



NO 905.159

CLASSIF. INTERNAT.: D06P

MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

MIS EN LECTURE LE: 26 Janvier 1987

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention

Vu la Convention d' Union pour la Protection de la Propriété Industrielle

Vu le procès-verbal dressé le 24 Juillet 1986 A 11h 00

à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SANDOZ S.A.
Lichtstrasse 35, CH-4002 Bale(SUISSE)

REPR. PAR Sandoz S.A., chaussée de Haecht 226, 1030 Bruxelles
un brevet d'invention pour PROCEDE DE TEINTURE PERMETTANT D'OBTENIR DES EFFETS DE
RESERVE ET/OU MULTICOLORES.

qu'il(elle)(s) déclare(nt) avoir fait l'objet d'une
(des) demande(s) de brevet déposée(s)
en/au(x) REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE le 27 Septembre 1985, no DEA 3526977
au nom de Sandoz-Patent-GMBH
dont il(elle)(s) est(sont) l'(les) ayant(s) cause.

ARTICLE 2.- Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls,
sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de
l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

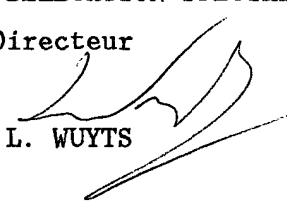
Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire
descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa
demande de brevet.

Bruxelles, le 26 Janvier 1987

PAR DELEGATION SPECIALE

Le Directeur

L. WUYTS



905159

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé a l'appui d'une demande
de

BREVET D'INVENTION

formée par
SANDOZ S.A.
pour

"Procédé de teinture permettant d'obtenir des effets de
réserve et/ou multicolores"

Invention de : Hans-Peter BAUMANN et Hans-Peter STAKELBECK

Revendication de la priorité de la demande de brevet déposée
en République Fédérale d'Allemagne le 27 juillet 1985 sous le
no. P 35 26 977.4 au nom de SANDOZ-PATENT-GMBH.

Case: 150-5045

La présente invention a pour objet un procédé de teinture de substrats susceptibles d'être teints avec des colorants anioniques et permettant d'obtenir des effets de réserve et/ou multicolores.

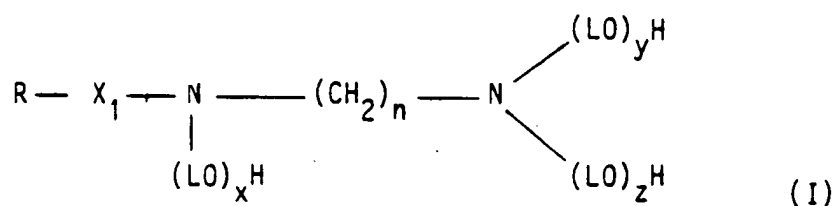
5 On a trouvé que l'on pouvait obtenir d'excellents effets de réserve ou des effets multicolores, indépendamment des conditions de pH appliquées, en opérant selon le procédé de teinture mouillé-sur-mouillé et en utilisant, comme agent de réserve, une amine grasse faiblement alcoylée, de préférence sous une forme
10 quaternaire.

L'invention concerne en particulier un procédé permettant d'obtenir des effets de réserve et/ou multicolores sur des substrats planiformes et des fils textiles constitués, en totalité ou en partie, de polyamides naturels ou synthétiques, procédé selon
15 lequel

- A) on imprègne le substrat textile avec un bain de teinture contenant un colorant anionique,
- B) immédiatement après on applique localement sur le substrat un ou plusieurs bains ou pâtes contenant une diamine grasse
20 alcoylée par 5 à 10 groupes alcoxy, éventuellement avec un ou plusieurs colorants anioniques ou azurants optiques ou colorants de dispersion, et
- C) on soumet subséquemment le substrat textile à un traitement à la chaleur pour fixer les colorants ou les azurants optiques,
25 les étapes A) et B) pouvant également être effectuées dans l'ordre inverse.

Les amines grasses alcoylées selon l'invention utilisées dans l'étape B) ne contiennent aucun groupe susceptible de réagir avec les fibres et répondent de préférence à la formule I

30



dans laquelle

R représente un groupe alkyle en C₁₀-C₂₄ et/ou un groupe alcényle en C₁₀-C₂₄,

L représente un reste éthylène et/ou propylène,

5 X₁ représente -CO- ou une liaison directe,

x, y et z signifient chacun un nombre de 1 à 10, et signifient ensemble un nombre de 5 à 10,

n signifie 2 ou 3,

10 sous forme de bases libres ou sous une forme protonée ou quaternaire.

R représente de préférence un groupe alkyle ou alcényle en C₁₂-C₂₄. R peut représenter par exemple un groupe dodécyle, hexadécyle, octadécyle, octadécadiényle, arachinyle, béhényle ou des mélanges de ces groupes, par exemple des mélanges de groupes alkyle et/ou alcényle. R représente en particulier un mélange de groupes alkyle supérieurs. Les chaînes (LO)_{x,y,z} sont constituées de préférence d'unités éthylène-glycoliques, X₁ représentant de préférence une liaison directe.

20 Les composés de formule I mentionnés précédemment sont utilisés de préférence sous forme de sels, en particulier sous forme de sels quaternaires. Les sels préférés sont ceux obtenus avec des acides halogéno-hydriques, comme par exemple les chlorures. Les sels d'ammonium quaternaires préférés sont ceux comportant sur chaque atome d'azote un groupe alkyle en C₁-C₄ ou aryl-

25 alkyle dont le reste alkyle est en C₁-C₄, en particulier méthyle ou benzyle. Les deux groupes de quaternisation sont de préférence différents. Dans ce cas-là, les anions appropriés des sels d'ammonium quaternaire sont de préférence les ions chlorures, sulfates ou méthylsulfates.

30 Lorsque les composés de formule I se présentent sous forme de sels d'ammonium quaternaire, ils peuvent porter des restes de quaternisation différents ou identiques, de préférence différents, par exemple des restes méthyle et benzyle.

Les amines grasses alcoxylées sont connues ou peuvent être préparées selon des méthodes connues, par exemple selon les procédés décrits dans les brevets américains n° 3 627 475 et n° 2 967 755.

5 Les amines grasses alcoxylées sont de préférence mélangées avec 2 à 60% en poids, en particulier 5 à 15% en poids, par rapport à la quantité d'amine grasse, d'un alcool liquide, dont le point d'ébullition est supérieur à 80°C. Les amines grasses ne sont alors plus pâteuses mais liquides et sont donc plus facilement manipu-
10 lables et peuvent être dissoutes dans le bain de teinture. Comme alcools appropriés, on peut citer par exemple le n-butanol, l'iso-butanol ou le tert.-butanol, le pentanol, le n-octanol ou l'iso-octanol, le cyclohexanol, le 2-éthylcyclohexanol, les glycols, par exemple l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le diéthylèneglycol,
15 le butylglycol, le butyldiglycol, etc.

La phase A) est une teinture de fond du substrat textile effectuée de préférence sur toute sa superficie. Elle peut être effectuée selon des méthodes connues, par exemple par foulardage, arrosage, placage, etc., à la température ambiante. Les colorants
20 anioniques préférés pour la teinture sont ceux contenant deux ou plusieurs groupes sulfo ou bien des colorants à complexe métallifère contenant au moins un groupe sulfo. Les colorants à complexe métallifère préférés sont les complexes du chrome ou du cobalt 1:1 ou 1:2, de préférence ceux appartenant à la série azo ou azo-
25 méthine. Ces colorants figurent dans le Colour Index. On utilise de préférence des colorants anioniques ayant une valeur $K'_{ph6} > 5$ [valeur de combinaison voir DOS n° 3 003 192, Bayer Farbenrevue 21, 32 ((1972) ou Melliand 6, 641 (1973)], en particulier une valeur $K'_{ph6} > 6$.

30 En outre, le bain de teinture utilisé peut contenir des adjuvants usuels tels que des épaississants, des agents de dispersion, etc. La viscosité du bain (A) est de préférence ajustée de manière à obtenir une bonne imprégnation du substrat textile. Le

✓

bain de teinture est ajusté à un pH de 4-7, de préférence 5-6. Le taux d'absorption du bain de teinture doit être compris entre 60 et 400%, de préférence entre 80 et 200% (par rapport au poids du substrat à l'état sec).

5 L'application locale du bain de teinture ou de la pâte (B) est également effectuée selon des méthodes connues, par exemple par impression au cadre à plat ou rotatif, par pulvérisation, selon le procédé de teinture par espacement (space-dyeing) ou sous forme de gouttes, par exemple selon le procédé TAK.

10 Les quantités d'auxiliaires à utiliser dans le bain de teinture ou dans la pâte de la phase B) sont comprises entre environ 1 et 15 g/l, de préférence entre 1 et 12 g/l, en particulier entre 2 et 8 g/l par rapport au bain de teinture ou à la pâte.

15 Le bain de teinture ou la pâte utilisés dans la phase B) peuvent présenter un pH alcalin, neutre ou acide. Selon la nature du substrat et des colorants, le bain de teinture ou la pâte sera de préférence ajusté à un pH compris entre 5 et 10. Le bain de teinture ou la pâte présentent de préférence un pH acide, obtenu par exemple par addition d'acide acétique ou de phosphate mono-

20 sodique et disodique.

Selon un aspect préféré de l'invention, on peut obtenir les effets bicolores ou multicolores en utilisant dans la phase B) un bain de teinture ou une pâte qui contient, outre l'agent de réserve, un colorant de dispersion et/ou un colorant anionique ou

25 un azurant optique anionique. Selon l'invention, il est possible d'appliquer une ou plusieurs pâtes ou bains, soit simultanément, soit l'un après l'autre. Les colorants anioniques préférés sont des colorants acides ou des colorants directs qui contiennent un groupe sulfo au maximum ou des colorants à complexe métallifère exempts de

30 groupe sulfo, en particulier des colorants acides. Ces colorants figurent dans le Colour Index.

On utilise de préférence des colorants anioniques présentant une valeur $K' \leq 5$, cette valeur K différant de préférence d'au moins 1 unité, de préférence de 2 à 6 unités, de la valeur K' du

35 colorant anionique utilisé dans la phase A).

Les propriétés des azurants optiques doivent être semblables à celles des colorants anioniques.

Le bain de teinture ou la pâte utilisés dans la phase B) peuvent également contenir des additifs ou des auxiliaires usuels, par exemple des épaississants.

La viscosité du bain ou de la pâte (B) doit de préférence être ajustée de manière à ce que qu'elle soit légèrement supérieure à celle du bain de teinture utilisé dans la phase A).

Le bain ou la pâte utilisés dans la phase B) et le bain de teinture (A) doivent au moins être appliqués sur une même surface du substrat textile.

L'application locale (B) ou, au cas où le traitement serait effectué dans l'ordre inverse, la teinture de fond (A), sont effectuées directement après la phase correspondante (A) ou (B), mouillé-sur-mouillé, sans rinçage intermédiaire ni lavage et/ou séchage.

Le fixage à la fin du traitement est effectué selon des méthodes connues, par exemple avec de la vapeur saturée, de l'air chaud ou de la vapeur surchauffée, de préférence avec de la vapeur saturée à 100-105°C en l'espace de 2 à 20 minutes, de préférence de 5 à 10 minutes. Les colorants ou les azurants optiques éventuellement appliqués dans la phase (B) se trouvent également fixés par cette opération.

Lorsque le fixage est terminé, on peut laver et sécher le substrat textile selon les méthodes habituelles.

Les substrats textiles susceptibles d'être teints avec des colorants anioniques sont de préférence ceux constitués, en totalité ou en partie, de polyamides naturels et/ou synthétiques. Par polyamides synthétiques, on entend aussi les polyamides dits "différenciés" et leurs mélanges. Les matières textiles peuvent se présenter sous forme de tissés, d'articles à mailles ou de tapis tuftés ainsi que de fils et de filés. Le procédé de l'invention est particulièrement approprié pour la teinture des tapis en polyamides.

Les effets de réserve ou multicolores obtenus selon le procédé de l'invention sont particulièrement agréables à l'oeil. Ce procédé permet d'obtenir à volonté des effets aussi bien avec des contours nets et accentués que des contours estompés, en particulier lorsque l'on effectue le traitement dans l'ordre inversé (B), (A) et (C). L'effet de réserve sur fond blanc est excellent.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et les pourcentages sont indiqués en poids et les températures sont données en degrés Celsius.

Exemple 1

On imprègne un tapis tufté de poylamide 66 avec un bain de foulardage contenant, pour 1000 parties,

- 6 parties du colorant C.I. Acid Brown 298 (valeur $K' = 6$),
- 8 parties d'un épaississant du commerce à base de farine de caroube,
- 1 partie d'un agent de dispersion non ionique du commerce à base d'un éther polyglycolique aromatique, et
- 1 partie d'acétate de sodium,

le taux d'absorption étant de 200%. Le pH de ce bain de foulardage a été ajusté à 5 par addition d'acide acétique. Le tapis ainsi imprégné est traité ensuite par des gouttes d'un bain ajusté à pH 6 par addition d'un mélange de phosphate mono-/disodique ou d'acide acétique, et contenant, pour 1000 parties,

- 15 parties d'un épaississant du commerce à base de farine de caroube, et
- 10 parties d'une R-aminopropylamine éthoxylée (contenant 7 unités éthylèneoxy et R signifiant le reste du suif) et quaternisée par un mélange 1:1 de chlorure de benzyle et de sulfate de diméthyle.

On traite ensuite le tapis pendant 10 minutes avec de la vapeur saturée à 100° et on le rince. On obtient ainsi un tapis teint en brun avec un dessin blanc.

CA

Exemple 2

On foularde un tapis tufté de polyamide avec un bain tel que décrit à l'exemple 1, puis on applique localement des gouttes d'un bain contenant, en plus de l'épaississant, du sel de la
5 diamine éthoxylée et du phosphate, 3 parties du colorant C.I. Acid Orange 156 (valeur $K' = 2,5$). On traite ensuite le tapis pendant 10 minutes avec de la vapeur saturée à 100° et on le rince. On obtient ainsi un dessin de couleur orange brillant sur fond brun.

Exemple 3

10 On imprègne un article tricoté de polyamide 6 pour tapis (taux d'absorption = 100%) avec un bain de foulardage tel que décrit à l'exemple 1 et contenant, pour 1000 parties, 16 parties du colorant C.I. Acid Green 106. On applique ensuite sur le substrat imprégné, à l'aide d'un cadre pour impression, une pâte d'impression
15 contenant, pour 1000 parties,

3 parties du colorant C.I. Acid Blue 40
(valeur $K' = 2$),

15 parties d'un épaississant du commerce à base de farine de caroube, et

20 6 parties de l'auxiliaire décrit à l'exemple 1.

La pâte a été ajustée à un pH de 6,5 par addition de phosphate mono-/disodique.

On traite ensuite le substrat pendant 10 minutes avec de la vapeur saturée à 100° .

25 On obtient ainsi une impression de nuance bleu pure avec des contours nets.

Exemple 4

On imprègne un tapis bouclé de polyamide 6 (Perlon) (taux d'absorption = 120%), avec un bain de foulardage contenant, pour
30 1000 parties,

12 parties du colorant C.I. Acid Green 106
(valeur $K' = 8,5$),

4 parties d'un épaississant du commerce à base de farine de caroube, et



2 parties d'un agent de dispersion non ionique du commerce.

Le pH de ce bain de foulardage a été ajusté à 6 par addition d'acide acétique. Le tapis ainsi imprégné est ensuite traité, sur des surfaces sélectionnées, par une pâte d'impression contenant, pour 1000 parties,

- 2,8 parties du colorant C.I. Acid Yellow 151 (valeur $K' = 3$),
- 2 parties du colorant C.I. Acid Yellow 127 (valeur $K' = 3,5$),
- 2,8 parties du colorant C.I. Acid Orange 127 (valeur $K' = 3,5$), et
- 4 parties d'une R-aminopropylamine éthoxylée (contenant 5 unités éthylènoxy et R signifiant le reste du suif), quaternisée avec un mélange 1:1 de chlorure de benzyle/diméthylsulfate, et
- 15 parties d'un épaississant synthétique.

On a ajusté le pH de la pâte à 6,0 par addition de phosphate monosodique et disodique.

On traite ensuite le substrat pendant 10 minutes avec de la vapeur saturée à 100°, on le rince et on le sèche.

On obtient ainsi des dessins de couleur jaune et orange sur fond vert.

Exemple 5

On procède comme décrit à l'exemple 4 mais en utilisant pour la teinture du fond un mélange de 2,2 parties du colorant C.I. Acid Brown 298, de 8,24 parties du colorant C.I. Acid Blue 80 (valeur $K' = 9$), de 0,7 partie du colorant C.I. Acid Green 106 et, pour l'impression locale, avec le mélange de 2 parties du colorant C.I. Acid Orange 156 (valeur $K' = 2,5$) et de 0,4 partie du colorant C.I. Acid Blue 40 (valeur $K' = 2$).

Exemple 6

On imprègne un tapis tufté en polyamide 6,6 avec 100 parties d'un bain de foulardage contenant, pour 1000 parties,



- 1,5 partie du colorant C.I. Acid Yellow 235
(valeur $K' = 6$),
0,8 partie du colorant C.I. Acid Red 399
(valeur $K' = 6$),
5 0,44 partie du colorant C.I. Acid Black 218
(valeur $K' = 6,5$),
4 parties d'un épaississant,
1 partie d'éther polyglycolique (agent de dispersion
non ionique), et
10 1 partie d'acétate de sodium, la valeur du pH ayant
été ajustée à 5,0 par addition d'acide acétique.

Le tapis ainsi imprégné est surimprimé selon le procédé de
teinture mouillé-sur-mouillé avec un bain d'impression contenant,
pour 1000 parties,

15 Impression 1

- 0,15 partie du colorant C.I. Acid Orange 156,
0,3 partie du colorant C.I. Acid Red 57,
0,7 partie du colorant C.I. Acid Blue 324,
15 parties d'un épaississant, et
20 10 parties du sel de diamine éthoxylée selon
l'exemple 1.

Le pH du bain a été ajusté à 6,0 par addition de phosphate
monosodique et disodique ou d'acide acétique.

Impression 2

- 25 15 parties du sel de diamine éthoxylée de l'exemple 1,
et
15 parties d'un épaississant.

Le pH du bain a été réglé à 6,0 par addition de phosphate
monosodique et disodique.

- 30 Le tapis est fixé pendant 10 minutes avec de la vapeur
saturée, puis rincé.

On obtient ainsi un tapis présentant des dessins bruns,
gris et blancs sur fond foncé.

Exemple 7

- 35 On imprime un velours tufté en polyamide 6 avec le bain
suivant contenant, pour 1000 parties,

Impression 1

- 15 parties du sel de diamine éthoxylée de l'exemple 4,
15 parties d'un épaississant, le pH étant ajusté à 6,5
avec du phosphate monosodique et disodique, et
5 2 parties d'éther polyglycolique.

Impression 2

- 0,2 partie du colorant C.I. Acid Orange 156,
0,5 partie du colorant C.I. Acid Red 57,
1 partie du colorant C.I. Acid Blue 288,
10 10 parties du sel de diamine éthoxylée de l'exemple 4,
et
15 parties d'un épaississant,

la valeur du pH étant ajustée à 6,5 par addition de phosphate monosodique et disodique.

- 15 On applique ensuite selon le procédé de teinture mouillé-sur-mouillé 300% d'un bain contenant, pour 1000 parties,
0,25 partie du colorant C.I. Acid Yellow 235,
1,3 partie du colorant C.I. Acid Red 399,
0,25 partie du colorant C.I. Acid Black 218,
20 4 parties d'un épaississant, et
2 parties d'éther polyglycolique.

Le pH du bain est ajusté à 5,0 par addition d'acétate de sodium/d'acide acétique.

- 25 Le tapis est ensuite exposé horizontalement à la vapeur pendant 8 minutes, puis rincé.

On obtient un tapis présentant des dessins blancs et gris sur fond rouge.

Exemple 8

- 30 On imprègne et on imprime un article tricoté de polyamide 6 pour tapis avec le bain de l'exemple 1. On traite ensuite le tricot pendant 5 minutes à la vapeur, on le rince, on le sèche et on le détricote. Le filé ainsi obtenu est ensuite transformé en tapis tufté.

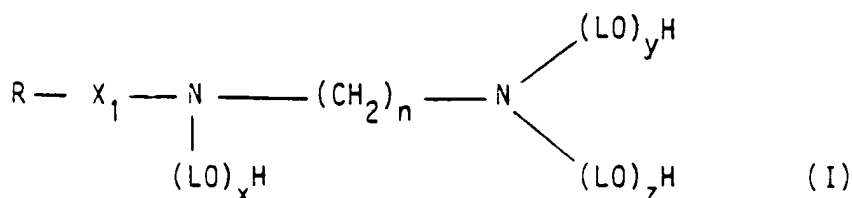
- 35 On obtient ainsi un tapis présentant des dessins bruns, blancs et gris.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de teinture permettant d'obtenir des effets de réserve et/ou multicolores sur des substrats planiformes et des fils textiles constitués, en totalité ou en partie, de polyamides naturels ou synthétique, procédé selon lequel

- A) on imprègne le substrat textile avec un bain de teinture contenant un colorant anionique,
- B) immédiatement après on applique localement sur le substrat un ou plusieurs bains ou pâtes contenant une diamine grasse alcoylée par 5 à 10 groupes alcoxy, éventuellement avec un ou plusieurs colorants anioniques ou azurants optiques ou colorants de dispersion, et
- C) on soumet subséquemment le substrat textile à un traitement à la chaleur pour fixer les colorants ou les azurants optiques, les étapes A) et B) pouvant également être effectuées dans l'ordre inverse.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise de préférence une amine grasse alcoylée répondant à la formule I



dans laquelle

R représente un groupe alkyle en C₁₀-C₂₄ et/ou un groupe alcényle en C₁₀-C₂₄,

L représente un reste éthylène et/ou propylène,

X₁ représente -CO- ou une liaison directe,

x, y et z signifient chacun un nombre de 1 à 10, et signifient ensemble un nombre de 5 à 10.

n signifie 2 ou 3,

sous forme de bases libres ou sous une forme protonée ou quaternaire.

3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise un composé dans lequel R représente un groupe alkyle en C₁₂-C₂₄ et/ou un reste alkylène en C₁₂-C₂₄, X₁ représente la liaison directe, les chaînes (LO)_{x,y,z} sont constituées d'unités éthylène-glycoliques et n signifie 3, sous forme quaternaire.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en qu'on applique localement un bain ou une pâte contenant une R-aminopropylamine éthoxylée avec 5 à 10 moles d'oxyde d'éthylène (R = le reste du suif) et quaternisée avec un mélange de chlorure de benzyle et de sulfate de diméthyle.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le bain de teinture utilisé dans la phase A) contient des colorants anioniques dont la valeur $K' \geq 5$.

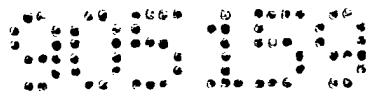
6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on teint le substrat avec un colorant acide portant au moins deux groupes sulfo.

7.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on teint le substrat avec un complexe métallifère contenant au moins un groupe sulfo.

8.- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on teint le substrat avec des complexes chromifères ou cobaltifères 1:1 ou 1:2, contenant un ou deux groupes sulfo.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que lorsque le bain ou la pâte utilisés dans la phase B) contiennent un colorant anionique ou un azurant optique, ces derniers présentent une valeur $K' \leq 5$, cette valeur K' différant cependant d'au moins 1 unité de la valeur K' du colorant anionique utilisé dans la phase A).

10.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le bain ou la pâte contient outre la diamine grasse alcoylée, un colorant anionique ayant une valeur K inférieure de 2 à 6 unités par rapport à la valeur K' du colorant anionique employé dans la phase A).



- 13 -

11.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les amines grasses alcoylées et quaternisées sont mélangées avec 2 à 60% en poids, par rapport à la quantité d'amine grasse, d'un alcool liquide dont le point d'ébullition est supérieur à 80°C.

12.- Les substrats constitués, en totalité ou en partie, de polyamides naturels ou synthétiques, caractérisés en ce qu'ils ont été teints selon le procédé spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13.- Les tapis constitués, en totalité ou en partie, de polyamides naturels ou synthétiques, caractérisés en ce qu'ils ont été teints selon le procédé spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

14.- Produits et procédés en substance comme ci-dessus décrit avec référence aux exemples cités.

22 juillet 1986

S A N D O Z S.A.

W. G. Amé *il. Meur*