

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 708 943

②1 N° d'enregistrement national :

93 09779

⑤1 Int Cl⁶ : D 06 M 15/267D 06 M 101:12

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.08.93.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 17.02.95 Bulletin 95/07.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : Balland Jean.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet de Boisse De Boisse L.A. -
Colas J.P.

⑤4 Procédé d'amélioration de la stabilité des fibres de laine.

⑤7 L'invention concerne un procédé de traitement de fibres de laine ou d'articles constitués de fibres de laine, en vue de les rendre irrétrécissables et/ou infeuotrables, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres ou articles en laine une quantité efficace d'un polymère résineux possédant une polarité cationique, dérivé de l'acide acrylique et/ou méthacrylique.

Utilisation par l'industrie textile.

FR 2 708 943 - A1



La présente invention concerne un procédé destiné à améliorer la stabilité dimensionnelle des fibres ou articles constitués de laine.

La sensibilité de la laine aux lavages, rinçages ou tout autre traitement réalisé à chaud et en milieu aqueux, soulève le problème de la stabilité des articles de laine, inconvenient important conduisant au rétrécissement ou feutrage de la fibre avec en outre de fortes modifications du toucher des articles considérés.

Différents procédés ont été développés afin de réduire la sensibilité de la laine. L'emploi de silicone en milieu aqueux ou en milieu solvant a été, par exemple, préconisé. L'utilisation de résines, possédant une polarité cationique, constituées de polyamines époxydées, sur une fibre de laine préalablement chlorée constitue, jusqu'à présent, le procédé le plus fréquemment retenu pour conférer aux fibres de laine une amélioration de leur stabilité dimensionnelle.

Satisfaisante quant aux résultats obtenus sur la fibre, l'application des résines précitées implique de procéder en milieu acide à une oxydation de la fibre à l'aide de chlore ou d'un dérivé chloré, ce qui rend désormais une telle application inacceptable en raison des problèmes de corrosion soulevés et plus particulièrement en raison de la pollution qu'entraînent de tels traitements.

L'emploi de polymères ou copolymères dérivés de l'acide acrylique a également été envisagé sans cependant conduire à des résultats pleinement satisfaisants en raison de l'efficacité médiocre du traitement ou de la durabilité insuffisante au lavage des effets communiqués ou de l'influence trop importante des produits considérés sur le toucher des articles.

Il existe donc un besoin pour un procédé amélioré permettant d'accroître la stabilité dimensionnelle de fibres ou articles de laine.

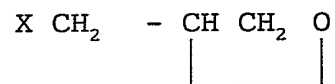
La présente invention vise à fournir un tel procédé amélioré.

Selon l'invention, on a observé que l'emploi de polymères ou copolymères dérivés de l'acide (méth)acrylique, possédant une polarité cationique, permet de conférer aux fibres de laine une excellente stabilité dimensionnelle. Il a été notamment observé que l'application de ces résines permet de prévenir tout retrait ou feutrage de la laine, tout en offrant l'avantage d'éviter totalement l'emploi de chlore ou dérivés chlorés.

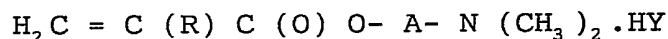
Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé de traitement de fibres de laine ou d'articles constitués de fibres de laine, en vue de les rendre irrétrécissables et/ou infeutrables, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres ou articles en laine une quantité efficace d'un polymère résineux possédant une polarité cationique, dérivé de l'acide acrylique et/ou méthacrylique.

Le polymère résineux utilisé pour réaliser le traitement de la laine peut être choisi dans le groupe constitué par :

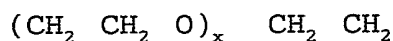
A - les homopolymères et copolymères d'un monomère quaternaire préparé par réaction d'un épihalogénhydrine de formule :



avec un sel d'amine de formule :



dans laquelle R est de l'hydrogène ou un radical méthyle, X est un atome d'halogène tel que chlore, brome ou iode, A est un radical alkylène en C₂-C₆ ayant au moins 2 atomes de carbone dans la chaîne comprise entre l'azote et l'oxygène, ou bien A peut être un groupe polyoxyéthylène de formule :



où x est au moins égal à 1, et Y est un anion ; et
B - les copolymères résineux obtenus par copolymérisation
de m parties d'un monomère quaternaire tel que décrit en
A ci-dessus avec n parties d'un monomère qui est un ester
5 d'alkyle en C_2-C_6 de l'acide acrylique ou de l'acide
méthacrylique, où m va de 1 à 99, de préférence de 10 à
1, n va de 99 à 1, de préférence de 90 à 99.

Les polymères définis en A et B ci-dessus, ainsi que
leur préparation, sont décrits dans US-A-3 678 098 et US-
10 A-4 009 314 dont les enseignements sont incorporés ici par
référence.

L'application des polymères résineux considérés peut
être réalisée, selon l'invention, sur une fibre de laine
ayant préalablement subi ou pas un traitement oxydant. De
15 préférence, toutefois, on effectue un traitement oxydant
préalable sur la fibre.

L'oxydation de la laine peut être réalisée, selon
l'invention, à l'aide de peroxyde d'hydrogène ou d'un
persel tel qu'un persulfate de métal alcalin, dans une
20 gamme de pH comprise entre 5 et 9. De préférence, on
utilise du peroxyde d'hydrogène à un pH d'environ 8.

L'application des polymères résineux considérés
peut être réalisée de façon continue ou discontinue, par
exemple, selon des procédés d'application conventionnels
25 tels que le foulardage ou l'épuisement.

La quantité de polymères résineux à appliquer pour
réaliser la stabilisation de la laine est comprise entre
0,1 et 20% de polymère résineux déposé par rapport au
poids des fibres ou articles en laine, de préférence de 1
30 à 6%.

Selon l'invention, l'application du polymère
résineux est réalisée à une température comprise entre 20
et 50°C, dans un domaine de pH compris entre 5 et 9. De
préférence, on utilise une température d'environ 40°C et
35 un pH d'environ 8.

Les exemples non limitatifs donnés ci-après sont
fournis dans le but d'illustrer concrètement les

possibilités et avantages offerts par la présente invention.

Exemple 1

On traite un échantillon de fibres de laine
5 provenant d'un ruban de carde dans un bain ayant la composition suivante :

2g/l d'eau oxygénée à 35% en volume

0,5g/l de pyrophosphate de sodium.

On ajuste le pH à 8 avec du carbonate de sodium,
10 puis on traite l'échantillon dans un rapport de bain de 1 à 20 (c'est-à-dire 1 partie en poids d'échantillon pour 20 parties en poids de bain) pendant 30 minutes à 40°C.

On rince l'échantillon de laine à la fin du traitement oxydant puis on procède à l'application de la
15 résine, en opérant comme décrit ci-dessous dans le bain suivant :

4g/l d'une émulsion aqueuse contenant 45% en poids d'un copolymère constitué de 90 parties en poids d'acrylate d'éthyle et de 10 parties du produit résultant
20 de la réaction de l'épichlorhydrine sur le méthacrylate de diméthylaminoéthyle.HCl.

On ajuste de pH à 8 à l'aide de carbonate de sodium, puis on traite l'échantillon de laine dans un rapport de bain de 1 à 20 pendant 15 minutes à 40°C. A la fin du
25 traitement, on sèche l'échantillon à 90°C.

On procède ensuite à une série de 5 lavages, machine à laver, pendant 30 minutes à 70°C.

A la fin du traitement, on évalue la stabilité dimensionnelle de la fibre en déterminant le retrait
30 enregistré. On enregistre les résultats suivants :

<u>Echantillon</u>	<u>Pourcentage de retrait</u>
Fibre non traitée	30%
Après traitement	1%

Exemple 2

35 On répète le mode opératoire de l'exemple 1 pour réaliser l'oxydation de la laine. On traite ensuite

l'échantillon de laine dans un bain ayant la composition suivante :

4g/l d'une émulsion aqueuse contenant 45% en poids d'un copolymère constitué de 90 parties en poids d'acrylate de butyle et de 10 parties en poids du produit de la réaction de l'épichlorhydrine sur le méthacrylate de diméthylaminoéthyle.HCl.

On ajuste le pH à 8 à l'aide de carbonate de sodium, puis on traite l'échantillon de laine pendant 15 minutes à 40°C.

Après traitement, l'évaluation du retrait obtenu après 5 lavages, en machine à laver, pendant 30 mn à 70°C donne les résultats suivants :

	<u>Echantillon</u>	<u>Pourcentage de retrait</u>
15	Fibre non traitée	30%
	Fibres traitées	1,5%

Exemple 3

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 si ce n'est qu'on utilise, à la place des 4g/l de l'émulsion indiquée, 2g/l d'une émulsion contenant 40% en poids du polymère résultant de la polymérisation du produit de réaction de l'épichlorhydrine sur le méthacrylate de diméthylaminoéthyle.HCl.

L'évaluation du retrait conduit après traitement aux résultats suivants :

	<u>Echantillon</u>	<u>Pourcentage de retrait</u>
	Fibre non traitée	30%
	Après traitement	4%

Exemple 4

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 si ce n'est qu'on remplace, dans le traitement oxydant, le peroxyde d'hydrogène par 2g/l de persulfate de potassium.

Après traitement, la détermination de la stabilité dimensionnelle conduit aux résultats suivants :

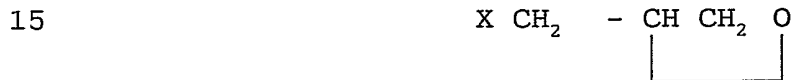
	<u>Echantillon</u>	<u>Pourcentage de retrait</u>
35	Fibre non traitée	30%
	Après traitement	5%

REVENDEICATIONS

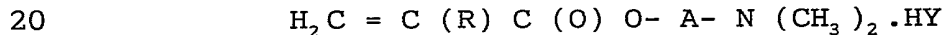
1. Un procédé de traitement de fibres de laine ou d'articles constitués de fibres de laine, en vue de les rendre irrétrécissables et/ou infeutrables, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres ou articles en laine une quantité efficace d'un polymère résineux possédant une polarité cationique, dérivé de l'acide acrylique et/ou méthacrylique.

2. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère résineux est choisi dans le groupe constitué par :

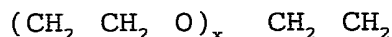
A - les homopolymères et copolymères d'un monomère quaternaire préparé par réaction d'un épihalogénhydrine de formule :



avec un sel d'amine de formule :



dans laquelle R est de l'hydrogène ou un radical méthyle, X est un atome d'halogène tel que chlore, brome ou iode, A est un radical alkylène en C₂-C₆ ayant au moins 2 atomes de carbone dans la chaîne comprise entre l'azote et l'oxygène, ou bien A peut être un groupe polyoxyéthylène de formule :



où x est au moins égal à 1, et Y est un anion ; et

B - les copolymères résineux obtenus par copolymérisation de m parties d'un monomère quaternaire tel que décrit en A ci-dessus avec n parties d'un monomère qui est un ester d'alkyle en C₂-C₆ de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, où m va de 1 à 99, n va de 99 à 1.

3. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que m va de 90 à 99 et n va de 10 à 1.

4. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on applique de

0,1 à 20% en poids de polymère résineux par rapport au poids des fibres ou articles en laine.

5. Un procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on applique de 1 à 6% en poids de polymère
5 résineux.

6. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on applique le polymère résineux sur des fibres ou articles en laine ayant subi une oxydation préalable.

10 7. Un procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'oxydation préalable est réalisée à l'aide de peroxyde d'hydrogène ou d'un persel.

8. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on applique le
15 polymère résineux à une température de 20 à 50°C et à un pH de 5 à 9.

9. Un procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on applique le polymère résineux à une température d'environ 40°C et à un pH d'environ 8.

20 10. Fibres et articles en laine traitée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

de la

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

PROPRIETE INDUSTRIELLE

FA 489648
FR 9309779

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-3 842 054 (GERALD I. KEIM) * colonne 1, ligne 47 - ligne 50; revendications *	1-6,8-10
Y	---	7
X	EP-A-0 129 322 (PRECISION PROCESSES (TEXTIES) LTD.) * le document en entier *	1-6,8-10
Y	---	7
Y	WO-A-93 13260 (PRECISION PROCESSES TEXTILES) * revendications *	7
A	MELLIAND TEXTILBERICHTE vol. 74, no. 5, Mai 1993, HEIDELBERG DE pages 408 413 - 417 XP364901 KLAUS REINCKE 'Maschinenwaschbare Wolle von hoher Qualität durch chlorfreie Produkte' * page 415, alinéa 3.4 *	1-10
A	WO-A-91 02117 (BRANDELLA CORPORATION (AUSTRALIA) PTY. LTD.) * le document en entier *	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		D06M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
2 Mai 1994		Blas, V
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)