



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.²: D 06 H

1/02

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11)

616 716

(21) Numéro de la demande: 11090/76

(22) Date de dépôt: 01.09.1976

(30) Priorité(s): 02.09.1975 US 609369

(24) Brevet délivré le: 15.04.1980

(45) Fascicule du brevet
publié le: 15.04.1980

(73) Titulaire(s):
Milliken Research Corporation, Spartanburg/SC
(US)

(72) Inventeur(s):
02 inventeurs ont renoncé à être mentionnées

(74) Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

(54) Procédé de marquage temporaire d'un substrat textile.

(57) On marque temporairement un substrat textile avec un colorant organique soluble dans l'eau et/ou un solvant non polaire et éliminable du substrat textile avec de l'eau ou un solvant non polaire. Ces nouveaux colorants sont des composés comportant jusqu'à 6 chaînes polymères mixtes éthylèneoxy-propylèneoxy, avec un total d'au moins 40 unités oxy.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de marquage temporaire d'un substrat textile avec un colorant organique soluble dans l'eau et/ou un solvant non polaire et éliminable du substrat textile avec de l'eau ou un solvant non polaire, caractérisé par le fait que ledit colorant est un composé comportant jusqu'à 6 chaînes polymères mixtes éthylèneoxypropylèneoxy, avec un total d'au moins 40 unités oxy.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites chaînes polymères contiennent 25 à 75 moles % d'unités éthylèneoxy.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites chaînes polymères contiennent 40 à 60 moles % d'unités éthylèneoxy.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites chaînes polymères contiennent un total 40 à 200 unités oxy.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites chaînes polymères contiennent un total 75 à 150 unités oxy.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites chaînes polymères sont liées auxdits colorants par un atome d'azote d'un groupe amino.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit colorant contient une ou deux chaînes polymères.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit colorant est un colorant azoïque.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit colorant est un colorant de triarylméthane.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit colorant contient au moins un radical acide sulfonique.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit colorant contient au moins un sel d'acide sulfonique.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte deux chaînes polymères contenant entre 75 et 150 unités oxy, dont 40 à 60 moles % d'unités éthylèneoxy, et lesdites chaînes polymères sont liées auxdits colorants par l'azote d'un groupe amino.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique no 3 157 633 décrit de nouveaux colorants polymères solubles dans l'eau ayant une ou plusieurs chaînes polyéthylèneoxy liées par covalence à une molécule de colorant. Ces composés sont largement utilisés comme colorants éliminables dans l'industrie des textiles et sont facilement éliminés de presque toutes les fibres textiles par rinçage avec des solutions aqueuses.

Récemment, une proportion importante des étoffes tricotées produites n'était pas ennoblée avec des solutions aqueuses mais seulement nettoyée à sec avec des solvants avant la fabrication de vêtements. Comme les colorants à chaînes polyéthylèneoxy ne sont pas éliminables par les solvants de nettoyage à sec tels que le tétrachloroéthylène, il a été nécessaire d'utiliser différents colorants pour les étoffes soumises à ces traitements. Cependant, on ne disposait pas d'autres colorants pouvant être facilement éliminés pendant l'ennoblissement aussi bien avec des solutions aqueuses qu'avec des solvants. Ceci a compliqué les problèmes pour le fabricant d'étoffes, puisque l'on doit savoir à l'avance comme l'étoffe résultante doit être ennoblée pour choisir un colorant compatible avec les filaments utilisés. Sinon, l'élimination du colorant peut comporter des opérations supplémentaires ou indésirables d'ennoblissement.

La présente invention concerne un procédé de marquage temporaire d'un substrat textile avec un colorant organique soluble dans l'eau et/ou un solvant non polaire et éliminable du substrat textile avec de l'eau ou un solvant non polaire, caracté-

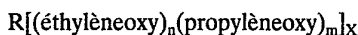
risé par le fait que ledit colorant est un composé comportant jusqu'à 6 chaînes polymères mixtes éthylèneoxypropylèneoxy, avec un total d'au moins 40 unités oxy.

Les nouveaux colorants sont non seulement soluble dans l'eau, mais également soluble dans les solvants non polaires, et en particulier dans les solvants chlorés non polaires tels que le tétrachloroéthylène. En outre, ces colorants peuvent être facilement et complètement éliminés de pratiquement toutes les fibres textiles par des opérations de rinçage aqueux ou par un solvant couramment utilisées dans l'ennoblissement des textiles.

Les nouveaux colorants comprennent une molécule de colorant organique comportant jusqu'à 6 chaînes mixtes éthylèneoxy-propylèneoxy, avec un total d'au moins 40 unités oxy. Il est surprenant que les colorants selon l'invention soient éliminables aussi bien par l'eau que par les solvants, compte tenu du fait que les colorants à chaîne éthylèneoxy sont seulement éliminables par l'eau et les colorants à chaîne propylèneoxy sont seulement éliminables par les solvants. En outre, il était inattendu que cette élimination par l'eau et par les solvants soit obtenue avec les colorants selon l'invention, indépendamment du fait que la molécule relativement importante du colorant soit hydrophile ou hydrophobe.

Les chaînes polymères éthylèneoxy-propylèneoxy des colorants selon l'invention peuvent être des copolymères alternés éthylèneoxy-propylèneoxy, des polymères séquencés ou des polymères greffés. Les unités éthylèneoxy constituent avantageusement entre environ 25 et 75 moles % des chaînes, le complément étant constitué par les unités propylèneoxy. De préférence, les chaînes polymères comprennent environ 40 à 60 moles % d'unités éthylèneoxy. Comme on l'a indiqué ci-dessus, le nombre total d'unités oxy dans les chaînes polymères est d'au moins 40 et peut atteindre environ 200; il est de préférence d'environ 75 à 150.

Les colorants éliminables importants selon l'invention sont caractérisés par la formule générale:



dans laquelle R est un radical de colorant, X est compris entre 1 et 6, $[(\text{éthylèneoxy})_n(\text{propylèneoxy})_m]$ est une chaîne polymère obtenue par combinaison de n moles d'oxyde d'éthylène avec m moles d'oxyde de propylène, le produit $(n + m) X$ est compris 40 et 200, et le rapport n/m est compris entre 1/3 et 3.

Parmi les composés de formule ci-dessus on préfère ceux dans lesquels R est lié par un atome d'azote d'un groupe amino. Les composés entrant dans cette classe sont ceux dans lesquels R est un radical nitro, nitro, ou azo, comprenant les radicaux de colorants mono-, bis- et trisazoïques ou du type diphenylméthane, triphenylméthane, xanthène, acridine, méthine, thiazole, indamine, azine, oxazine ou anthraquinone. Les colorants préférés sont les colorants azoïques et les colorants de triarylméthane.

L'élimination par l'eau d'une classe particulière quelconque des composés décrits ci-dessus est facilitée lorsque le radical de colorant contient au moins un radical acide sulfonique et les colorants préférés selon l'invention contiennent dans leur molécule au moins un radical acide sulfonique neutralisé, c'est-à-dire un sel de métal alcalin ou un autre sel solubilisant.

On peut préparer les colorants selon l'invention en transformant un colorant intermédiaire contenant un groupe amino primaire en composé polymère éthylèneoxy-propylèneoxy correspondant et en utilisant le composé résultant pour produire un composé ayant un groupe chromophore dans sa molécule. Dans le cas des colorants azoïques, on peut faire réagir d'abord une amine aromatique primaire avec un mélange équimoléculaire d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène selon des techniques bien connues de l'homme de l'art et copuler ensuite le

composé résultant avec un sel de diazonium d'une amine aromatique. Pour préparer d'autres colorant éliminables de la classe des triarylméthanes, on condense des amines aromatiques que l'on a fait réagir comme décrit ci-dessus avec l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, avec des aldéhydes aromatiques et on oxyde les produits de condensation résultants pour former les colorants de triarylméthane. Bien que l'on préfère les colorants azoïques et les colorants de triphénylméthane à cause de leur facilité de préparation et de leur couleur brillante, ainsi que la multitude de nuances que l'on peut obtenir, on peut préparer de nombreux autres colorants par des procédés connus en utilisant comme produit de départ des amines tertiaires N,N-disubstituées.

Les exemples suivants illustrent l'invention

Preparation 1

On fait réagir 4,53 kg de N,N-bis(hydroxyéthyl)-m-toluidine avec un mélange de 61,6 kg d'oxyde d'éthylène et 81,5 kg d'oxyde de propylène en présence d'hydroxyde de potassium suivant des techniques bien connues d'éthoxylation. On ajoute ainsi environ 50 équivalents molaires d'oxyde d'éthylène et 50 équivalents molaires d'oxyde de propylène au produit de départ pour produire un composé qui est liquide à la température ambiante.

Preparation 2

On répète le mode opératoire de la préparation 1 en utilisant la N,N-bis(hydroxyéthyl)aniline et 50 équivalents molaires de chacun des oxydes d'éthylène et de propylène pour un composé qui est liquide à la température ambiante.

Preparation 3

On répète le mode opératoire de la préparation 1 en utilisant la N,N-bis(hydroxyéthyl) diméthoxy-2,5 aniline et 25 équivalents molaires de chacun des oxyde d'éthylène et de propylène pour former un composé qui est liquide à la température ambiante.

De manière semblable, on peut transformer d'autres amines primaires aromatiques, portant par exemple un ou plusieurs atomes de chlore ou groupe nitro, alkyle inférieur et alcoxy inférieur sur un noyau aromatique et au moins une position non substituée permettant la copulation en polyéthylèneoxy-polypropylèneoxy-amine tertiaire en utilisant un total d'au moins 40 équivalents molaires d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, consistant en 25 à 75 moles % d'oxyde d'éthylène et le complément en oxyde de propylène.

On peut transformer les composés ci-dessus en colorants selon l'invention selon les techniques décrites dans les exemples ci-après.

Exemple 1

On dissout 30,8 kg d'un composé préparé selon la préparation 1 dans son poids d'eau et on ajoute le mélange résultant à une solution de 1,812 kg d'un sel de diazonium du sulfo-2 anilinesulfonate-5 de sodium à 0° C. On ajoute suffisamment d'acétate de sodium pour maintenir le pH entre 2 et 4. Lorsque la réaction est terminée, on neutralise la solution par le bicarbonate de sodium. On obtient une solution d'un colorant éliminable jaune que l'on peut isoler par évaporation de l'eau.

Exemple 2

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant le sel de diazonium de l'aniline et le composé de la préparation 1. On obtient un colorant éliminable jaune.

Exemple 3

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant le sel de diazonium de l'acide naphtholamine-1,8 disulfonique-3,6

et le composé de la préparation 1. On obtient un colorant éliminable rouge.

Exemple 4

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant le sel de diazonium de l'acide aniline disulfonique 2,5 et le composé préparé selon la préparation 2. On obtient un colorant éliminable jaune.

Exemple 5

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant le sel de diazonium de l'acide diamino-4,4' stilbène disulfonique-2,2' et le composé préparé selon la préparation 2. On obtient un colorant éliminable orange rougeâtre.

Exemple 6

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant le sel de diazonium de l'acide diamino-4,4' stilbène disulfonique-2,2' et le composé préparé selon la préparation 3. On obtient un colorant éliminable orange rougeâtre.

Exemple 7

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant le sel de diazonium de l'acide naphtholamine-1,8 disulfonique-3,6 et le composé préparé selon la préparation 3. On obtient un colorant éliminable rouge.

Exemple 8

On répète les modes opératoires de la préparation 1 et de l'exemple 1 en utilisant 75 équivalents molaires d'oxyde d'éthylène et 25 équivalents molaires d'oxyde de propylène avec le sel de diazonium de l'acide anilinedisulfonique-2,5. On obtient un colorant éliminable jaune.

Exemple 9

On répète les modes opératoires de la préparation 1 et de l'exemple 1 en utilisant 15 équivalents molaires de chacun des oxydes d'éthylène et de propylène avec le sel de diazonium de l'acide aniline disulfonique-2,5. On obtient un colorant éliminable jaune.

Exemple 10

On condense 50,2 kg d'un composé préparé selon la préparation 2 avec 0,906 kg d'acide o-formylbenzènesulfonique dans 51,2 kg d'eau contenant de faibles quantités d'urée et d'acide chlorhydrique concentré. On oxyde le produit résultant par le peroxyde d'hydrogène en présence de métavanadate d'ammonium pour former un colorant éliminable bleu.

Exemple 11

On répète le mode opératoire de l'exemple 10 en utilisant le composé préparé selon la préparation 1 et l'acide o-formylbenzène-sulfonique. On obtient un colorant éliminable bleu-vert.

Exemple 12

On répète les modes opératoires de la préparation 1 et de l'exemple 1 en utilisant 25 équivalents molaires de chacun des oxydes d'éthylène et de propylène avec le N,N-diméthyl p-aminobenzaldéhyde. On obtient un colorant éliminable bleu.

Exemple 13

On répète les modes opératoires de la préparation 2 et de l'exemple 10 en utilisant 60 équivalents molaires d'oxyde d'éthylène et 40 équivalents molaires d'oxyde de propylène avec l'acide o-formylbenzène-sulfonique. On obtient un colorant éliminable bleu.

Exemple 14

On répète les modes opératoires de la préparation 2 et de l'exemple 10 en utilisant équivalents molaires d'oxyde d'éthylène et 60 équivalents molaires d'oxyde de propylène avec l'acide o-formylbenzène-sulfonique. On obtient un colorant éliminable bleu.

On applique les colorants préparés dans les exemples 1 à 14 sur des fibres textiles ou des étoffes par foulardage, pulvérisation, ou impression, soit à partir de solutions aqueuses, soit à partir de solutions dans des solvants, contenant 1 à 5 % du colorant correspondant. Les fibres ou étoffes peuvent consister en fibres de polyester, fibres de Nylon 66, fibres acryliques ou modacryliques ou fibres de laine ou d'autres fibres naturelles ou synthétiques. Les colorants sont facilement et complètement éliminés par l'un des modes opératoires suivants:

1. A la phase dans une solution aqueuse contenant environ 0,5 % d'un détergent classique à une température de préférence supérieur à 50° C pendant environ 15 mn, ou bien

2. rinçage à la température ambiante dans un agent de nettoyage à sec tel que le tétrachloroéthylène, ou par traitement des articles dans un cycle normal d'une machine industrielle de nettoyage à sec.

5 La description qui précède montre que les nouveaux colorants selon l'invention sont non seulement éliminables avec des solutions aqueuses mais aussi avec des solvants non polaires et en particulier des solvants chlorés non polaires tels que le tétrachloroéthylène. En outre, colorants selon l'invention peuvent être facilement et complètement éliminés de pratiquement
10 toutes les fibres textiles par les opérations classiques de rinçage aqueux ou rinçage par un solvant couramment utilisées dans l'ennoblissement des textiles.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de
15 mise en oeuvre préférés décrits ci-dessus à titre d'illustrations et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écarter du cadre et de l'esprit de l'invention. Par exemple, on peut modifier les quantités et les proportions relatives des oxydes pour satisfaire les
20 exigences particulières.