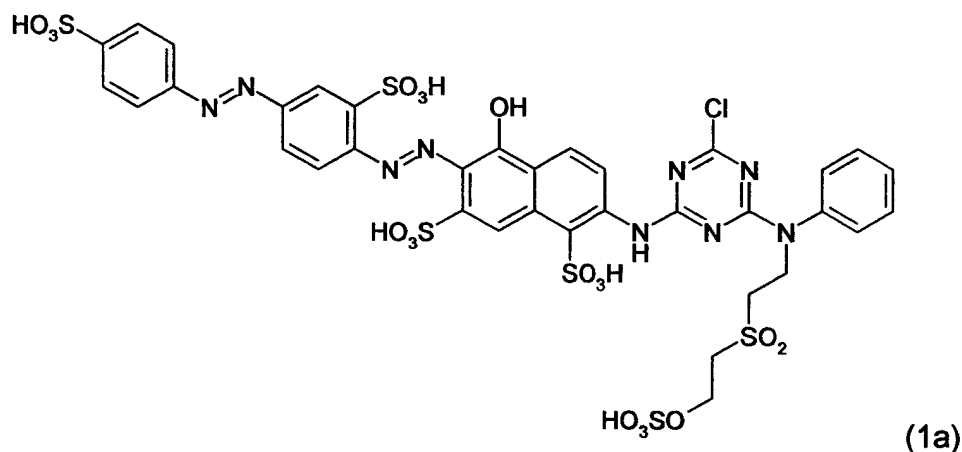


(4a)

tandis que le pH est maintenu à 5 - 5,5 avec une solution de carbonate de sodium à 15 %.

Le mélange est agité à température ambiante et pH 5 - 5,5 jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Le colorant ($\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$) de formule (1a) selon la présente invention (sous la forme de l'acide libre)

5



est isolé par relargage avec du chlorure de sodium

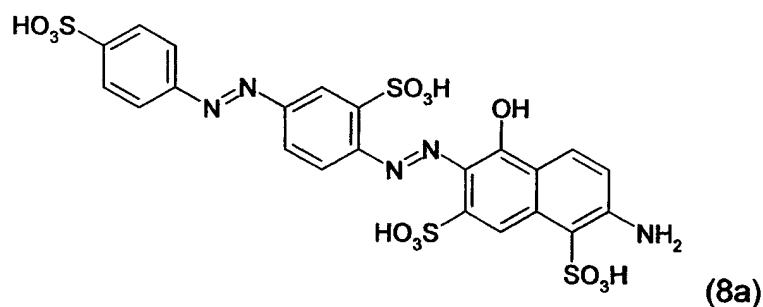
Exemple 2

- 10 a) Au mélange de réaction obtenu de manière similaire à l'exemple 1 a) est ajouté, par portions, 28 parties du composé de formule (4a) tandis que le pH est maintenu à 4 à 4,5 avec une solution de carbonate de sodium à 15 %. La température est augmentée à 30 °C. Le mélange est agité jusqu'à ce que la réaction soit terminée.
- 15 b) Le composé diazo préparé selon l'exemple 1 b) est ajouté au composé obtenu selon a) tandis qu'un pH entre 4,5 et 5 est maintenu avec une solution de carbonate de sodium à 15 %. Une fois que la réaction de couplage est terminée, le pH est augmenté à 5,5.
- 20 Le colorant de formule (1a) selon la présente invention est isolé par relargage avec du chlorure de sodium.

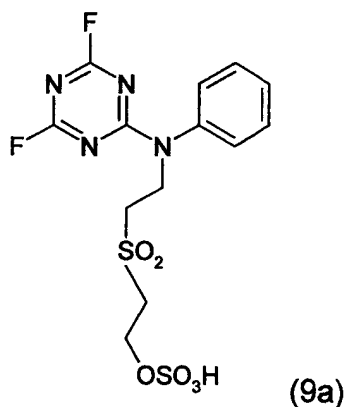
Exemple 3

- a) 34,4 parties du composé de formule (8a) (sous la forme de l'acide libre)

25



sont initialement chargées dans 400 parties d'eau à un pH de 2,8 à 3,2. Ensuite, une suspension, ajustée à pH 4 à 4,5, de 43 parties d'un composé de formule (9a) (présenté sous la forme de l'acide libre et décrit dans EP 568876)

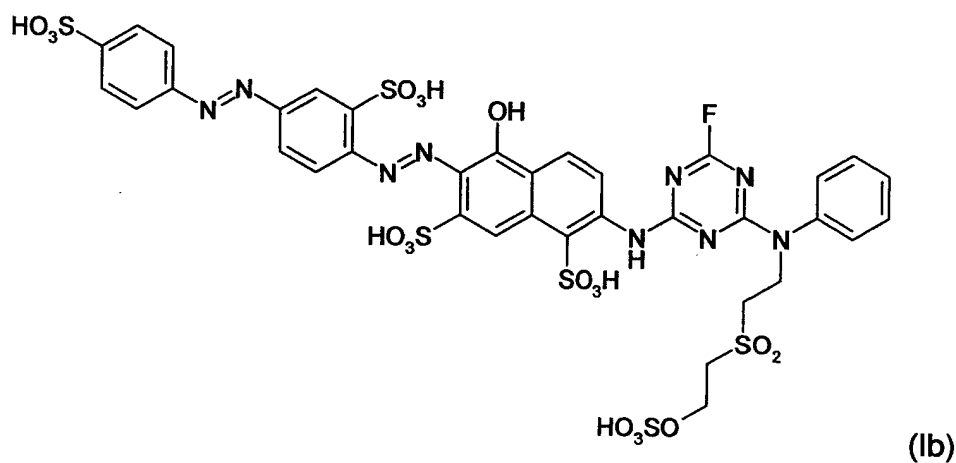


5

dans 400 parties d'eau est ajouté à celui-ci par portions. Pendant la réaction, le pH est ajusté à 2,8 à 3,2 et maintenu avec une solution de carbonate de sodium à 15 %. La température est augmentée à 30 °C. Le mélange est agité jusqu'à ce que la réaction soit terminée.

10

Le colorant ($\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$) de formule (1b) selon la présente invention (sous la forme de l'acide libre)



est isolé par relargage avec du chlorure de sodium.

15 Exemple 4

2 parties du colorant obtenu selon l'exemple 1 et 50 parties de chlorure de sodium sont dissoutes dans 999 parties d'eau et 5 parties de carbonate de sodium, 0,7 partie d'hydroxyde de sodium (sous la forme d'une solution aqueuse à 32,5 %) et, le cas échéant, 1 partie d'un agent mouillant sont ajoutées. Dans ce bain de teinture sont

5 introduits 100 g d'un tissu de coton. La température du bain de teinture est initialement maintenue à 25 °C pendant 10 minutes, puis augmentée à la température finale (40 à 80 °C) en 30 minutes et maintenue à la température finale pendant 60 à 90 minutes. Ensuite, le tissu coloré est initialement rincé avec de l'eau de distribution pendant 2 minutes et ensuite avec de l'eau déminéralisée pendant

10 5 minutes. Le tissu coloré est neutralisé à 40 °C dans 1000 parties d'une solution aqueuse qui contient 1 partie de d'acide acétique à 50 % pendant 10 minutes. Il est rincé à nouveau avec de l'eau déminéralisée à 70 °C et ensuite savonné à ébullition avec un détergent de blanchisserie pendant 15 minutes, rincé une fois de plus et séché pour produire une coloration rouge ayant de très bonnes propriétés de solidité.

15 Des résultats similaires sont obtenus lorsque le procédé décrit est répété avec les colorants obtenus comme décrit dans les exemples 2 et 3.

Exemple 5

4 parties du colorant obtenu comme décrit dans l'exemple 1 et 50 parties de chlorure de sodium sont dissoutes dans 998 parties d'eau et 5 parties de carbonate de sodium, 2 parties d'hydroxyde de sodium (sous la forme d'une solution aqueuse à 32,5 %) et le cas échéant 1 partie d'agent mouillant sont ajoutées. À ce bain de teinture sont ajoutés 100 g d'un tissu de coton. Le reste du traitement est effectué

20 comme décrit dans l'exemple 4 pour produire une coloration rouge d'intensité de couleur élevée et ayant de très bonnes propriétés de solidité.

Des résultats similaires sont obtenus lorsque le procédé décrit est répété avec les colorants obtenus comme décrit dans les exemples 2 et 3.

Exemple 6

30 Un tissu constitué de coton mercerisé est foulardé avec un bain contenant 35 g/l de carbonate de sodium anhydre, 100 g/l d'urée et 150 g/l d'une solution d'alginate de sodium à faible viscosité (6 %) et ensuite séché. La reprise à l'humide est de 70 %. Le textile ainsi prétraité est imprimé avec une encre aqueuse contenant 2 % du colorant comme décrit dans l'exemple 1

20 % de sulfolane
0,01 % de Mergal K9N
77,99 % d'eau

5 en utilisant une tête d'impression à jet d'encre contrôlé (bulle d'encre). L'imprimé est totalement séché. Il est fixé au moyen de vapeur saturée à 102 °C pendant 8 minutes. L'imprimé est ensuite rincé à température tiède, soumis à un lavage de solidité avec de l'eau chaude à 95 °C, rincé à température tiède et ensuite séché. Le résultat est un imprimé rouge ayant d'excellentes solidités au service.

10 Exemple 7

Un tissu constitué de coton mercerisé est foulardé avec un bain contenant 35 g/l de carbonate de sodium anhydre, 50 g/l d'urée et 150 g/l d'une solution d'alginate de sodium à faible viscosité (6 %) et ensuite séché. La reprise à l'humide est de 70 %. Le textile ainsi prétraité est imprimé avec une encre aqueuse contenant

15 8 % du colorant comme décrit dans l'exemple 1

20 % de 1,2-propanediol
0,01 % de Mergal K9N et
71,99 % d'eau

20 en utilisant une tête d'impression à jet d'encre contrôlé (bulle d'encre). L'imprimé est totalement séché. Il est fixé au moyen de vapeur saturée à 102 °C pendant 8 minutes.

L'imprimé est ensuite rincé à température tiède, soumis à un lavage de solidité avec de l'eau chaude à 95 °C, rincé à température tiède et ensuite séché. Le résultat est un imprimé rouge ayant d'excellentes solidités au service.

25

Exemple 8

Un tissu constitué de coton mercerisé est foulardé avec un bain contenant 35 g/l de carbonate de sodium anhydre, 100 g/l d'urée et 150 g/l d'une solution d'alginate de sodium à faible viscosité (6 %) et ensuite séché. La reprise à l'humide est de 70 %.

30 Le textile ainsi prétraité est imprimé avec une encre aqueuse contenant

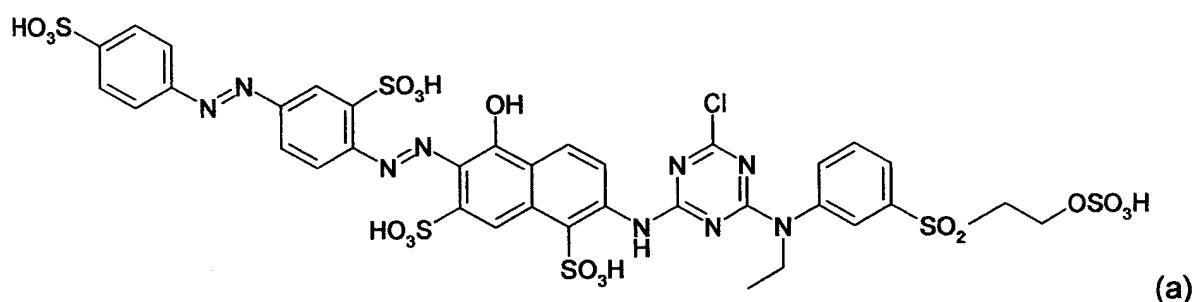
8 % du colorant comme décrit dans l'exemple 1
15 % de N-méthylpyrrolidone
0,01 % de Mergal K9N et
77,99 % d'eau

en utilisant une tête d'impression à jet d'encre contrôlé (bulle d'encre). L'imprimé est totalement séché. Il est fixé au moyen de vapeur saturée à 102 °C pendant 8 minutes.

L'imprimé est ensuite rincé à température tiède, soumis à un lavage de solidité avec de l'eau chaude à 95 °C, rincé à température tiède et ensuite séché. Le résultat est un imprimé rouge ayant d'excellentes solidités au service.

Exemple comparatif 1

La coloration de tissu adjacent de coton par des colorations sur du tricot chaîne de coton à une profondeur de ton standard avec le colorant des formules (1a) et également avec les colorants de formule (a), sous la forme d'un acide libre, comme décrit dans l'exemple 1 de WO2007/006653 A2



est déterminée dans les conditions de

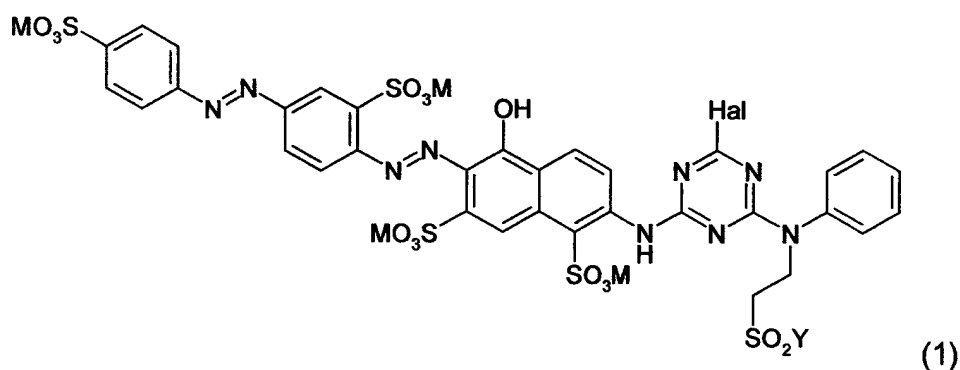
- 15 a) DIN EN ISO 105-E01 solidité à l'eau : sévère,
- b) DIN EN ISO 105-E04 solidité à la transpiration : alcaline, et
- c) essai de conservation à l'acide acétique
- d) lavage E2 (95 °C, perborate) selon DIN EN ISO105-C06-E2.

Dans cet essai de solidité, la coloration de tissu de coton adjacent est évaluée. Sur l'échelle d'évaluation utilisée, 5 signifie aucune coloration et 1 désigne une coloration substantielle. Les résultats suivants sont obtenus :

Colorant	Solidité à l'eau : sévère	Solidité à la transpiration : alcaline	Essai de conservation à l'acide acétique	Lavage E2 (95 °C, perborate)
(1a)	4-5	4	4	3-4
(a)	4	3	3-4	2-3

Revendications

1. Colorant azoïque de formule (1)



5 dans laquelle

Y représente $-CH=CH_2$ ou $-CH_2CH_2Z$, où Z est un groupe alcali-labile ;

M représente un hydrogène, un ammonium, un métal alcalin ou l'équivalent d'un métal alcalino-terreux ;

et Hal est Cl ou F.

10

2. Colorant azoïque selon la revendication 1 dans lequel Y représente $-CH=CH_2$, le β -chloroéthyle ou le β -sulfatoéthyle.

3. Colorant azoïque selon la revendication 1 et/ou 2 dans lequel M représente un hydrogène, un lithium ou un sodium.

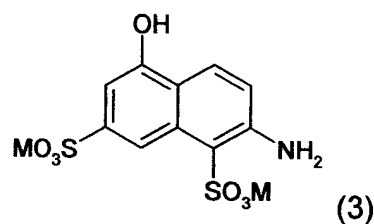
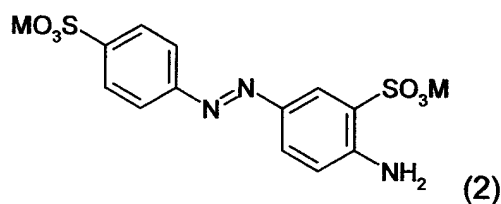
15

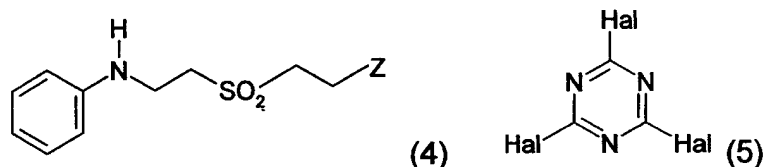
4. Colorant azoïque selon la revendication 1 à 3 dans lequel Hal représente Cl.

5. Colorant azoïque selon la revendication 1 à 3, dans lequel Hal représente F.

20

6. Procédé pour préparer un colorant azoïque de formule (1) selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, qui comprend des composés de formules (2), (3), (4) et (5)



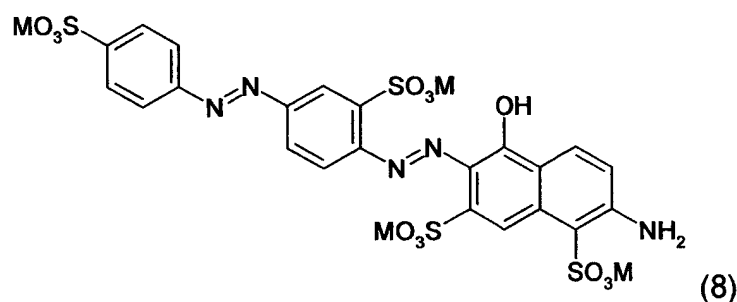


où Z et M ont chacun les définitions présentées dans la revendication 1, étant préparés selon une séquence adaptée de réactions de diazotation, acylation et couplage.

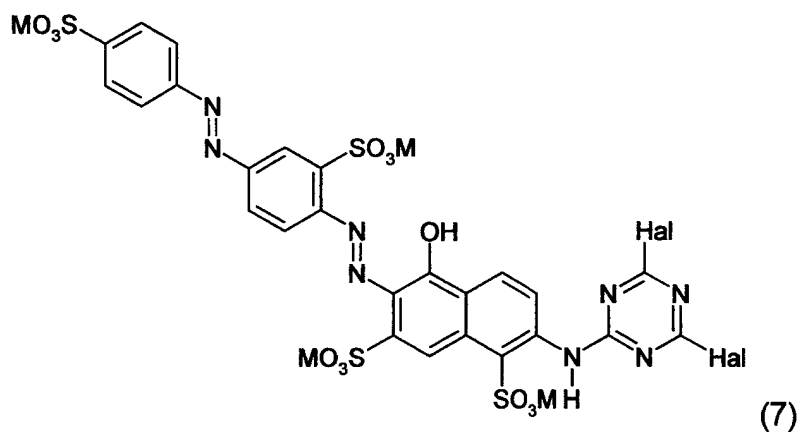
5

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel

a) le composé de formule (2) est diazoté et couplé avec le composé de formule (3) pour former le composé de formule (8)



10 b) le composé de formule (8) réagit ensuite avec le composé de formule (5) pour former le composé de formule (7)



et

15 c) le composé de formule (7) réagit avec le composé de formule (4) pour former le composé de formule (1).

8. Utilisation d'un colorant azoïque selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5 pour la coloration ou l'impression de matériau comprenant des groupes hydroxyle et/ou carboxamide.

9. Procédé pour la coloration ou l'impression de matériau comprenant des groupes hydroxyle et/ou carboxamide, qui comprend l'application d'un ou plusieurs colorants sur le matériau sous forme dissoute et la fixation du colorant ou des colorants sur le matériau au moyen de la chaleur ou à l'aide d'un agent alcalin ou au moyen des deux mesures, qui comprend l'utilisation d'un colorant azoïque selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5.

10. Encre pour impression numérique de textile par le procédé à jet d'encre, comprenant un colorant azoïque selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5.