



NUMERO DE PUBLICATION : 1004777A3

NUMERO DE DEPOT : 9100785

Classif. Internat.: D06P

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 26 Janvier 1993

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 26 Aout 1991 à 10h00  
à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

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

représenté(e)(s) par : WYMAN Gerard, SANDOZ A.G., Département des Brevets et Marques - CH 4002 Bale SUISSE.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MELANGES DE N-ALKYLPHTALIMIDES, COMPOSITIONS LES CONTENANT ET LEUR UTILISATION COMME VEHICULEURS.

Priorité(s) 27.08.90 DE DEA 4027075

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 26 Janvier 1993  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
WUYTS L.  
Directeur

Mélanges de N-alkylphtalimides, compositions les contenant et leur utilisation comme véhiculeurs

---

La présente invention a pour objet des mélanges de N-alkylphtalimides, les compositions les contenant et leur utilisation comme véhiculeurs.

Les N-alkylphtalimides à bas poids moléculaires sont connus comme véhiculeurs pour la teinture ou l'azurage optique de matières fibreuses avec des colorants ou des azurants optiques de dispersion, et sont utilisés avantageusement sous forme de compositions liquides émulsifiables dans l'eau. Pour le transport et le stockage de telles compositions, leur stabilité sous diverses conditions de températures est d'une grande importance. Il est nécessaire lors de leur application que la teneur en matières actives par rapport à n'importe quel émulsifiant présent dans la composition, soit aussi élevée que possible.

La Demanderesse a maintenant trouvé que certains mélanges de N-alkylphtalimides tels que définis plus bas, et qui, en particulier, sont exempts d'autres N-alkylphtalimides (c'est-à-dire de N-alkylphtalimides inférieurs ou supérieurs ainsi que de N-alkylphtalimides différemment ramifiés), sont, de façon surprenante, bien émulsifiables, des compositions pouvant être obtenues avec ces mélanges qui restent stables dans un large intervalle de températures et qui se signalent par leur remarquable efficacité comme véhiculeurs.

L'invention concerne donc un mélange de N-alkylphtalimides (P), ledit mélange étant constitué essentiellement:

- (a) de N-(n-propyl)-phtalimide,
  - (b) de N-(sec.-alkyl en C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>)-phtalimide et
  - (c) de N-(n-alkyl en C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>)-phtalimide
- le rapport pondéral (a)/(P) étant compris entre 3/100 et 14/100.

Les composés utilisés comme composants (b), sont principalement le N-(butyl-2)-phtalimide, le

N-(pentyl-2)-phtalimide et le N-(hexyl-2-)-phtalimide, le N-(butyl-2)-phtalimide étant préféré.

Les composés utilisés comme composants (c), sont le N-(n-hexyl)-phtalimide, le N-(n-pentyl)-phtalimide et le N-(n-butyl)-phtalimide, les deux derniers étant préférés, en particulier le N-(n-butyl)-phtalimide.

Le rapport pondéral (a)/(P) est avantageusement compris entre 3/100 et 12/100, en particulier entre 5/100 et 11/100.

Le rapport pondéral (b)/(c) est avantageusement compris entre 1/10 et 4/1, de préférence inférieur à 2,5/1, plus préférablement inférieur à 1/1, en particulier compris entre 1/4 et 1/1,3.

Le rapport pondéral (b)/(P) est avantageusement compris entre 8/100 et 70/100, de préférence entre 15/100 et 42/100, plus préférablement entre 17/100 et 42/100.

Le rapport pondéral (c)/(P) est avantageusement compris entre 55/100 et 80/100, de préférence entre 55/100 et 72/100.

Ces mélanges (P) peuvent être préparés selon les méthodes connues en mélangeant les divers composants entre eux ou également par synthèse des imides en présence de chacun d'entre eux, par exemple à partir des amines correspondantes et de l'anhydride phtalique ou des esters de l'acide phtalique.

En raison par exemple d'une réaction incomplète et/ou de réactions secondaires, les phtalimides peuvent éventuellement contenir des quantités mineures de groupes carboxy et/ou (lorsqu'on procède à partir de l'anhydride phtalique) éventuellement d'anhydride qui n'a pas réagi, essentiellement  $\leq 5$  moles%, en particulier  $\leq 2$  moles % par rapport à la quantité totale d'imides. Selon l'invention, les phtalimides utilisés comme composants (a), (b) et (c),

sont également ceux comprenant de tels produits secondaires.

Les mélanges (P) sont, en particulier, exempts de N-alkylphtalimides inférieurs ou supérieurs ainsi que de N-alkylphtalimides différemment ramifiés. Une teneur maximale de 2% en poids, de préférence < 1% en poids de N-alkylphtalimides inférieurs et/ou supérieurs et/ou jusqu'à 5% en poids, de préférence < 2,5%, en particulier < 1% en poids de N-alkylphtalimides différemment ramifiés provenant éventuellement des impuretés des produits de départ, peut être tolérée dans les composants (a), (b) et (c), et ces teneurs entrent dans les définitions de (a), (b) et (c).

Les mélanges (P) de l'invention sont utilisés comme véhiculeurs. Dans ce but, ils sont avantageusement combinés avec un système émulsifiant (E) afin de faciliter leur répartition dans l'eau sous forme émulsifiée. L'invention par conséquent concerne également les compositions (U) comprenant (P) et (E), mais qui sont exemptes d'autres phtalimides.

Les produits appropriés comme émulsifiants (E), sont en général les émulsifiants (e), de préférence au moins en partie anioniques, éventuellement combinés avec des auxiliaires d'émulsion (h).

Le système émulsifiant (E) comprend de préférence au moins un émulsifiant (e); (e) signifie de préférence

(e<sub>1</sub>) au moins un émulsifiant anionique éventuellement en mélange avec

(e<sub>2</sub>) au moins un émulsifiant non ionique.

(e<sub>1</sub>) peut être n'importe quel émulsifiant anionique, par exemple comme décrit dans le brevet allemand 29 41 763 C2 (= brevet américain 4 252 534) sous b) ou comme décrit dans les brevets allemands 23 06 104 C3 (= brevet américain 3 874 891),

32 46 383 C2 (= brevet américain 4 516 979) et 32 47 400 C2 (= brevet américain 4 464 180), dont le contenu est incorporé dans la présente demande à titre de référence.

(e<sub>1</sub>) signifie de préférence

- (e<sub>11</sub>) un éther polyalkylèneglycolique au moins partiellement carboxyméthylé, phosphaté ou sulfaté d'un composé hydrocarboné mono- ou polyhydroxylé contenant en moyenne au moins 10 atomes de carbone par groupe hydroxy du composé hydrocarboné mono-ou polyhydroxylé,
- (e<sub>12</sub>) un dérivé sulfaté, phosphaté ou carboxyméthylé d'un ester du sorbitane ou du glycérol et d'un acide gras, où le radical gras contient de 12 à 24 atomes de carbone, ou un éther polyalkylèneglycolique de ce composé, ou
- (e<sub>13</sub>) un acide sulfonique d'un hydrocarbure en C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, les groupes carboxy, phosphate ou sulfo étant éventuellement sous forme d'un sel, ou un mélange de tels tensio-actifs.

(e<sub>2</sub>) peut être n'importe quel émulsifiant non ionique, par exemple les produits d'oxyalkylation tels que décrits dans le brevet allemand 29 41 763 C2 (= brevet américain 4 252 534) sous e) ou également les produits d'oxyalkylation de polyols à poids moléculaire élevé, en particulier les novolaques ou novolaques mixtes oxyalkylées telles que celles décrites par exemple dans les brevets allemands 23 06 104 C3 (= brevet américain 3 874 891), 32 46 383 C2 (= brevet américain 4 516 979) et 32 47 400 C2 (= brevet américain 4 464 180) comme produits intermédiaires. Tous ces brevets sont incorporés dans la présente demande à titre de référence.

(e<sub>2</sub>) signifie de préférence

- (e<sub>21</sub>) un éther polyalkylèneglycolique d'un composé hydrocarboné mono- ou polyhydroxylé contenant en

moyenne au moins 10 atomes de carbone par groupe hydroxy du composé hydrocarboné mono- ou poly-hydroxylé ou

- (e<sub>22</sub>) un ester du sorbitane ou du glycérol et d'un acide gras, où le radical gras contient de 12 à 24 atomes de carbone, ou un éther polyalkylène-glycolique de ce composé, ou un mélange de tels tensio-actifs.

Les éthers polyalkylèneglycoliques cités sous (e<sub>11</sub>), (e<sub>21</sub>), (e<sub>12</sub>) et (e<sub>22</sub>) sont avantageusement des éthers polyéthylèneglycoliques qui peuvent comprendre une proportion mineure d'unités propylèneoxy et/ou d'unités styrèneoxy; les éthers polyalkylène-glycoliques sont de préférence exclusivement des éthers polyéthylèneglycoliques.

(e<sub>21</sub>) peut être choisi en particulier parmi les éthers polyalkylèneglycoliques suivants:

- (e<sub>211</sub>) les éthers polyalkylèneglycoliques d'alcools gras contenant de 12 à 24 atomes de carbone,  
 (e<sub>212</sub>) les éthers polyalkylèneglycoliques de mono- ou de dialkylphénols contenant de 12 à 24 atomes de carbone, de préférence de 14 à 18 atomes de carbone dans le radical mono- ou dialkylphényle, et  
 (e<sub>213</sub>) les éthers polyalkylèneglycoliques de produits de condensation du type novolaque simples ou oligomères contenant des ponts méthylène, de mono- ou dialkylphénols, contenant chacun de 10 à 24 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone par molécule de mono- ou dialkylphénol, et éventuellement d'alkylphénols inférieurs (par exemple les crésols).

Le degré d'oxyéthylation est avantageusement compris entre 4 et 50, de préférence entre 4 et 20 moles d'oxyde d'éthylène par val d'alkylphénol et/ou d'alcool gras.

( $e_{22}$ ) est choisi de préférence parmi les composés suivants:

- ( $e_{221}$ ) les mono- ou diesters du sorbitane ou du glycérol, où les radicaux des acides gras formant l'ester peuvent être saturés ou également insaturés, en particulier mono-insaturés par une liaison éthylénique (par exemple un groupe lauroyle, palmitoyle, myristoyle, oléoyale, stéaroyale ou arachidoyle), essentiellement le monooléate, le monostéarate, le monolaurate de sorbitane et les triglycérides d'acides gras partiellement hydrolysés,
- ( $e_{222}$ ) les éthers polyéthylèneglycoliques de ( $e_{221}$ ) ayant en moyenne de 4 à 40 unités éthylèneoxy par groupe hydroxy du produit de départ, et
- ( $e_{223}$ ) les éthers polyéthylèneglycoliques de glycérides d'acides gras contenant un groupe ricinol, en particulier les triglycérides, de préférence les produits d'addition de 8 à 50 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de triglycéride contenant un groupe ricinol.

( $e_{11}$ ) est choisi de préférence parmi les dérivés carboxyméthylés, phosphatés ou sulfatés des tensio-actifs correspondants désignés sous ( $e_{21}$ ) plus haut, en particulier de ( $e_{211}$ ), ( $e_{212}$ ) et ( $e_{213}$ ).

( $e_{12}$ ) est choisi de préférence parmi les dérivés sulfatés, phosphatés ou carboxyméthylés des produits désignés sous ( $e_{22}$ ), en particulier de ( $e_{221}$ ), ( $e_{222}$ ) et ( $e_{223}$ ).

( $e_{13}$ ) est de préférence un acide alkylbenzènesulfonique, en particulier l'acide dodécylbenzènesulfonique.

Parmi les dérivés carboxyméthylés, phosphatés ou sulfatés ( $e_{11}$ ) et ( $e_{12}$ ), on préfère les dérivés sulfatés.

Les groupes carboxy, sulfo et phosphato

peuvent se présenter sous forme d'acides libres ou de leurs sels, en particulier sous forme  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$  ou  $-\text{OPO}_3(\text{M})_2$ , où M signifie l'hydrogène ou un cation, de préférence un cation de métal alcalin (en particulier le lithium, sodium ou potassium), un équivalent d'un cation de métal alcalino-terreux (en particulier le magnésium ou le calcium) ou un cation ammonium (en particulier un ion ammonium non substitué, mono-, di- ou tri-(alcanol en  $\text{C}_2\text{-C}_3$ ) ammonium ou (alkyl en  $\text{C}_3\text{-C}_6$ ) ammonium). M signifie de préférence  $\text{NH}_4^+$ .

Le rapport pondéral  $(e_2)/(e_1)$  est avantageusement compris entre 0/100 et 90/10, de préférence entre 0/100 et 40/60. Lorsqu'on utilise  $(e_{22})$  et/ou un éther polyalkylèneglycolique d'un composé monohydroxylé  $(e_{21})$  en mélange avec  $(e_{13})$ ,  $(e_{12})$  ou un éther polyalkylèneglycolique carboxyméthylé, phosphaté ou sulfaté d'un composé monohydroxylé  $(e_{11})$ , le rapport pondéral  $(e_2)/(e_1)$  est avantageusement compris entre 20/80 et 90/10.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, on utilise des tensio-actifs (e) qui peuvent être obtenus en sulfatant, phosphatant ou carboxyméthylant les éthers polyalkylèneglycoliques mentionnés précédemment des composés polyhydroxylés, en particulier les produits de condensation du type novolaque indiqués plus haut sous  $(e_{213})$ , de préférence uniquement en partie, en particulier entre 10 et 70 moles %, plus préférentiellement entre 12 et 25 moles %. Ces dérivés des produits  $(e_{213})$  partiellement modifiés par des groupes anioniques sont désignés ci-après  $(e_3)$ . Les produits d'addition, particulièrement préférés, de 4 à 20 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 val du produit de condensation oligomère contenant des ponts méthylène d'un alkylphénol et du formaldéhyde et sulfatés à 12 et 25 moles % sont désignés ci-après  $(e_{31})$ .



Lorsqu'on utilise, en tant que (e), ( $e_3$ ) ou ( $e_{31}$ ), les éthers polyalkylèneglycoliques des composés hydrocarbonés polyhydroxylés, partiellement modifiés par des groupes anioniques, en particulier les produits de condensation oligomères tels que décrits plus haut, de tels éthers modifiés sont avantageusement ceux tombant sous la formule I et décrits dans les exemples des brevets allemands 23 06 104 C3 (= brevet américain 3 874 891), 32 46 383 C2 (= brevet américain 4 516 979) et 32 47 400 C2 (= brevet américain 4 464 180), les produits partiellement modifiés par des groupes anioniques - en particulier ( $e_{31}$ ) - pouvant éventuellement se présenter en association avec des produits de départ ( $e_{213}$ ) non modifiés par des groupes anioniques, en raison de la répartition statistique des groupes anioniques.

Le système émulsifiant (E) et la composition (U) de l'invention contiennent en plus respectivement de l'émulsifiant (e) et de (P) + (e), (h) au moins un auxiliaire d'émulsion lipophile, non ionique.

L'auxiliaire d'émulsion (h), est avantageusement un produit polaire soluble dans l'huile, de préférence un ester alkylique en  $C_1-C_4$  soluble dans l'huile d'un acide gras ayant de 12 à 24 atomes de carbone dans le radical d'acide gras, ou un mélange de tels esters. Les radicaux d'acides gras de ces esters, sont en particulier ceux indiqués plus haut ainsi que les radicaux acyle d'acides gras techniques, en particulier de l'acide gras du suif, de l'acide oléique technique, de l'acide gras de coco ou des acides d'huiles de poissons, ou d'acides gras techniques raffinés, de préférence ceux contenant de 16 à 24 atomes de carbone. Comme radicaux alkyle en  $C_1-C_4$  formant un ester (h), on préfère ceux à bas poids moléculaire, en particulier le groupe éthyle et

spécialement le groupe méthyle.

Le système émulsifiant (E) peut être constitué uniquement de (e) ou, de préférence, d'un mélange de (e) avec (h); lorsque (h) est présent, le rapport pondéral (e)/(h) est compris avantageusement entre 95/5 et 40/60, de préférence entre 80/20 et 40/60.

Le rapport pondéral (E)/[(P) + (E)] est avantageusement compris entre 3/100 et 20/100, de préférence entre 5/100 et 20/100. Lorsque (E) ou la composition (U) de l'invention ne contiennent pas (h), le rapport pondéral de (e) à la composition totale est avantageusement compris entre 6/100 et 20/100, de préférence entre 10/100 et 20/100. Lorsque (h) est présent [qu'il soit introduit en association avec (P) ou avec (e) ou avec les deux ou séparément], la teneur en (e) peut être considérablement réduite, avantageusement afin que le rapport pondéral (e)/[(P) + (E)] dans les compositions (U) contenant (P), (e) et (h) soit compris entre 4/100 et 12/100, de préférence - en particulier pour les rapports préférés de (e)/(h) et lorsqu'on utilise les dérivés tensio-actifs ( $e_{31}$ ) préférés, indiqués plus haut, des produits de condensation du type novolaque - entre 4/100 et 10/100 ou même entre 4/100 et 9/100.

Les compositions (U) de l'invention comprennent les mélanges (P) et les systèmes émulsifiants (E) et peuvent être utilisées sous cette forme. Si nécessaire, on peut ajouter une base afin de transformer, au moins en partie, tout groupe carboxy et/ou les anhydrides qui n'ont pas réagi, en sel correspondant, afin que le pH de la composition diluée avec de l'eau à 1% en poids de [(P) + (E) + éventuellement une base] soit avantageusement compris entre 3 et 8, de préférence entre 4 et 7. Comme bases appropriées pour ajuster le pH, on peut utiliser les produits

habituels, en particulier les hydroxydes, carbonates ou bicarbonates de métaux alcalins ou de préférence les amines aliphatiques, principalement les (alcanol en  $C_2-C_3$ )amines, en particulier la mono-, di- ou tri-éthanolamine ou la mono-, di- ou triisopropanolamine, et/ou les alkylamines, avantageusement les (alkyl en  $C_3-C_6$ )amines, en particulier celles dans lesquelles le groupe alkyle correspond à celui du N-alkylphtalimide utilisé.

Les compositions (U) de l'invention sont en particulier celles constituées essentiellement de (P) et (E) et éventuellement d'une base additionnelle, comme indiqué plus haut. Elles se présentent en général sous forme liquide à visqueuse et se caractérisent par leur stabilité au transport et au stockage, à savoir aussi bien sous des conditions de chaleur que de gel, par exemple à des températures inférieures à  $-10^{\circ}C$  ou supérieures à  $+40^{\circ}C$ .

Les mélanges de phtalimides (P) de l'invention, en particulier sous forme de leurs compositions (U) contenant (E) comme décrit plus haut, peuvent être utilisés comme auxiliaires pour le traitement des substrats fibreux avec des substances qui se présentent sous forme de dispersions aqueuses; ils peuvent être utilisés en particulier comme véhiculeurs pour la teinture de matières fibreuses avec des colorants de dispersion ou avec tout autre colorant qui sont appliqués sous forme de leurs dispersions aqueuses, ou pour l'azurage optique de matières fibreuses avec des azurants optiques de dispersion. Les compositions (U) de l'invention peuvent facilement être diluées avec de l'eau; avant leur utilisation, on peut si on le désire les diluer avec de l'eau en émulsions mères [par exemple contenant de 5 à 40%, de préférence de 10 à 30% en poids de (U)] ou on peut les ajouter à des solutions mères de colorants de dispersion ou d'azurants optiques

de dispersion ou même directement dans les bains. Les émulsions ou dispersion mères aqueuses, se distinguent par leur stabilité au stockage et peuvent être utilisées telles quelles après plusieurs jours; lorsqu'elles se séparent ou sédimentent après un stockage plus long, on peut facilement les émulsifier ou les disperser à nouveau par simple agitation. Elles sont en particulier appropriées comme véhiculeurs pour la teinture de matières fibreuses synthétiques ou artificielles, en particulier les matières fibreuses constituées par du polyester, du polyamide ou de l'acétate de cellulose et leurs mélanges, ainsi que les mélanges de ces fibres avec des fibres naturelles (en particulier le coton ou la laine), par exemple les mélanges coton/polyester ou laine/polyester, ou avec des fibres élastomères (par exemple les polyuréthanes). Les substrats à traiter peuvent se présenter sous l'une quelconque des formes habituelles pour la teinture ou l'azurage optique avec des véhiculeurs, par exemple sous forme de bourre, de filés, de filaments, d'écheveaux, de bobines croisées, d'articles tissés ou tricotés, de non-tissés, de feutres, de tapis, de tuftés ainsi que d'articles manufacturés ou semi-manufacturés. L'application peut être effectuée selon les méthodes connues en soi, en particulier en milieu aqueux, avantageusement à un pH compris entre 3 et 8, par exemple par épuisement, sous pression normale, avantageusement à des températures  $\geq 95^{\circ}\text{C}$ , ou sous une pression plus élevée à des températures supérieures à  $100^{\circ}\text{C}$ , en particulier à une température comprise entre  $102$  et  $140^{\circ}\text{C}$ , par exemple sous des conditions de températures élevées, avantageusement entre  $102$  et  $110^{\circ}\text{C}$ , ou sous des conditions de teinture rapide à des températures élevées (les fibres de polyester de préférence à des températures comprises entre  $110$  et  $140^{\circ}\text{C}$ , les fibres de polyamides de préférence entre  $105$  et  $115^{\circ}\text{C}$ ,

les fibres d'acétate de cellulose de préférence entre 105 et 125°C) ou selon les méthodes d'imprégnation, par exemple par foulardage, immersion, pulvérisation, application de mousse ou impression (avec des pâtes ou des encres d'impression) sous les conditions d'imprégnation habituelles (par exemple à des températures comprises entre 15 et 50°C) et fixation subséquente, de préférence à une température élevée, en particulier supérieure à 100°C, par exemple par traitement à la vapeur, de préférence entre 102 et 120°C, ou par thermosolage (par exemple à des températures comprises entre 130 et 220°C, pour les polyamides de préférence entre 130 et 160°C et pour les polyesters de préférence entre 150 et 220°C).

En raison de l'étonnamment bonne aptitude des mélanges (P) de l'invention en présence de (E) à donner des émulsions, on peut, même avec de très petites quantités d'émulsifiant (E), en particulier d'émulsifiant (e), et surtout d'émulsifiant ( $e_{31}$ ) du type tensio-actif novolaque tel que spécifié plus haut, obtenir un effet optimal du fait de la remarquable et très rapide répartition de (P) en particules très fines dans le système aqueux, de sorte que son action (en particulier comme véhiculeur) s'exerce mieux et immédiatement dans le procédé de teinture ou d'azurage optique. Si nécessaire, on peut ajouter d'autres auxiliaires de teinture habituels aux compositions (U) de l'invention (en particulier au plus tard dans le bain de traitement aqueux), par exemple d'autres véhiculeurs (Q) qui sont compatibles avec les N-alkyl-phtalimides, en particulier les composés aromatiques substitués par des groupes alkyle et leurs mélanges, les esters aromatiques ou alkylaromatiques d'acides carboxyliques, les composés aromatiques substitués par des halogènes, les composés de la série du biphenyle, de l'éther diphénylique ou de l'éther naphtholique

éventuellement substitués par des groupes alkyle et/ou hydroxy. L'utilisation supplémentaire d'autres N-alkyl-phthalimides n'est ici pas expressément recommandée. Lorsque (P) est utilisé ensemble ou en mélange avec (Q), on préfère que (P) soit prépondérant. D'autres additifs pouvant être utilisés en association avec les véhiculeurs (U) de l'invention sont par exemple les agents anti-mousse; lorsqu'on utilise comme tensio-actifs (E) dans les compositions (U) de l'invention les tensio-actifs ( $e_3$ ) du type novolaque spécifiés plus haut, en particulier ( $e_{3,1}$ ), l'utilisation supplémentaire d'un agent anti-mousse n'est en général pas nécessaire, étant donné qu'ils confèrent déjà un effet anti-mousse à la composition, de sorte que cette dernière peut facilement être utilisée sans addition d'agents anti-mousse également dans les procédés dans lesquels de la mousse pourrait se former en quantités indésirables (par exemple les procédés au jet, sur bobine croisée, au jigger ou sur barque). Les mélanges (P) de l'invention, en particulier sous forme de leurs compositions (U) contenant (E), peuvent être utilisés dans les procédés de teinture ou d'azurage optique avec n'importe quel colorant de dispersion ou azurant optique de dispersion habituels tels que définis par exemple dans le "Colour Index" sous la rubrique "Disperse Dyes" et, en partie, sous la rubrique "Fluorescent Optical Brightners", qui contiennent dans leur forme commerciale habituelle des ingrédients supplémentaires (essentiellement des agents de dispersion), ou également avec d'autres colorants qui, au moins temporairement, ne contiennent pas de substituants hydrosolubilisants comme par exemple les colorants au soufre, les colorants de cuve ou les colorant développables.

Les compositions (U) de l'invention peuvent avantageusement être utilisées également dans des pâtes

et des encres d'impression aqueuses (par exemple pour l'impression de tapis ou d'articles tricotés), étant donné qu'elles sont efficaces même dans des formulations de traitement relativement concentrées.

En utilisant les compositions (U) de l'invention, l'action des colorants et des azurants optiques utilisés peut s'exercer au mieux; on peut obtenir ainsi des teintures très régulières d'une nuance claire à foncée, même avec des mélanges de colorants (par exemple des mélanges pour trichromie), et une bonne pénétration des substrats. Les teintures obtenues se signalent par d'excellentes solidités.

La quantité requise ou optimale de composition (U) de l'invention à utiliser par rapport au substrat ou au bain, peut varier largement en fonction de la quantité et du type de colorant ou d'azurant optique, du type et de la structure du substrat, du procédé de traitement utilisé et du rapport du bain, et peut être déterminée à l'aide de quelques essais préliminaires. En général, on utilise les compositions (U) de l'invention à des concentrations comprises entre 0,3 et 25 g/litre par rapport au bain de traitement aqueux; lorsque le rapport du bain est compris entre 1:5 et 1:40, en particulier de 1:20, les concentrations utilisées sont avantageusement comprises entre 0,4 et 12 g/litre, de préférence entre 0,5 et 4 g/litre.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples les parties et pourcentages s'entendent en poids et les températures sont indiquées en degrés Celsius. Les colorants sont utilisés sous une forme commerciale et leur concentration en pourcentage se réfère aux substrats.

Les mélanges de N-alkylphtalimides (P) utilisés sont indiqués dans le tableau 1 suivant:

Tableau 1

| Mélanges<br>(P) | % en poids de N-R-phtalimide dans (P) |                     |                  |
|-----------------|---------------------------------------|---------------------|------------------|
|                 | R = n-propyle (a)                     | R = sec.-butyle (b) | R = n-butyle (c) |
| P1              | 3                                     | 60                  | 37               |
| P2              | 3                                     | 55                  | 42               |
| P3              | 3                                     | 42                  | 55               |
| P4              | 3                                     | 17                  | 80               |
| P5              | 5                                     | 37                  | 58               |
| P6              | 6                                     | 31                  | 63               |
| P7              | 8                                     | 32                  | 60               |
| P8              | 8                                     | 27                  | 65               |
| P9              | 8                                     | 22                  | 70               |
| P10             | 10                                    | 32                  | 58               |
| P11             | 10                                    | 30                  | 60               |
| P12             | 10                                    | 22                  | 68               |
| P13             | 12                                    | 60                  | 28               |
| P14             | 12                                    | 28                  | 60               |
| P15             | 12                                    | 18                  | 70               |
| P16             | 12                                    | 8                   | 80               |

Les systèmes émulsifiants (E) utilisés sont indiqués dans le tableau 2 suivant, w, x et y signifiant des émulsifiants (e) et z signifie un auxiliaire d'émulsion (h).



Tableau 2

| Systèmes<br>émulsifiants<br>(E) | % en poids dans (E) |    |    |    |
|---------------------------------|---------------------|----|----|----|
|                                 | w                   | x  | y  | z  |
| E1                              | 95                  | -  | -  | 5  |
| E2                              | 40                  | -  | -  | 60 |
| E3                              | 50                  | -  | -  | 50 |
| E4                              | 80                  | -  | -  | 20 |
| E5                              | 100                 | -  | -  | -  |
| E6                              | -                   | 90 | 10 | -  |
| E7                              | -                   | 50 | 50 | -  |
| E8                              | -                   | 20 | 80 | -  |
| E9                              | -                   | 25 | 25 | 50 |

w = tensio-actif novolaque "composé 6" selon le brevet allemand 32 46 383 C2 [c'est-à-dire le "composé 6" du tableau (b) du brevet américain 4 516 979],

x = produit d'addition de 32 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole d'huile de ricin,

y = docétylbenzènesulfonate de monoéthanolammonium,

z = ester méthylique d'un acide gras en  $C_{16}-C_{20}$ .

Les compositions de véhiculeurs (U) utilisées sont indiquées dans le tableau 3 suivant:

Tableau 3

| Compositions<br>de<br>véhiculeurs<br>(U) | Mélanges de phtalimides<br>(P)<br>(%) | Systèmes émulsifiants<br>(E)<br>(%) |
|------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| U1                                       | P1 (83)                               | E3 (17)                             |
| U2                                       | P2 (83)                               | E3 (17)                             |
| U3                                       | P3 (83)                               | E3 (17)                             |
| U4                                       | P4 (80)                               | E2 (20)                             |
| U5                                       | P4 (83)                               | E3 (17)                             |
| U6                                       | P4 (90)                               | E6 (10)                             |
| U7                                       | P4 (85)                               | E7 (15)                             |
| U8                                       | P5 (83)                               | E3 (17)                             |
| U9                                       | P6 (83)                               | E3 (17)                             |
| U10                                      | P7 (84)                               | E3 (16)                             |
| U11                                      | P7 (82)                               | E4 (18)                             |
| U12                                      | P7 (82)                               | E5 (18)                             |
| U13                                      | P7 (84)                               | E9 (16)                             |
| U14                                      | P8 (83)                               | E3 (17)                             |
| U15                                      | P9 (83)                               | E3 (17)                             |
| U16                                      | P10 (83)                              | E3 (17)                             |
| U17                                      | P11 (84)                              | E3 (16)                             |
| U18                                      | P11 (82)                              | E4 (18)                             |
| U19                                      | P11 (85)                              | E5 (15)                             |
| U20                                      | P11 (84)                              | E9 (16)                             |
| U21                                      | P12 (83)                              | E3 (17)                             |
| U22                                      | P13 (83)                              | E3 (17)                             |
| U23                                      | P13 (88)                              | E8 (12)                             |
| U24                                      | P14 (83)                              | E3 (17)                             |
| U25                                      | P15 (83)                              | E3 (17)                             |
| U26                                      | P16 (95)                              | E1 (5)                              |
| U27                                      | P16 (83)                              | E3 (17)                             |

Si nécessaire, on ajoute aux compositions (U) ci-dessus de la monoéthanolamine ou de diisopropanolamine (le pH de la composition diluée aqueuse

ayant une concentration de 1% est compris entre 4 et 6).

Exemple 1:

A la température ambiante (= 20°), on foularde un jersey en polyester texturisé (diolene loft) dans un foulard, jusqu'à un taux d'absorption de 80%, avec un bain aqueux contenant, pour 1000 parties, 25 parties du colorant C.I. Disperse Yellow 64 (n° de structure 47023) et 10 parties de l'auxiliaire U20.

On ajuste le pH à 4,5 avec de l'acide acétique.

Pendant 120 secondes à 110°, on soumet la matière textile à un séchage intermédiaire sur une rameuse à picots et on la soumet ensuite à un thermosolage pendant 90 secondes à 195°. Après traitement réducteur, on obtient une teinture unie jaune intense présentant de bonnes solidités générales.

Exemple 2:

A la température ambiante, on foularde un tissu polyester/coton (rapport 67:33) dans un bain aqueux (taux d'absorption de 60%). Le bain aqueux contient, pour 1000 parties, 25 parties du colorant C.I. Vat Red 10 (n° de structure 67000) 10 parties du colorant C.I. Disperse Red 202 et 10 parties de la composition U16.

On ajuste le pH à 4,5 avec de l'acide acétique.

Pendant 60 secondes à 110°, on sèche le tissu imprégné et on le traite ensuite avec de l'air chaud à 210° pendant 60 secondes. Le colorant de cuve est développé à 60° pendant 30 secondes en utilisant le bain aqueux suivant (rapport du bain = 1:5) qui contient, pour 1000 parties,

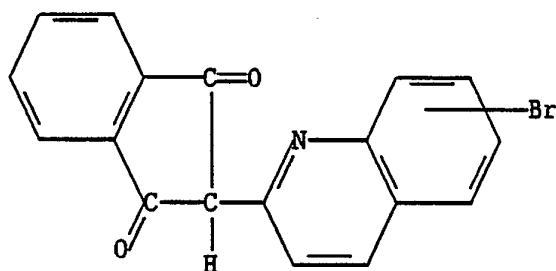
20 parties d'une solution d'hydroxyde de sodium à 30%  
 8 parties de dithionite de sodium et  
 3 parties d'un agent de dispersion anionique (sel de sodium d'un produit de condensation d'acide  $\beta$ -naphtalènesulfonique et de formaldéhyde disponible dans le commerce).

Après savonnage à l'ébullition pendant 20 minutes, rinçage et séchage, on obtient un tissu dans lequel la partie en polyester et la partie en coton sont teintées en une nuance rouge presque ton-sur-ton. Les teintures présentent une bonne intensité de couleur, un aspect uni et de bonnes solidités générales.

Exemple 3:

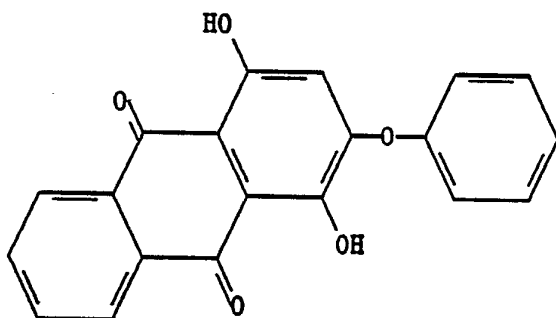
Dans une machine de teinture à haute température on fait passer un bain à 130° à travers des bobines de filés en polyester texturisé, à un rapport du bain de 1:10. Le bain contient de l'eau déminéralisée (le pH étant ajusté à 4,5 avec de l'acide acétique), 1,5 g/litre de l'auxiliaire U17 et les colorants suivants:

1) 0,46% du colorant de formule



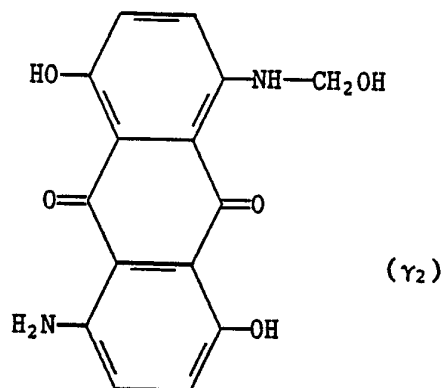
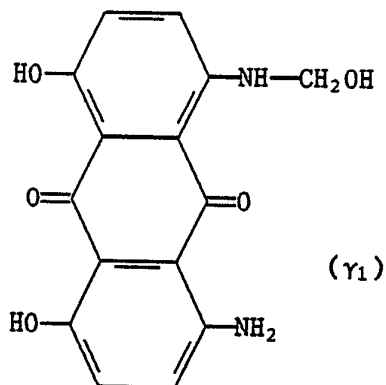
( $\alpha$ ),

2) 0,52% du colorant de formule



( $\beta$ ),

3) 0,17% du mélange de colorants de formule ( $\gamma_1$ ) et ( $\gamma_2$ ) (en portions égales)



Le débit à travers les bobines est de 40 litre/kg par minute. Au bout de 30 minutes de traitement à 130°, on refroidit le bain et on l'évacue et on soumet les articles à un traitement réducteur. On obtient une teinture brune parfaitement unie avec un épuisement complet du bain. Pendant la teinture il se forme peu de mousse.

#### Exemple 4:

On teint un tissu en polyester (du type DACRON) dans une machine de teinture jet Gaston-County avec 0,5% du colorant Foron Rubine SE-GFL en ajoutant 2 g/litre de sulfate d'ammonium et 2 g/litre du produit U17 à pH 5,0 (on ajuste le pH avec de l'acide formique). Le rapport du bain est de 1:20. On commence la teinture à 20°; pendant 10 minutes, on chauffe le bain de teinture à 70°. Au bout de 20 minutes à 130°, on termine la teinture. On obtient un tissu de nuance unie.

#### Exemple 5:

On répète l'exemple 4 en utilisant le colorant Foron Brilliant Blue S-R à la place du colorant Foron Rubine SE-GFL. On obtient une teinture bleue unie très brillante.

**Exemple 6:**

Dans une machine de teinture à haute température (machine de teinture jet du type Gaston County) contenant 100 parties d'un bain de teinture qui contient 0,1 partie d'une préparation du commerce (avec un agent de dispersion) du colorant C.I. Disperse Blue 148, 0,2 partie de la composition U23 et 2 parties de sulfate d'ammonium et dont le pH a été ajusté à 5 avec de l'acide formique, on introduit à 70° 5 parties d'une matière nettoyée de fibres de polyester. On ferme la machine de teinture, on élève la température pendant 20 minutes à 130° et on la maintient à cette température pendant 20 minutes. Après refroidissement, on retire le substrat du bain, on le rince, on le savonne, on le rince à nouveau et on le sèche. On obtient une teinture unie d'une nuance bleu intense présentant de très bonnes solidités.

**Exemple 7:**

Dans une cuve de teinture fermée, on teint 10 parties d'un tissu de fibres de polyester avec 400 parties d'un bain de teinture aqueux qui contient 0,05 partie du colorant du commerce C.I. Disperse Red 73, 0,7 partie de la composition U15 et 3 parties de sulfate d'ammonium et dont le pH a été ajusté à 5 avec de l'acide formique, en portant pendant 30 minutes la température intérieure de 60° à 130° et en maintenant à 130° pendant 30 minutes. On refroidit le tissu teint, on le retire du bain, on le rince, on le rince à nouveau et on le sèche. On obtient une teinture d'une nuance rouge rubis parfaitement unie présentant d'excellentes solidités.

**Exemple 8:**

Dans 4000 parties d'un bain de teinture aqueux contenant 0,2 partie du colorant C.I. Disperse Blue 73, 6 parties de la composition U21 et 8 parties de sulfate d'ammonium, et dont le pH a été ajusté à 5

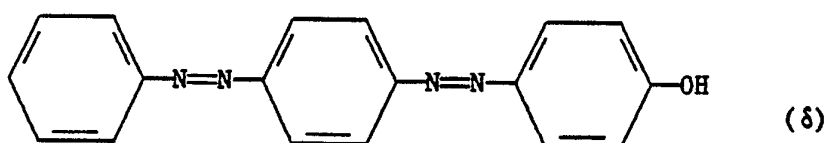
avec de l'acide formique, on introduit à 40° 100 parties d'un tissu de fibres de polyester. En l'espace de 30 minutes, on porte le bain à 97° et on le maintient à cette température pendant 1 heure. On lave le tissu, on le rince et on le sèche, ce qui donne un tissu teint en une nuance bleue unie et bien pénétrée présentant de très bonnes solidités.

Exemple 9:

Dans un bain aqueux (rapport du bain de 1:40) chauffé à 60° et qui contient 3,2% du colorant C.I. Disperse Blue 87, 2 g/litre de sulfate d'ammonium, 4 g/litre d'acide citrique et 2 g/litre de l'auxiliaire U17, on introduit un ruban en polyester (satin) de filés non étirés (1:3,2) et étirés normalement (1:3,66). En l'espace de 45 minutes, on porte le bain à 130°, on le maintient pendant 60 minutes à cette température et on le refroidit. On rince et on sèche ensuite le substrat traité. On obtient ainsi un ruban teint en une nuance turquoise parfaitement unie.

Exemple 10:

Dans 4000 parties d'un bain aqueux contenant 2 g/litre de sulfate d'ammonium, 0,6 partie du colorant de formule



et 5 parties de l'auxiliaire U17, et dont le pH a été ajusté à 5,5 avec de l'acide acétique, on introduit à 60° 100 parties d'un filé comprenant 50% de laine et 50% de téréphtalate de polyéthylène. On porte ensuite le bain à 106° en l'espace de 45 minutes et on effectue la teinture à cette température pendant 60 minutes. On refroidit le filé, on le rince et on le sèche. On obtient une teinture jaune unie, la partie en polyester

étant substantiellement plus teinte que la partie en laine.

A la place des compositions véhiculeurs U15, U16, U20, U21 et U23, on peut utiliser dans les exemples 1, 2, 6, 7 et 8 ci-dessus l'une des autres compositions véhiculeurs U1 à U27. Dans l'exemple 3, on peut également utiliser les compositions U1-U5, U8-U12, U14-U19, U21, U22 et U24-U27 à la place de la composition U17.

Dans les exemples ci-dessus, les compositions véhiculeurs (U) peuvent être ajoutées directement aux bains ou peuvent être diluées au préalable en solutions mères aqueuses préparées par exemple en diluant à la température ambiante 10 parties de chacune des compositions U1-U27 avec 90 parties d'eau déminéralisée.



## REVENDICATIONS

1. Un mélange de N-alkylphtalimides (P), caractérisé en ce qu'il est constitué  
(a) de N-(n-propyl)-phtalimide,  
(b) de N-(sec.-alkyl en C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>)-phtalimide et  
(c) de N-(n-alkyl en C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>)-phtalimide,  
le rapport pondéral (a)/(P) étant compris entre 3/100 et 14/100.
2. Un mélange (P) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport pondéral (a)/(P) est compris entre 5/100 et 12/100.
3. Un mélange (P) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport pondéral (b)/(c) est compris entre 1/10 et 4/1.
4. Un mélange (P) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le rapport pondéral (b)/(P) est compris entre 8/100 et 70/100.
5. Un mélange (P) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le rapport pondéral (c)/(P) est compris entre 55/100 et 80/100 et le rapport pondéral (b)/(P) est compris entre 17/100 et 42/100.
6. Une composition (U), caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange de phtalimides (P) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, exempt d'autres phtalimides, et un système émulsifiant (E).
7. Une composition (U) selon la revendication 6, caractérisée en ce que le système émulsifiant (E) comprend au moins un émulsifiant (e).
8. Une composition (U) selon la revendication 7, caractérisée en ce que (e) signifie (e<sub>1</sub>) au moins un émulsifiant anionique éventuellement en mélange avec (e<sub>2</sub>) au moins un émulsifiant non ionique.
9. Une composition (U) selon la revendication 8, caractérisée en ce que e<sub>1</sub>) signifie

- (e<sub>11</sub>) un éther polyalkylèneglycolique au moins partiellement carboxyméthylé, phosphaté ou sulfaté d'un composé hydrocarboné mono- ou polyhydroxylé contenant en moyenne au moins 10 atomes de carbone par groupe hydroxy du composé hydrocarboné mono-ou polyhydroxylé,
- (e<sub>12</sub>) un dérivé sulfaté, phosphaté ou carboxyméthylé d'un ester du sorbitane ou du glycérol et d'un acide gras, où le radical gras contient de 12 à 24 atomes de carbone, ou un éther polyalkylèneglycolique de ce composé, ou
- (e<sub>13</sub>) un acide sulfonique d'un hydrocarbure en C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, les groupes carboxy, phosphate ou sulfo étant éventuellement sous forme d'un sel,
- ou un mélange de tels tensio-actifs,
- et (e<sub>2</sub>) signifie
- (e<sub>21</sub>) un éther polyalkylèneglycolique d'un composé hydrocarboné mono- ou polyhydroxylé contenant en moyenne au moins 10 atomes de carbone par groupe hydroxy du composé hydrocarboné mono- ou polyhydroxylé ou
- (e<sub>22</sub>) un ester du sorbitane ou du glycérol et d'un acide gras, où le radical gras contient de 12 à 24 atomes de carbone, ou un éther polyalkylèneglycolique de ce composé,
- ou un mélange de tels tensio-actifs.

10. Une composition (U) selon la revendication 8 ou 9, caractérisée en ce que (e) signifie un produit d'addition, au moins partiellement sulfaté, de 4 à 20 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 val du produit de condensation oligomère contenant des ponts méthylène d'un alkylphénol et du formaldéhyde, éventuellement en mélange avec un produit de départ non sulfaté.

11. Une composition, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange de phtalimides (P) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, exempt

d'autres phthalimides, et (h) au moins un auxiliaire d'émulsion lipophile, non ionique.

12. Une composition (U) selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, caractérisée en ce qu'elle comprend (P), (e) et (h).

13. Une composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que (h) est un ester alkylique en  $C_1-C_4$  soluble dans l'huile d'un acide gras ayant de 12 à 24 atomes de carbone dans le radical d'acide gras, ou un mélange de tels esters.

14. Une composition (U) selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que le rapport pondéral (e)/(h) est compris entre 95/5 et 40/60.

15. Une composition (U) selon l'une quelconque des revendications 6 à 14, caractérisée en ce que (E) comprend (e) et éventuellement (h).

16. Une composition (U) selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, caractérisée en ce que le rapport pondéral (E)/[(P) + (E)] est compris entre 5/100 et 20/100.

17. Une composition (U) selon l'une quelconque des revendications 7 à 16, caractérisée en ce que le rapport pondéral (e)/[(P) + (E)] est compris entre 6/100 et 12/100.

18. Une composition (U) selon l'une quelconque des revendications 6 à 17, caractérisée en ce qu'elle est constituée essentiellement de (E) et (P) et éventuellement une base additionnelle.

19. Une composition de véhicules, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange de phthalimides (P) tel que spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 5, comme substance active de véhiculeur, et au moins un autre véhiculeur (Q), ladite composition étant exempte de phthalimides autres que ceux spécifiés à la revendication 1.

20. Une composition de véhicules selon la

revendication 19, caractérisée en ce qu'elle contient également (e) et/ou (h) tels que définis aux revendications 7 à 11.

21. L'utilisation des mélanges de phtalimides (P) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comme auxiliaires pour le traitement des substrats fibreux avec des substances qui se présentent sous forme de dispersions aqueuses.

22. L'utilisation selon la revendication 21 des mélanges de phtalimides (P) comme véhiculeurs.

23. L'utilisation selon la revendication 22 ou 23, pour la teinture ou l'azurage optique des substrats fibreux avec des colorants de dispersion ou des azurants optiques de dispersion.

24. L'utilisation selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisée en ce que le mélange de phtalimides (P) est mis en jeu sous forme d'une composition (U) telle que définie à l'une quelconque des revendications 6 à 18.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BE 9100785  
BO 3059

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                     |                                                    |                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                                  | Revendication<br>concernée                         | CLASSEMENT DE LA<br>DEMANDE (Int. Cl.5)       |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | FR-A-2 241 654 (BAYER)<br>* page 1, ligne 1 - ligne 25 *<br>* page 3, ligne 38 - page 4, ligne 6 *<br>* exemple 3 * | 1-5                                                | D06P1/649                                     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | ---                                                                                                                 | 6-24                                               |                                               |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | FR-A-2 250 848 (CASSELLA AG)<br>* page 2, ligne 18 - page 3, ligne 23 *<br>* page 10 *                              | 1-5                                                |                                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | ---                                                                                                                 | 6-24                                               |                                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | FR-A-2 439 224 (CIBA)<br>* le document en entier *                                                                  | 6-24                                               |                                               |
| D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | & US-A-4 252 534                                                                                                    |                                                    |                                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | ---                                                                                                                 | 6-24                                               |                                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | FR-A-2 173 311 (HOECHST)<br>* le document en entier *                                                               | 6-24                                               |                                               |
| D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | & US-A-3 874 891                                                                                                    |                                                    |                                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | ---                                                                                                                 | 6-24                                               |                                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | GB-A-2 112 817 (SANDOZ)<br>* le document en entier *                                                                | 6-24                                               | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl.5) |
| D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | & US-A-4 464 180                                                                                                    |                                                    |                                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | ---                                                                                                                 | 6-24                                               | D06P                                          |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | GB-A-2 113 257 (SANDOZ)<br>* le document en entier *                                                                | 6-24                                               |                                               |
| D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | & US-A-4 516 979                                                                                                    |                                                    |                                               |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | -----                                                                                                               |                                                    |                                               |
| LA HAYE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                     | Date d'achèvement de la recherche<br>13 AVRIL 1992 | Examineur<br>DELZANT J-F.                     |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la<br>date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                                                                     |                                                    |                                               |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9100785  
BO 3059

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 13/04/92

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) |          | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|----------|------------------------|
| FR-A-2241654                                    | 21-03-75               | DE-A-                                   | 2342293  | 24-04-75               |
|                                                 |                        | GB-A-                                   | 1435247  | 12-05-76               |
| FR-A-2250848                                    | 06-06-75               | DE-A-                                   | 2356548  | 26-06-75               |
|                                                 |                        | BE-A-                                   | 822140   | 13-05-75               |
|                                                 |                        | CH-A-                                   | 1510974  | 27-02-76               |
|                                                 |                        | JP-A-                                   | 50077677 | 25-06-75               |
|                                                 |                        | NL-A-                                   | 7414009  | 15-05-75               |
|                                                 |                        | SE-A-                                   | 7413462  | 14-05-75               |
|                                                 |                        | US-A-                                   | 3993437  | 23-11-76               |
| FR-A-2439224                                    | 16-05-80               | CH-A-                                   | 639160   | 31-10-83               |
|                                                 |                        | CH-A-                                   | 637432   | 29-07-83               |
|                                                 |                        | AU-B-                                   | 529438   | 09-06-83               |
|                                                 |                        | DE-A, C                                 | 2941763  | 30-04-80               |
|                                                 |                        | GB-A, B                                 | 2036092  | 25-06-80               |
|                                                 |                        | US-A-                                   | 4252534  | 24-02-81               |
|                                                 |                        | BE-A-                                   | 879484   | 18-04-80               |
|                                                 |                        | JP-C-                                   | 1415084  | 10-12-87               |
|                                                 |                        | JP-A-                                   | 55057080 | 26-04-80               |
|                                                 |                        | JP-B-                                   | 62020308 | 06-05-87               |
| US-A-4252534                                    | 24-02-81               | CH-A-                                   | 639160   | 31-10-83               |
|                                                 |                        | CH-A-                                   | 637432   | 29-07-83               |
|                                                 |                        | AU-B-                                   | 529438   | 09-06-83               |
|                                                 |                        | DE-A, C                                 | 2941763  | 30-04-80               |
|                                                 |                        | FR-A, B                                 | 2439224  | 16-05-80               |
|                                                 |                        | GB-A, B                                 | 2036092  | 25-06-80               |
|                                                 |                        | BE-A-                                   | 879484   | 18-04-80               |
|                                                 |                        | JP-C-                                   | 1415084  | 10-12-87               |
|                                                 |                        | JP-A-                                   | 55057080 | 26-04-80               |
|                                                 |                        | JP-B-                                   | 62020308 | 06-05-87               |
| FR-A-2173311                                    | 05-10-73               | CH-A-                                   | 598338   | 28-04-78               |
|                                                 |                        | BE-A-                                   | 795961   | 27-08-73               |
|                                                 |                        | CA-A-                                   | 994062   | 03-08-76               |
|                                                 |                        | DE-A, B                                 | 2306104  | 06-09-73               |
|                                                 |                        | GB-A-                                   | 1425391  | 18-02-76               |
|                                                 |                        | JP-A-                                   | 48099227 | 15-12-73               |
|                                                 |                        | NL-A-                                   | 7302331  | 28-08-73               |

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BE 9100785  
BO 3059

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

13/04/92

Page 2

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| FR-A-2173311                                    |                        | US-A- 3874891                           | 01-04-75               |
| US-A-3874891                                    | 01-04-75               | CH-A- 598338                            | 28-04-78               |
|                                                 |                        | BE-A- 795961                            | 27-08-73               |
|                                                 |                        | CA-A- 994062                            | 03-08-76               |
|                                                 |                        | DE-A, B 2306104                         | 06-09-73               |
|                                                 |                        | FR-A, B 2173311                         | 05-10-73               |
|                                                 |                        | GB-A- 1425391                           | 18-02-76               |
|                                                 |                        | JP-A- 48099227                          | 15-12-73               |
|                                                 |                        | NL-A- 7302331                           | 28-08-73               |
| GB-A-2112817                                    | 27-07-83               | CH-A- 651603                            | 30-09-85               |
|                                                 |                        | DE-A, C 3246383                         | 07-07-83               |
|                                                 |                        | FR-A, B 2522699                         | 09-09-83               |
|                                                 |                        | JP-A- 58113252                          | 06-07-83               |
|                                                 |                        | US-A- 4516979                           | 14-05-85               |
|                                                 |                        | CH-A- 653068                            | 13-12-85               |
|                                                 |                        | DE-A, C 3247400                         | 14-07-83               |
|                                                 |                        | FR-A, B 2519356                         | 08-07-83               |
|                                                 |                        | GB-A, B 2113257                         | 03-08-83               |
|                                                 |                        | JP-A- 58156086                          | 16-09-83               |
|                                                 |                        | US-A- 4464180                           | 07-08-84               |
| US-A-4464180                                    | 07-08-84               | CH-A- 651603                            | 30-09-85               |
|                                                 |                        | CH-A- 653068                            | 13-12-85               |
|                                                 |                        | DE-A, C 3247400                         | 14-07-83               |
|                                                 |                        | FR-A, B 2519356                         | 08-07-83               |
|                                                 |                        | FR-A, B 2522699                         | 09-09-83               |
|                                                 |                        | GB-A, B 2112817                         | 27-07-83               |
|                                                 |                        | GB-A, B 2113257                         | 03-08-83               |
|                                                 |                        | JP-A- 58156086                          | 16-09-83               |
|                                                 |                        | US-A- 4516979                           | 14-05-85               |
| GB-A-2113257                                    | 03-08-83               | CH-A- 651603                            | 30-09-85               |
|                                                 |                        | CH-A- 653068                            | 13-12-85               |
|                                                 |                        | DE-A, C 3247400                         | 14-07-83               |
|                                                 |                        | FR-A, B 2519356                         | 08-07-83               |
|                                                 |                        | FR-A, B 2522699                         | 09-09-83               |
|                                                 |                        | GB-A, B 2112817                         | 27-07-83               |
|                                                 |                        | JP-A- 58156086                          | 16-09-83               |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9100785  
BO 3059

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 13/04/92

Page 3

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| GB-A-2113257                                    |                        | US-A- 4516979                           | 14-05-85               |
|                                                 |                        | US-A- 4464180                           | 07-08-84               |
| -----                                           |                        |                                         |                        |
| US-A-4516979                                    | 14-05-85               | CH-A- 651603                            | 30-09-85               |
|                                                 |                        | DE-A, C 3246383                         | 07-07-83               |
|                                                 |                        | FR-A, B 2522699                         | 09-09-83               |
|                                                 |                        | GB-A, B 2112817                         | 27-07-83               |
|                                                 |                        | JP-A- 58113252                          | 06-07-83               |
|                                                 |                        | CH-A- 653068                            | 13-12-85               |
|                                                 |                        | DE-A, C 3247400                         | 14-07-83               |
|                                                 |                        | FR-A, B 2519356                         | 08-07-83               |
|                                                 |                        | GB-A, B 2113257                         | 03-08-83               |
|                                                 |                        | JP-A- 58156086                          | 16-09-83               |
|                                                 |                        | US-A- 4464180                           | 07-08-84               |
| -----                                           |                        |                                         |                        |