

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 540 902**

②① N° d'enregistrement national :

**83 02873**

⑤① Int Cl<sup>3</sup> : D 06 P 5/10.

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11 février 1983.

③③ Priorité

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 33 du 17 août 1984.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *Société anonyme dite : MANUFACTURE  
DE PRODUITS CHIMIQUES PROTEX. — FR.*

⑦② Inventeur(s) : Jean Balland.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Germain et Maureau.

⑤④ Procédé de fixation des teintures réalisées en colorants directs et réactifs sur fibres cellulosiques.

⑤⑦ Dans ce procédé, on ajoute un sel de zirconium aux  
fixateurs conventionnels, choisis parmi les produits de conden-  
sation de formaldéhyde avec les composés comportant dans  
leur molécule au moins un groupe aminé, tels que les produits  
de condensation de formaldéhyde avec la guanidine, l'amino-  
triazine, l'aminoguanidine, la dicyandiamidine, la biguanidine et  
la dicyandiamide.

PROCEDE DE FIXATION DES TEINTURES REALISEES  
EN COLORANTS DIRECTS ET REACTIFS SUR FIBRES  
CELLULOSIQUES.

La présente invention concerne un procédé de fixation des teintures réalisées en colorants directs et réactifs sur fibres cellulosiques.

On sait qu'il n'est généralement pas possible d'arriver à des solidités élevées lors des teintures des fibres cellulosiques en colorants directs ; on utilise donc fréquemment, pour améliorer la tenue des colorants, des agents de fixation.

Le problème est souvent le même lors des teintures en colorants réactifs et l'utilisation de fixateurs s'impose, notamment dans les cas où le savonnage après teinture n'a pas permis d'éliminer la totalité du colorant non fixé, responsable des solidités insuffisantes aux traitements humides.

De nombreux composés ont été proposés pour améliorer les solidités des teintures effectuées en colorants directs ou réactifs. Il s'agit le plus fréquemment de produits de condensation du formaldéhyde avec des composés comportant dans leur molécule au moins un groupement aminé, tels que les produits de condensation du formaldéhyde avec la guanidine, l'aminotriazine, l'aminoguanidine, la dicyandiamidine, la biguanidine et plus particulièrement la dicyandiamide.

On a également préconisé d'ajouter à ces fixateurs, en vue de l'amélioration des solidités des colorants, des sels de différents métaux tels que les sels de cuivre, de chrome ou d'aluminium.

Dans tous les cas, l'application d'un agent de fixation est réalisé après teinture selon les procédés conventionnels d'application effectués ou par épuisement en bain long, ou de façon continue ou semi-continue.

L'application d'un agent de fixation peut également être réalisée au cours d'une opération de finissage, particulièrement au cours de traitements réalisés à l'aide

de résines thermodurcissables destinées à modifier les caractéristiques physiques d'un article. On observe dans ce cas un renforcement du pouvoir de fixation des fixateurs introduits se traduisant par une amélioration de la solidité des coloris réalisés.

Il a été observé par la demanderesse, au cours de ses études, que l'emploi de sels de zirconium permettait de renforcer l'efficacité des agents de fixation précédemment cités.

10 L'amélioration se manifeste avec les colorants directs et réactifs.

Cette amélioration se manifeste également de façon plus importante lorsque la fixation est réalisée au cours d'un traitement de finissage effectué à l'aide de résines thermodurcissables. On observe dans ce cas que l'emploi d'un sel de zirconium permet d'accroître le niveau général de la solidité des colorants considérés et contribue également à favoriser le processus de polymérisation de la résine déposée sur la fibre.

20 Appliquées aux teintures en colorants directs, les conditions de la présente invention permettent d'améliorer les solidités humides, telles que par exemple les solidités au lavage, à l'eau, à la sueur, etc...

Leur application sur les teintures en colorants réactifs fait en outre apparaître la possibilité de suppression de l'opération du lavage ou du savonnage habituellement pratiquée après teinture en maintenant un niveau élevé de la solidité des coloris réalisés. Cette possibilité conduit à réaliser des économies importantes dans le processus d'application d'un colorant réactif. Parmi les avantages observés, on peut par exemple citer un rendement tinctorial nettement plus élevé conduisant à une économie importante en colorants, une moindre pollution des eaux de rejet, une économie de temps, d'eau, de vapeur, ou des produits habituellement nécessaires réaliser le lavage.

La présente invention a donc pour objet un procédé de fixation des teintures réalisées en colorants directs ou réactifs sur fibres cellulosiques, selon lequel on ajoute aux fixateurs conventionnels un sel de Zirconium.

5        Selon l'invention, ces fixateurs sont ceux habituellement utilisés pour améliorer les solidités des colorants directs ou réactifs, par exemple les produits de condensation du formaldéhyde avec les composés comportant dans leur molécule au moins un groupe aminé, tels que les  
10 produits de condensation du formaldéhyde avec la guanidine, l'aminotriazine, l'aminoguanidine, la dicyandiamidine la biguanidine et la dicyandiamide.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le sel de zirconium est l'oxychlorure de zirconium.

15        Le procédé de fixation selon l'invention est, dans le cas des colorants réactifs, avantageusement réalisé directement après teinture, sans opération de lavage intermédiaire.

20        Il est également possible de réaliser simultanément la fixation des teintures et le finissage du tissu, l'utilisation du sel de zirconium contribuant également dans ce cas au processus de polymérisation de la résine mise en oeuvre.

25        Les résines utilisées sont celles actuellement connues et utilisées pour réaliser le finissage permanent des articles cellulosiques, telles que les résines à base d'urée-formaldéhyde, de mélamine-formaldéhyde, de glyoxal-carbamate, etc...

30        Selon l'invention, la quantité de fixateur utilisé peut varier selon les exigences de l'article considéré, cette quantité pouvant se situer entre 0,1 et 50 % par rapport au poids de la fibre, et de préférence entre 1 et 5 % par rapport à la fibre.

35        La quantité de sel de zirconium introduite est également fonction des résultats recherchés ; cette quantité peut varier entre 1 et 95 % par rapport à la quantité de fixateur introduite, et se situe de préférence

entre 20 et 40 %.

Selon l'invention, la teinture des fibres cellulose-  
siques est réalisée selon les procédés de teinture con-  
ventionnels, actuellement connus ; la fixation est réa-  
5 lisée après teinture selon les procédés d'imprégnation  
et de séchage

Les exemples suivants illustrent l'invention, sans  
toutefois la limiter.

Exemple 1.

10 On teint un tissu de coton préalablement blanchi  
et hydrophilisé à l'aide d'un colorant direct dont la ré-  
férence au Color Index est le Bleu Direct 78..

On réalise la teinture par épuisement selon le pro-  
cessus conventionnel à une température de 95°C en présen-  
15 ce de chlorure de sodium.

Après teinture, on rince à l'eau froide, puis on  
sèche le tissu obtenu.

On réalise ensuite la fixation du coloris obtenu  
en opérant dans les conditions suivantes :

20 On imprègne par foulardage une partie de cet échan-  
tillon dans un bain ayant la composition suivante :

- 10 g/l d'agent de fixation résultant de  
la condensation du formaldéhyde  
avec la dicyandiamide

25 - 1 g/l d'acide acétique à 80 %.

On réalise l'imprégnation à la température de  
20°C, on exprime entre les rouleaux d'un foulard la  
quantité de bain absorbée de façon à conserver 80 %  
du bain d'imprégnation par rapport au poids de la fibre,  
30 puis on sèche immédiatement la matière imprégnée sur ra-  
me pendant 2 minutes à la température de 120°C.

On traite un deuxième échantillon dans des condi-  
tions identiques, après avoir ajouté dans le précédent  
bain d'imprégnation 2 g par litre d'oxychlorure de zi-  
35 conium.

On procède ensuite sur les échantillons obtenus  
au contrôle de la tenue au lavage à 60°C et 95°C, selon

les tests décrits dans la norme française NFG 07.015.

On observe à la suite des deux tests une tenue plus élevée du coloris ayant été fixé en présence du sel de zirconium. On enregistre à titre indicatif les résultats suivants :

: Lavage à 60°C : Lavage à 90°C

|                        |   |     |       |
|------------------------|---|-----|-------|
| -----                  |   |     |       |
| Echantillon non fixé   | : | 1-2 | : 1   |
| Fixé sans zirconium    | : | 3-4 | : 2   |
| 10 Fixé avec zirconium | : | 4-5 | : 3-4 |
| -----                  |   |     |       |

### Exemple 2.

On reprend les conditions de l'exemple 1.

15 On réalise la fixation à l'aide d'un agent de fixation résultant de la condensation de la biguanidine avec le formaldéhyde.

On observe, comme dans l'exemple 1, une amélioration de la solidité du coloris au lavage lorsque la fixation est réalisée en présence du sel de zirconium.

20

### Exemple 3.

On teint un tissu de coton préalablement blanchi et hydrophilisé à l'aide d'un colorant réactif dont la référence au Color Index est Bleu Réactif 3.

25 On réalise la teinture selon le procédé dit Pad-Therm conventionnel (foulardage-traitement thermique).

Après teinture, on divise l'échantillon obtenu en trois parties puis on procède aux opérations suivantes :

- 30 - A - On rince l'échantillon à l'eau froide, puis à l'eau chaude et on procède finalement à un savonnage de l'échantillon coloré pendant 5 minutes à 80°C.
- B - On rince rapidement à l'eau froide, puis on traite l'échantillon par foulardage dans un bain ayant la composition suivante :
- 35

20 g/l d'agent de fixation résultant de  
la condensation du formaldéhyde  
avec la dicyandiamide

2 g/l d'acide acétique à 80 %.

- 5 On réalise l'imprégnation à la température de 20°C,  
on exprime ensuite l'échantillon entre les rouleaux d'un  
foulard de façon à retenir 80 % du bain d'imprégnation  
par rapport au poids de la fibre, puis on sèche sur rame  
pendant 2 minutes à 120°C.
- 10 - C - On procède selon les conditions de l'exemple pré-  
cédent (B), après avoir ajouté dans le bain de fi-  
xation 5 g par litre d'oxychlorure de zirconium.
- On note, après traitement, que l'intensité colo-  
ristique des échantillons B et C est de 25 % plus élevée  
15 que celle de l'échantillon A.
- Après contrôle de la solidité au lavage à 60°C et  
95°C, on constate une tenue plus élevée sur l'échantil-  
lon fixé en présence de zirconium.

Exemple 4.

- 20 On teint un tissu de coton préalablement blanchi  
et hydrophilisé à l'aide d'un colorant réactif dont la  
référence au Color Index est le Bleu Réactif 137.
- On réalise la teinture selon le procédé Pad Steam  
conventionnel (foulardage, vaporisage).
- 25 Après teinture, on procède au finissage selon les  
conditions de l'exemple 3.
- On constate, après traitement, un rendement colo-  
ristique plus élevé sur les échantillons ayant été fixés.
- Le test de solidité au lavage à 60°C et 95°C  
30 montre également une tenue plus élevée du coloris ayant  
été traité en présence de zirconium.

Exemple 5.

- On teint un tissu de coton selon les conditions  
de l'exemple 3.
- 35 Après teinture, on procède aux opérations suivan-  
tes :

Echantillon A. On rince à l'eau froide, puis à l'eau  
chaude, on savonne le coloris à la tem-  
pérature de 80°C, puis on imprègne l'échantillon dans  
le bain de résine suivant, afin de réaliser un finissage  
5 permanent :

100 g/l d'une solution aqueuse à 50 %  
de DMDHEU (Diméthyloldihydro-  
xyéthylène Urée)

7 g/l de chlorure de magnésium.

10 Après imprégnation par foulardage - exprimage en-  
tre les rouleaux d'un foulard afin de retenir 80 % de  
bain d'imprégnation, on sèche à 100°C, puis on soumet  
l'échantillon à un traitement thermique pendant 3 minu-  
tes à 150°C.

15 Echantillon B. On rince rapidement à l'eau froide, puis  
on opère ensuite, sans lavage à l'eau  
chaude ni savonnage, au finissage selon les conditions  
appliquées à l'échantillon A.

20 Echantillon C. On opère comme indiqué pour l'échantillon  
B, mais en introduisant dans le bain de  
résine 20 g par litre d'un fixateur résultant de la con-  
densation du formaldéhyde avec la dicyandiamide.

Echantillon D. On opère comme indiqué pour l'échantillon  
C, en introduisant dans le bain de résine,  
25 en plus de l'agent de fixation, 5 g par litre d'oxychlo-  
rure de zirconium.

Les résultats obtenus, pour ces différents échan-  
tillons, sont résumés ci-après :

Intensité coloristique.

|    |               |      |
|----|---------------|------|
| 30 | Echantillon A | 65 % |
|    | Echantillon B | 85 % |
|    | Echantillon C | 85 % |
|    | Echantillon D | 85 % |

35 Salissure des eaux de rejet du bain de rinçage  
après teinture.

|               |        |
|---------------|--------|
| Echantillon A | Elevée |
| Echantillon B | Faible |



8

Echantillon C Faible

Echantillon D Faible

| <u>Solidité au lavage.</u> |               | : | <u>60°C</u> | : | <u>95°C</u> |
|----------------------------|---------------|---|-------------|---|-------------|
| 5                          | Echantillon A | : | 5           | : | 5           |
|                            | Echantillon B | : | 3-4         | : | 3           |
|                            | Echantillon C | : | 4-5         | : | 3-4         |
|                            | Echantillon D | : | 5           | : | 5           |

Intensité coloristique après lavage de tous  
les échantillons à 80°C.

|    |               |      |
|----|---------------|------|
| 10 | Echantillon A | 60 % |
|    | Echantillon B | 60 % |
|    | Echantillon C | 70 % |
|    | Echantillon D | 85 % |

Apprêt - Finissage.

- 15 La détermination de la nervosité des articles obtenus permet également de mettre en évidence une amélioration de l'ordre de 15 % de la nervosité de la fibre sur les échantillons réalisés en présence de sels de zirconium.

- REVENDECATIONS -

1. Procédé de fixation des teintures réalisées en colorants directs ou réactifs sur fibres cellulosiques, caractérisé en ce que l'on ajoute aux fixateurs convention-  
5 nels un sel de zirconium.

2. Procédé de fixation des teintures selon la revendication 1, caractérisé en ce que les fixateurs sont choisis parmi les produits de condensation du formaldé-  
hyde avec les composés comportant dans leur molécule au  
10 moins un groupe aminé, tels que les produits de condensation du formaldéhyde avec la guanidine, l'aminotriazine, l'aminoguanidine, la dicyandiamidine, la biguanidine et la dicyandiamide.

3. Procédé de fixation des teintures selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel de zirconium est l'oxychlorure de zirconium.  
15

4. Procédé de fixation des teintures selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est appliqué directement après teinture en colorants  
20 réactifs, sans lavage intermédiaire.

5. Procédé de fixation des teintures selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est appliqué conjointement à un traitement de finissage en résines thermodurcissables.

25 6. Procédé de fixation des teintures selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité de fixateur se situe entre 0,1 et 50 % du poids de la fibre.

7. Procédé de fixation des teintures selon la revendication 6, caractérisé en ce que la quantité de fixateur se situe entre 1 et 5 % du poids de la fibre.  
30

8. Procédé de fixation des teintures selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité de sel de zirconium se situe entre 1 et  
35 95 % en poids de la quantité de fixateur utilisé.

9. Procédé de fixation des teintures selon la revendication 8, caractérisé en ce que la quantité de sel

2540902

10

de zirconium se situe entre 20 et 40 % en poids de la  
quantité de fixateur utilisé.