

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001682A3

NUMERO DE DEPOT : 8800843

Classif. Internat.: D06P

Date de délivrance : 06 Février 1990

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 18 Juillet 1988 à 11h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

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

représenté(e)(s) par : WYMAN Gérard, SANDOZ A.G., Patents and Trademarks
Disision - CH-4002 Basle Switzerland.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE TEINTURE DES POLYAMIDES NATURELS ET SYNTHETIQUES.

Priorité(s) 22.07.87 DE DEA 3724202 14.01.88 DE DEA 3800783

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 06 Février 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

1

Procédé de teinture des polyamides naturels et synthétiques

La présente invention a pour objet un procédé de teinture permettant d'obtenir sur les matières fibreuses de polyamides des effets multicolores qui sont résistants à l'ébullition.

L'invention concerne en particulier un procédé de teinture des matières constituées de fibres de polyamides naturels et/ou synthétiques, procédé selon lequel

a) on applique localement sur la matière au moins un colorant réactif ayant une valeur K' de 8 ou inférieure à 8, ensemble avec un agent de réserve réactif incolore ayant une valeur K' supérieure à 8, et éventuellement on fixe le colorant et l'agent de réserve, et

b) on applique un autre colorant sur l'ensemble de la matière, cet autre colorant étant fixé sur le reste de la matière.

La valeur K' représente l'aptitude à la combinaison d'un colorant anionique, établie expérimentalement à pH 6 en présence d'un composé anionique; cette valeur est utilisée habituellement pour indiquer l'aptitude à la combinaison de colorants anioniques (voir le brevet britannique 1 489 456; la demande de brevet britannique 2 102 454; et H.G. Otten, Bayer Farbenrevue 21, 32 (1972); et W. Beckmann, F. Hoffman et H.G. Otten, Melliand Textilber. 6, pages 641-646 [1973]). La valeur K' est une caractéristique spécifique du colorant et fournit une indication pratique du comportement tinctorial d'un colorant anionique en fonction de son aptitude à la combinaison.

La valeur K' des colorants anioniques peut être déterminée selon la méthode suivante par référence à un colorant anionique standard dont la valeur K' est connue:

On introduit un filé de nylon (Du Pont, type

846) dans un bain de teinture à 40° et à pH 6 (le rapport du bain est de 1:40) contenant de l'eau déminéralisée, un colorant anionique standard et le colorant à essayer en une quantité correspondant pour chaque colorant respectivement à la quantité suffisante pour obtenir une teinture d'intensité standard de 1/3 (I.S.), 2 g/litre de dihydrogéné-phosphate de sodium, 0,3 g/litre d'hydrogénophosphate disodique et 2% en poids, par rapport au poids du substrat, d'une amino-proylène-amine grasse du suif éthoxylée avec une moyenne de 100 à 120 moles d'oxyde d'éthylène.

On chauffe ensuite le bain de teinture de 40 à 100°C à une vitesse de 1°C/minute. On détermine par spectrophotométrie la concentration de colorant dans le bain de teinture toutes les 5 minutes (ou toutes les 2,5 minutes quand le colorant monte rapidement) et on la calcule avec un ordinateur. La valeur K' du colorant à examiner est déterminée selon la méthode décrite par E. Atherton, D.A. Downey et R.H. Peters dans J.S.D.C., 74, 242 (1958).

Les polyamides naturels et synthétiques peuvent être choisis parmi la laine, la soie, divers types de nylon du commerce et les polyamides dits "à affinité modifiée". La matière fibreuse peut être présente à divers stades d'élaboration, par exemple sous forme de non-tissés, de filés, de bourre, de rubans peignés, de tissus, de tricots, de feutres, de peluche ou de tapis.

L'étape a) du procédé de l'invention est un procédé de teinture qui peut être effectué selon une méthode en continu ou discontinu. Les méthodes en continu comprennent, l'imprégnation, par exemple le foulardage, la pulvérisation, l'arrosage ou l'impression. Lorsque la matière est sous forme de fibres individuelles, celles-ci peuvent être teintées et les

fibres traitées sont tissées avec des fibres non traitées avant l'étape d'application b). Suivant la méthode choisie, l'agent de réserve et le colorant réactif peuvent être appliqués sur la matière fibreuse en bain long ou court, sous forme d'une mousse ou d'une pâte d'impression.

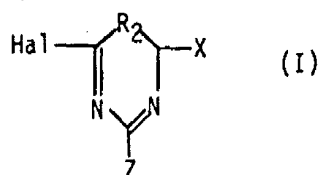
Lorsque la matière se présente sous forme de filés ou de bourre, l'étape a) du procédé de l'invention est effectuée de préférence par épuisement. Après la teinture des filés ou de la bourre avec le colorant réactif et l'agent de réserve, ils sont ensuite tissés, avant la sur-teinture, avec des fibres n'ayant pas été traitées selon l'étape a). Les filés teints peuvent par exemple être mélangés avec des filés non traités par retordage et être ensuite soumis à une sur-teinture sous forme de filés, ou être tuftés, tissés ou tricotés et finalement être soumis à une sur-teinture sous forme de pièces prêtes à l'emploi. La bourre, après mélange avec une matière non traitée, peut être filée retordée ou être tuftée, tissée ou tricotée et ensuite être soumise à une sur-teinture sous forme de pièces prêtes à l'emploi.

La fixation du colorant réactif et de l'agent de réserve est effectuée de préférence à une température élevée. La fixation est effectuée de préférence sous une atmosphère humide, par exemple sous vapeur saturée pendant 2 à 10 minutes.

Dans l'étape a) du procédé, le colorant réactif et l'agent de réserve sont appliqués de préférence localement sur les matières fibreuses tissées, tuftées ou tricotées, par imprégnation ou impression.

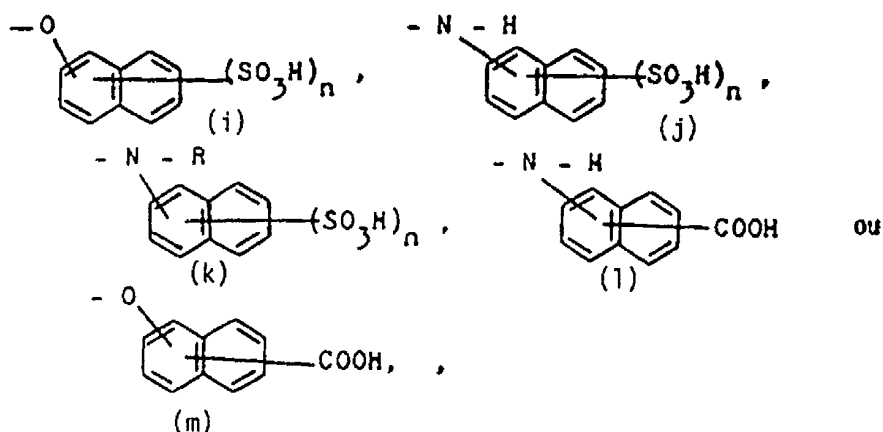
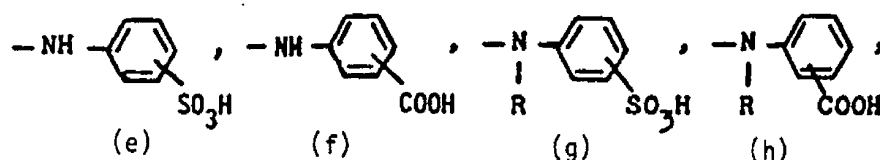
Les agents de réserve réactifs incolores, appropriés pour le procédé de teinture de l'invention, sont choisis de préférence parmi les composés hétérocycliques contenant 1 ou 2 atomes d'halogène réactifs

Les composés hétérocycliques préférés comprennent les composés de formule I



$>R_2$ signifie =N- ou $=C \begin{array}{l} \diagup Y \\ \diagdown \end{array}$

$\text{—O—C}_6\text{H}_5$ (a), $\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{H}$ (b), $\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$ (c), $\text{—N(R)—C}_6\text{H}_5$ (d)



Z signifie Hal ou Z_1 ,

Y signifie l'hydrogène, F ou Cl,

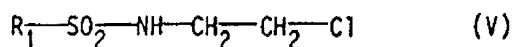
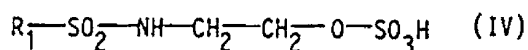
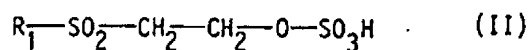
Z_1 signifie un groupe amino éventuellement substitué par 1 ou 2 groupes alkyle en C_1-C_4 , ou un groupe alcoxy en C_1-C_6 ,

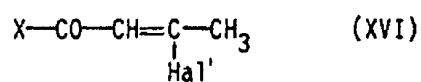
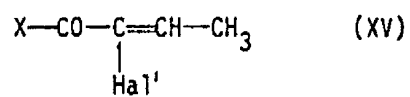
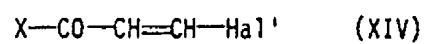
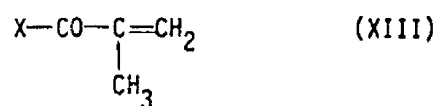
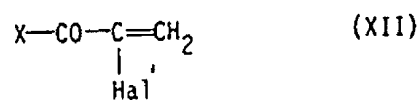
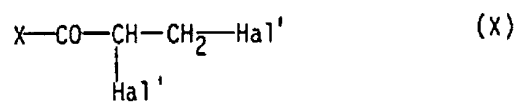
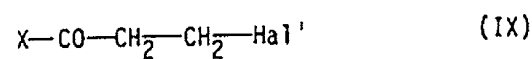
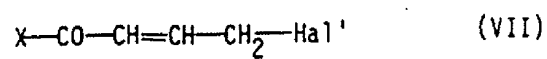
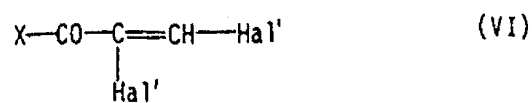
n signifie 0, 1, 2 ou 3 et

R signifie un groupe alkyle en C_1-C_4 ,

de préférence les groupes $-SO_3H$ et $-COOH$ des groupes de formule a) à m) ne sont pas fixés sur le noyau aromatique en position ortho du pont oxygène ou imino, et les noyaux aromatiques peuvent porter de 1 à 3 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes nitro, cyano et alkyle en C_1-C_4 . Bien que les groupes carboxy et sulfo soient sous forme d'acide libre, ils peuvent également se présenter sous forme d'un sel.

Les composés aliphatiques préférés comme agents de réserve comprennent les composés répondant à l'une quelconque des formules II à XVI suivantes

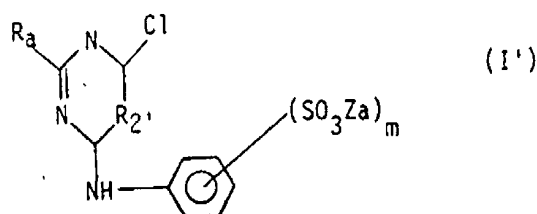




dans lesquelles R_1 signifie un groupe phényle portant éventuellement de 1 à 3 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 (de préférence Cl et CH_3); et Hal' signifie Cl ou Br et X est tel que défini plus haut.

L'agent de réserve contient de préférence au moins un groupe carboxy ou sulfo.

Les agents de réserve réactifs incolores particulièrement préférés sont ceux répondant à la formule I'



dans laquelle

R_2' signifie un groupe de formule $-N=$ ou $=C-Cl$,

R_a signifie un atome de chlore ou un groupe alcoxy en C_1-C_6 ,

Z_a signifie un métal alcalin ou $-NH_4^+$ et

m signifie 1 ou 2.

Dans le procédé de l'invention, les agents de réserve réactifs peuvent être utilisés en des quantités variées, en fonction de leurs conditions d'application ou de l'effet de couleur désiré. Dans un procédé par épuisement, on utilise de 0,5 à 3% d'agent de réserve réactif, calculé en fonction du poids des matières à l'état sec. Dans un procédé d'imprégnation ou d'impression, le bain ou la pâte peuvent contenir jusqu'à environ 30 g/kg d'agent de réserve réactif (100% de matière active), plus préférentiellement de 1 à 20 g/kg, spécialement de 2 à 15 g/kg (par rapport au bain ou à la pâte).

Les colorants réactifs appropriés qui sont

utilisés avec l'agent de réserve réactif comprennent tous les colorants réactifs qui contiennent au moins un groupe réactif et ont une affinité pour les polyamides à une valeur K' de 8 ou inférieure à 8. De tels colorants sont décrits dans le Colour Index et peuvent être choisis parmi ceux de la série des azoïques (mono-azoïques, polyazoïques et azoïques métalliques), de l'antraquinone, du formazan, de la triphényldioxazine, des dérivés nitrés et de la phtalocyanine.

En plus du colorant réactif et de l'agent de réserve réactif, le bain de teinture ou la pâte d'impression utilisés dans l'étape a) du procédé de l'invention peuvent contenir d'autres auxiliaires de teinture, par exemple un agent d'unisson, un agent hydrotrope, par exemple l'urée, un agent de dispersion ou un épaississant. Le bain de teinture ou la pâte d'impression a un pH compris avantageusement entre 6 et 7. Pour l'imprégnation ou l'impression, on applique de préférence le bain de teinture ou la pâte d'impression à la température ambiante. Dans le procédé par épuisement, la teinture est effectuée de préférence à une température comprise entre la température ambiante et 98°C, avantageusement avec un rapport du bain compris entre 1:10 et 1:40, le pH du bain de teinture étant ajusté à un pH compris entre 4 et 5,5 à la fin de l'étape de teinture afin de permettre un épuisement complet du bain. Cette baisse du pH peut être effectuée par addition d'un acide ou d'un agent générateur d'acide ou par l'utilisation d'un sel tel que le sulfate d'ammonium afin de libérer de l'acide.

L'étape b) du procédé de l'invention peut être effectuée en continu ou en discontinu. La matière fibreuse teinte peut par exemple être sur-teinte selon un procédé par épuisement à une température comprise entre 40 et 98°C, avantageusement à un rapport du bain

compris entre 1:10 et 1:40. On ajuste de préférence avant le pH du bain de teinture à une valeur neutre/légèrement alcaline et on réduit ensuite le pH pour qu'il soit légèrement acide à la fin de la teinture. Ceci peut être effectué par addition d'un acide approprié ou par l'utilisation d'un agent générateur d'acide, par exemple comme décrit dans la demande de brevet allemand 3 417 780.

L'étape b) du procédé peut également être effectuée en continu, par exemple selon le procédé pad-steam (foulardage-vaporisation), pad-roll (foulardage-enroulement) ou pad-batch (foulardage-stockage). La matière fibreuse est imprégnée avec le bain de teinture, de préférence par foulardage ou par arrosage, et le colorant est ensuite fixé. Le rapport du bain est compris de préférence entre 1:0,7 et 1:10. La fixation est effectuée de préférence à une température comprise entre la température ambiante et 100°C, la durée de la fixation dépendant des conditions de températures choisies.

Les colorants appropriés pour une utilisation dans l'étape b) du procédé de l'invention sont les colorants acides, les colorants à complexe métallifère et les colorants de dispersion. Lorsque la matière fibreuse contient un polyamide à affinité modifiée ou un polyamide synthétique modifié par des groupements basiques, on peut également utiliser des colorants basiques, éventuellement ensemble avec des colorants de dispersion. On utilise de préférence dans l'étape b) du procédé de l'invention des colorants acides et/ou des colorants à complexe métallifère 1:2 ayant au moins 1 groupe sulfo, de préférence 2 groupes sulfo. Les colorants de dispersion ne sont utilisés que lorsque des effets spéciaux doivent être obtenus en association avec des colorants acides ou des colorants

à complexe métallifère, attendu qu'ils peuvent également teindre les fibres traitées.

En plus des colorants, le bain de teinture ou la pâte d'impression utilisés dans l'étape b) du procédé de l'invention peuvent également contenir d'autres auxiliaires de teinture, par exemple un agent d'unisson, un agent de dispersion, un épaississant ou un véhiculeur.

Après l'étape b), on sèche la matière fibreuse et éventuellement on la rince.

Les teintures et les impressions obtenues selon l'invention, sont brillantes, solides au lavage et à la lumière, et ont en outre une bonne résistance à l'ébullition. Ces propriétés confèrent une très bonne reproductibilité des effets et une grande souplesse dans le choix de la méthode à utiliser pour l'étape b). En outre, en fonction des conditions choisies, on peut produire une grande variété d'effets de couleur, particulièrement plaisants à l'oeil.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties s'entendent en poids ou en volume et les pourcentages en poids. Les températures sont indiquées en degrés Celsius, sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

On imprime un tissu de polyamide 66 avec 3 pâtes (le pH de chacune d'entre elles étant de 6)

contenant, pour 1000 parties:

- 30 parties d'un agent de réserve du commerce à base d'une phényltriazine sulfonée selon l'exemple 1 de la demande de brevet allemand 2828030,
 - 15 parties d'un épaississant à base d'éther de farine de caroube,
 - 100 parties d'urée,
 - 5 parties d'un agent d'unission amphotère du commerce,
 - 3 parties du colorant C.I. Reactive Yellow 69 pour la pâte 1,
 - 5 parties du colorant C.I. Reactive Red 100 pour la pâte 2 et,
 - 3,7 parties du colorant C.I. Reactive Blue 209 pour la pâte 3,
- le reste étant de l'eau.

Le tissu imprimé est ensuite traité à la vapeur pendant 5 minutes à 120° et sur-teint dans une cuve pendant 60 minutes à 98° dans un bain aqueux contenant

- 0,155% du colorant Acid Orange 127,
 - 0,025% du colorant Acid Red 299,
 - 0,155% du colorant Acid Blue 113, et
 - 2% d'un agent d'unisson cationique du commerce à base d'une amine grasse polyéthoxylée,
- le rapport du bain étant de 1:20.

Tous les pourcentages indiqués s'entendent par rapport au poids de la matière à l'état sec. Le bain de teinture contient également un générateur d'acide du commerce (voir l'exemple 1 de la demande de brevet allemand 3 417 780), afin que la valeur du pH soit de 8 au début de la teinture et de 5 à la fin.

Le tissu obtenu est ensuite séché. On obtient sur un fond gris des impressions bleu, rouge et jaune brillant résistantes à l'ébullition.

EXEMPLE 2

On teint un filé de polyamide selon le procédé par épuisement dans un bain aqueux contenant

- 0,5% du colorant C.I. Reactive Yellow 69,
- 0,3% du colorant C.I. Reactive Blue 209,
- 3% de l'agent de réserve de l'exemple 1, et
- 2% d'un agent d'unisson cationique du commerce à base d'une amine grasse polyéthoxylée.

On règle le pH du bain à 6-7 par addition de phosphate mono/disodique. Le rapport du bain est de 1:20. Après 30 minutes de teinture à 96°, on ajuste le pH du bain de teinture à 4-5 par addition d'un agent générateur d'acide tel que décrit à l'exemple 1, et on continue la teinture pendant encore 30 minutes à 96°. Avec le filé ainsi teint et un filé en polyamide 6 non traité, on prépare un fil retors et on le sur-teint avec les colorant acides décrit à l'exemple 1. On obtient un filé réservé en vert brillant, mélangé à un filé gris.

EXEMPLE 3

En procédant comme décrit à l'exemple 1, on imprime un tissu en polyamide 6, on le traite par de la vapeur saturée pendant 5 minutes à 102° et on le foularde dans un deuxième bain qui contient, pour 1000 parties,

- 0,31 partie du colorant C.I. Acid Orange 127,
- 0,05 partie du colorant Acid Red 299,
- 0,31 partie du colorant Acid Blue 113,
- 2 parties de l'agent d'unisson cationique du commerce décrit à l'exemple 2,
- 3 parties d'un agent mouillant du commerce à base d'alkylphénol éthoxylé, et
- 4 parties de l'épaississant du commerce décrit à l'exemple 1,

le reste étant constitué par de l'eau.

Le pH du bain est de 6. Le taux d'absorption du bain est de 500%. On traite ensuite le tissu par de la vapeur saturée pendant 5 minutes. On obtient sur fond gris, une impression jaune, rouge et bleu clair.

EXEMPLE 4

On imprime un tissu de polyamide 6.6 avec une pâte contenant, pour 1000 parties,

60 parties d'un agent de réserve du commerce (20% de matières actives) à base d'une phényltriazine sulfonée comme décrit à l'exemple 1 de la demande de brevet allemand 2 828 030,
15,00 parties de l'épaississant de l'exemple 1,
100,00 parties d'urée,
5,00 parties d'un agent d'unisson amphotère du commerce,
50,00 parties de NaCl,
10,00 parties de trichloroacétate de sodium,
5,00 parties d'acide sulfurique à 10%,
2,4 parties du colorant C.I. Reactive Yellow 69, et
3,2 parties du colorant C.I. Reactive Red 100,
le reste étant constitué par de l'eau.

On traite le tissu à la vapeur à 102° pendant 15 minutes et on le sur-teint ensuite pendant 60 minutes à 98° dans un bain contenant
0,08% du colorant C.I. Acid Orange 127,
0,20% du colorant C.I. Acid Blue 113, et
2,0% d'un agent d'unisson cationique du commerce à base d'une amine grasse polyéthoxylée,
le rapport du bain étant de 1:15.

Les pourcentages sont indiqués par rapport au poids de la matière à teindre à l'état sec. Le bain de teinture contient une quantité suffisante d'un agent générateur d'acide du commerce afin que le pH soit de 8 au début de la teinture et de 5 à la fin.

On sèche ensuite le tissu résultant. On

obtient une impression rouge brillant sur fond bleu, résistante à l'ébullition.

EXEMPLE 5

On imprime un tissu de polyamide 6 avec une pâte contenant, pour 1000 parties,

- 90 parties de l'agent de réserve de l'exemple 1,
- 100 parties d'urée,
- 5 parties d'un agent d'unisson amphotère du commerce,
- 50 parties de NaCl,
- 14 parties de trichloroacétate de sodium,
- 0,24 partie du colorant C.I. Reactive Yellow 69,
- 0,14 partie du colorant C.I. Reactive Red 100, et
- 0,18 partie du colorant C.I. Reactive Blue 209.

Le tissu imprimé est ensuite traité à la vapeur pendant 15 minutes à 102° et sur-teint dans un bain contenant, pour 1000 parties,

- 0,31 partie du colorant C.I. Acid Orange 127,
- 0,05 partie du colorant C.I. Acid Red 299,
- 0,31 partie du colorant C.I. Acid Blue 113,
- 2,00 parties d'un agent d'unisson cationique du commerce à base d'une amine grasse polyéthoxylée,
- 3,00 parties d'un agent mouillant du commerce à base d'un alkylphénol éthoxylé, et
- 4,00 parties de l'épaississant de l'exemple 1.

Le pH du bain est de 6 et le taux d'absorption est de 500%. On traite ensuite le tissu à la vapeur pendant 5 minutes.

On obtient une impression beige sur fond

gris.

EXEMPLE 6

On procède comme décrit à l'exemple 4 en utilisant en plus pour la sur-teinture 0,1% du colorant C.I. Basic Blue 120. On obtient une impression violette sur fond bleu.

REVENDECATIONS

1. Un procédé de teinture des matières constituées de fibres de polyamides naturels et/ou synthétiques, caractérisé en ce que

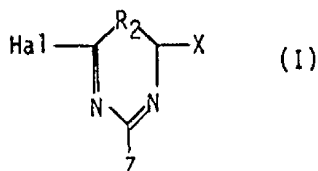
a) on applique localement sur la matière au moins un colorant réactif ayant une valeur K' de 8 ou inférieure à 8, ensemble avec un agent de réserve réactif incolore ayant une valeur K' supérieure à 8, et éventuellement on fixe le colorant et l'agent de réserve, et

b) on applique un autre colorant sur l'ensemble de la matière, cet autre colorant étant fixé sur le reste de la matière.

2. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de réserve réactif incolore est choisi parmi les composés hétérocycliques contenant 1 ou 2 atomes d'halogène réactifs et les composés aliphatiques contenant un groupe sulfonyle et ayant au moins une double liaison ou un groupe halogénure.

3. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent de réserve réactif incolore contient au moins un groupe carboxy ou un groupe sulfo.

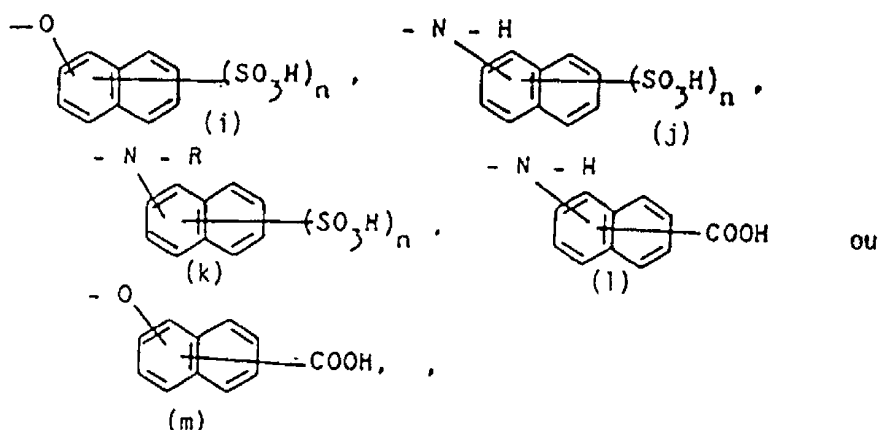
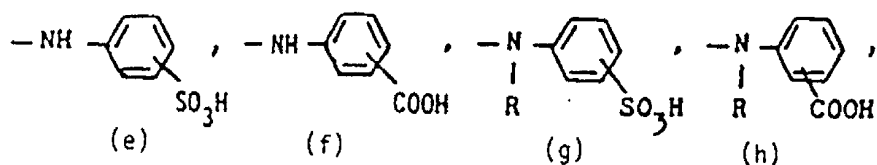
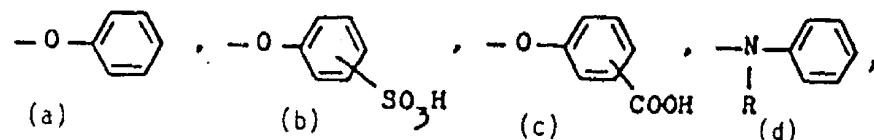
4. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent de réserve réactif incolore est choisi parmi les composés de formule I



dans laquelle Hal signifie F, Cl ou Br,

> R₂ signifie $\begin{array}{c} \diagup \\ =C \\ \diagdown \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \diagup \\ =N \\ \diagdown \end{array}$

X signifie un groupe répondant à l'une des formules a) à m) suivantes



Z signifie Hal ou Z₁ ,

Y signifie l'hydrogène, F ou Cl ,

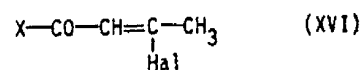
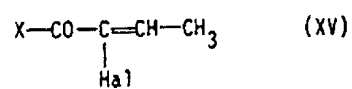
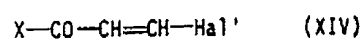
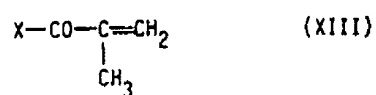
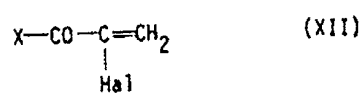
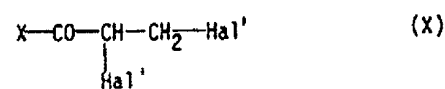
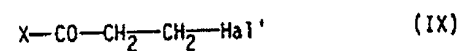
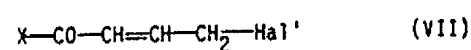
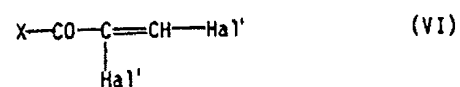
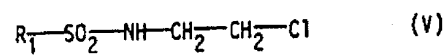
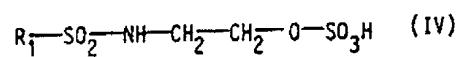
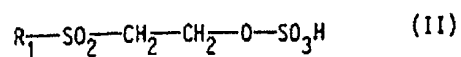
Z₁ signifie un groupe amino éventuellement substitué par 1 ou 2 groupes alkyle en C₁-C₄ , ou un groupe alcoxy en C₁-C₆ ,

n signifie 0, 1, 2 ou 3 et

R signifie un groupe alkyle en C₁-C₄ ,

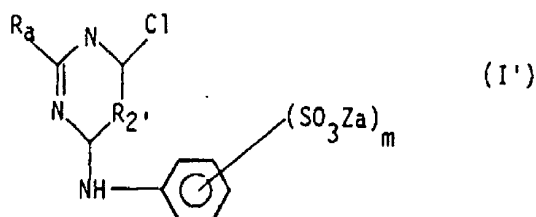
les noyaux aromatiques pouvant porter de 1 à 3 substituants choisis parmi les atomes d'halogène et les groupes nitro, cyano et alkyle en C₁-C₄ ,

et les composés des formules II à XVI



dans lesquelles R_1 signifie un groupe phényle portant éventuellement de 1 à 3 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 et Hal' signifie Cl ou Br et X est tel que défini ci-dessus.

5. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de réserve est un composé répondant à la formule I'



dans laquelle.

R_2' signifie un groupe de formule $-N=$ ou $=\overset{|}{C}-Cl$,

R_a signifie un atome de chlore ou un groupe alcoxy en C_1-C_6 ,

Z_a signifie un métal alcalin ou $-NH_4^+$ et

m signifie 1 ou 2.

6. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les colorants réactifs de l'étape a) sont choisis parmi ceux de la série des azoïques, de l'anthraquinone, du formazan, de la triphényldioxazine, des dérivés nitrés et de la phtalocyanine.

7. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape a) est un procédé d'impression ou d'imprégnation.

8. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les colorants utilisés dans l'étape b) sont choisis parmi les colorants acides, les colorants à complexe métallifère, les colorants de dispersion et les colorants basiques.

9. Un procédé selon l'une quelconque des

revendications 1 à 8, caractérisé en ce que dans l'étape b) le procédé est un procédé de teinture par épuisement.

10. Un procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le bain de teinture de l'étape b) contient en plus un ou plusieurs auxiliaires de teinture choisis parmi les agents d'unisson, les agents de dispersion, les épaississants et les véhiculeurs.



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 8800843
B0 1085

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	FR-A-2 167 994 (SANDOZ) * Revendications 1,2,4,5,14-17,19,22; page 1, ligne 26 - page 4, ligne 13; exemples 1,2 *	1-10	D 06 P 5/12
A	GB-A-1 570 387 (I.W.S. NOMINEE) * Revendications 1,4-6,8-11; page 2, lignes 40-58; page 3, lignes 31-35; exemples 1,4 *	1-10	
D,A	DE-A-2 828 030 (SANDOZ) * Revendications 1-3; exemples 1-4,7 *	1-5,8-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			D 06 P
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
09-12-1988		DEKEIREL M.J.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

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

BE 8800843
B0 1085

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 19/12/88
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 2167994	24-08-73	NL-A- 7300165	16-07-73
		DE-A- 2300618	19-07-73
		CH-A- 43272	14-12-73
		CH-B- 549123	15-05-74
		BE-A- 793924	11-07-73
		GB-A- 1410552	15-10-75
GB-A- 1570387	02-07-80	Aucun	
DE-A- 2828030	25-01-79	FR-A, B 2405250	04-05-79
		GB-A, B 2011883	18-07-79
		JP-A- 54016489	07-02-79
		US-A- 4300899	17-11-81
		BE-A- 892495	15-09-82
		CH-A, B 643099	30-05-84