CONFÉDÉRATION SUISSE

BUREAU FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

51) Int. Cl.²: **D 06 M 13/46 D 06 M 11/02**

> D 06 P 1/645 D 06 P 1/673

(2) FASCICULE DE LA DEMANDE A3 (1)

612 560 G

(21) Numéro de la demande: 2594/76

(61) Additionnel à:

(62) Demande scindée de:

22) Date de dépôt:

02. 03. 1976

(30) Priorité:

France, 04. 03. 1975 (75.07325)

Demande publiée le:
Fascicule de la demande publié le:

15. 08. 1979

(1) Requérant:

Manufacture de Produits Chimiques PROTEX, Paris (France)

(74) Mandataire:

Kirker & Cie, Genève

(72) Inventeur:

Jean Balland, Châteaurenault (France)

Rapport de recherche au verso

54 Procédé de traitement de matières textiles, notamment en vue de l'amélioration des teintures ou impressions de ces matières

On fixe sur les matières textiles un sel d'époxypropyltrialkylammonium qui a pour effet d'améliorer la teinture ou l'impression de la matière.

Ce sel peut être incorporé au bain de teinture ou à la pâte d'impression ou à un bain de traitement préalable. Afin d'éviter le jaunissement de la matière textile qui se produit lors de la fixation du sel d'époxypropyltrialkylammonium par voie thermique ou lors d'un chauffage ultérieur de la matière, on imprègne la matière d'acide borique avant tout chauffage de celle-ci.





Bundesamt für geistiges Eigentum Office fédéral de la propriété intellectuelle Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.: Patentgesuch Nr.:

21594/76

I.I.B. Nr.:

HO 11 937

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.	
<u>FR - A - 2 096 702</u> (PROTEX)		
* revendications 1 à 4 *	I	
<u>FR - A - 1 589 218</u> (PROTEX)		
* résumé *	I	Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT, CL. ²)
		Catégorie des documents cités
		Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-ecrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsatze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cite pour d'autres raisons aus andern Grunden angefuhrtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; ubereinstimmendes Dokument

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches Recherchierte Patentansprüche:

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

Examinateur I.I.B./I.I.B Prufer

17 novembre 1976

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de matières textiles, notamment en vue de l'amélioration des teintures ou impressions de ces matières, comportant la fixation, sur un support textile, de sels d'époxypropylammonium répondant à la formule générale suivante:

$$\begin{array}{ccc} & R' & \\ CH_2-CH-CH_2-N-R^n & X^{(-)} \\ & R^m \end{array}$$

dans laquelle R', Rn, Rm sont des radicaux alkyls inférieurs, X⁽⁻⁾ étant un groupement anionique, ce procédé comprenant un chauffage du support textile imprégné dudit sel d'époxypropyl- 15 retenu, on constate que la fixation sur un support textile, tel que ammonium et étant caractérisé en ce qu'on soumet ledit support textile à un traitement par l'acide borique avant de le chauffer.

- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement par l'acide borique a lieu avant traitement thermique de fixation desdits sels d'époxypropylammonium sur les fibres du support textile.
- 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement par l'acide borique a lieu après fixation des sels d'époxypropylammonium sur les fibres à température ordinaire, au cours des traitements intervenant après cette fixation et devant 25 suffisant, voire préférable, lorsque la fixation est assurée par un comporter une opération thermique importante.
- 4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le support textile est traité par un bain renfermant un sel d'époxypropylammonium et l'acide borique, ledit support textile étant ensuite soumis, après sèchage, à un traitement thermique à des températures de 150 à 230°C.
- 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la fixation des sels d'époxypropylammonium s'effectue dans un domaine de pH légèrement acide.
- 6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le support textile renferme des fibres cellulosiques et n'est soumis à aucun traitement préalable et en ce que le bain de traitement contient au moins un colorant réactif et est exempt d'alcali.

La présente invention concerne un procédé de traitement des matières textiles, destiné notamment à améliorer leurs teintures et leurs impressions.

On sait que la teinture ou l'impression de différents supports textiles, réalisée avec des colorants pouvant eux-mêmes appartenir à des classes différentes, peut être diversement améliorée par l'emploi de certains additifs.

C'est ainsi que le brevet suisse N° 550160 du 25 janvier 1973 décrit l'utilisation, dans les procédés de teinture ou d'impression, d'un certain nombre de composés et, plus particulièrement, de sels d'époxypropylammonium, répondant à la formule générale suivante:

$$CH_2-CH-CH_2-N = R^{n} \qquad (X^{-})$$

R', Rn, Rm étant des radicaux alkyls inférieurs avant de préférence 1 à 3 atomes de carbone, (X -) étant un groupement anionique, tel que sulfate, sulfonate, halogénure, etc.

L'application de ces produits peut être envisagée suivant deux processus généraux bien distincts:

d'une part, application des produits sur le support fibreux préalablement à la teinture, cette dernière étant ensuite réalisée suivant les procédés traditionnels relatifs aux colorants utilisés,

— d'autre part, application des produits dans les bains de teinture ou les pâtes d'impression, c'est-à-dire en présence des colorants retenus pour réaliser la coloration de la fibre, cette dernière technique étant très précisément revendiquée par la titulaire dans des publications antérieures.

C'est ainsi que le brevet français Nº 1589218 de la titulaire décrit l'introduction, dans les bains de teinture ou les pâtes d'impression contenant des colorants réactifs, de chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium et que la demande de brevet 10 français N° 70.22215 de la titulaire décrit un procédé de fixation des colorants substantifs sur fibres cellulosiques par introduction, dans le bain de teinture ou d'impression, de sels d'époxypropyl-

D'une façon générale, quel que soit le processus d'application ceux par exemple de nature cellulosique, des composés réactifs définis ci-dessus s'effectue, suivant les conditions imposées, en présence d'un agent alcalin dont la force ou la quantité devant être utilisée varie en raison inverse des conditions de température 20 retenues pour assurer la fixation. En d'autres termes, l'utilisation de quantités relativement importantes d'une base forte, généralement de soude caustique, se révèle nécessaire pour assurer la fixation des produits à basse température, l'emploi d'agent alcalin plus modéré, tel que le carbonate de soude, étant par contre traitement thermique à température voisine de 100°C et plus.

Plus récemment, le développement donné à certains types d'application des sels d'époxypropylammonium, notamment dans le domaine des articles textiles constitués de fibres de nature 30 différente, tels que par exemple ceux constitués d'un mélange de fibres de polyester et de fibres cellulosiques, a permis de mettre en évidence la possibilité de fixer ces différents composés, avec d'excellents rendements, en l'absence totale d'alcali, à la condition d'opérer à température très élevée, de l'ordre de 170 à 230° C.

On sait que de tels traitements thermiques sont d'une pratique courante dans la manutention de certaines fibres synthétiques, soit pour assurer une meilleure stabilité dimensionnelle aux articles traités, soit encore pour permettre la pénétration et la fixation de certains colorants.

Compte tenu de ces conditions de fixation nouvellement observées des sels d'époxypropylammonium et de celles déjà connues par le développement des nombreuses autres techniques antérieures, la titulaire est parvenue à développer, en complément des procédés déjà revendiqués par elle-même, certaines applica-45 tions, issues très précisément des conditions offertes, pour certains articles, par la thermofixation à haute température.

A titre indicatif, on peut par exemple donner, dans le cas d'un article de fibres de polyester et de fibres cellulosiques, les possibilités d'applications suivantes:

a) Introduction et fixation des sels d'époxypropylammonium, en l'absence de colorant, au cours de traitements de préformage, cette technique offrant l'avantage de ne pas introduire d'opération supplémentaire dans la manutention.

La teinture des deux fibres est ensuite réalisée normalement, 55 suivant la technique habituelle.

- b) Introduction des produits cationiques dans les bains de colorants plastosolubles destinés à teindre la fibre de polyester: imprégnation, séchage, puis thermofixation à haute température de l'article textile, permettant simultanément de teindre la partie 60 polyester et de fixer le sel d'époxypropylammonium sur la partie cellulosique. Cette dernière est ensuite teinte, dans une deuxième opération, selon les procédés et avec les colorants habituellement employés.
- c) Introduction des produits cationiques dans les bains de 65 teinture contenant à la fois les colorants destinés à la fibre de polyester et ceux destinés à la fibre cellulosique. La fixation des deux classes de colorants se trouve ici assurée en une seule opération au cours de la thermofixation.

Il s'est avéré que l'application des sels d'époxypropylammonium suivant l'une ou l'autre des techniques a, b, c, venant d'être définies, permet d'enregistrer des améliorations nombreuses sur la partie cellulosique.

Ces avantages peuvent être résumés de la façon suivante:

- améliorations très importantes des rendements tinctoriaux:
- améliorations très importantes de nombreuses solidités, notamment avec les colorants directs;
- possibilité d'une large utilisation des colorants directs, notamment dans la fixation directe par thermofixation.

Parallèlement à ces possibilités de développement, il est cependant apparu que le traitement à haute température d'une fibre ayant été imprégnée d'un des produits considérés subissait inévitablement un très fort jaunissement. Il s'avère en outre que le jaunissement observé n'est plus ensuite éliminable par les procédés qu'offre la technique habituelle.

Il s'est avéré qu'un tel jaunissement constituait un très gros handicap au développement des processus précédemment envisagés. Ces conséquences se concrétisent en effet de multiples façons, notamment:

- modification et ternissement des coloris réalisés;
- impossibilité d'obtenir des fonds blancs en impression lorsque l'on opère par traitement préalable.

Suite à ces observations, la titulaire a constaté de façon inattendue que l'emploi d'acide borique permettait d'éviter totale- 25 contenant 40 g/l de CEPTA et 8 g de soude caustique (NaOH) ment le jaunissement de la fibre sous l'influence de la température, sans pour cela nuire à la bonne fixation des produits considérés. Cette observation importante apparaît d'autant plus surprenante si l'on sait que le développement de conditions acides, soit par l'emploi d'acides, soit par celui des différents sels connus 30 générateurs d'acide, s'oppose, en même temps qu'au jaunissement, à la fixation des produits sur les articles traités.

L'invention a en conséquence pour objet un procédé de traitement de matières textiles, notamment en vue de l'amélioration des teintures ou impressions de ces matières, comportant la fixation, sur un support textile, de sels d'époxypropylammonium répondant à la formule générale suivante:

$$CH_2-CH-CH_2-N-R^n \qquad X^{(-)}$$

$$R^m$$

dans laquelle R', Rn, Rm sont des radicaux alkyls inférieurs avant de préférence 1 à 3 atomes de carbone, X(-) étant un groupement anionique tel qu'un sulfate, un sulfonate, un phosphate ou un halogénure, ce procédé comprenant un chauffage du support textile imprégné dudit sel d'époxypropylammonium et étant caractérisé en ce qu'on soumet ledit support textile à un traitement par l'acide borique avant de le chauffer.

L'utilisation d'acide borique intervient dans tous processus de 50 fixation des sels d'époxypropylammonium sous l'influence de températures élevées, soit encore dans le traitement d'articles imprégnés de ces précédents sels et devant subir une opération de thermofixation.

Parallèlement, après avoir observé que la présence d'urée, souvent nécessaire dans un processus de teinture, pouvait diminuer le taux de fixation sur la fibre des produits considérés, la titulaire a également constaté dans ce cas que l'emploi d'acide borique permettait d'éviter toute influence néfaste de l'urée, voire au contraire de donner en présence d'urée une amélioration plus sensible des rendements tinctoriaux.

On peut enfin constater que l'utilisation d'acide borique permet de diminuer dans une large mesure le dégagement des odeurs dites de poisson prenant naissance sous l'action de températures élevées et plus intensément encore lorsque la fixation des produits s'effectue en milieu alcalin.

L'utilisation d'acide borique conformément au procédé selon l'invention permet d'obtenir des avantages hautement appréciables que l'on peut résumer comme suit:

- suppression du jaunissement des fibres,
- amélioration du taux de fixation des produits considérés,
- suppression de l'incidence néfaste de l'urée,
- diminution des risques de dégagement d'odeurs.

Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention et en montrer de façon concrète les possibilités, on va maintenant décrire plusieurs exemples d'application donnés à titre indicatif.

10 Exemple 1:

On imprègne un tissu de coton par foulardage dans un bain contenant 40 g/l de chlorure d'époxypropyltriméthylammonium (CEPTA) en présence de 10 g/l d'acide borique (BO₃H₃), la quantité de cet acide pouvant naturellement varier suivant la base de CEPTA mise en œuvre. On sèche, puis porte ensuite ce tissu pendant 1 mn à 200° C.

On peut constater qu'aucun jaunissement de la fibre cellulosique n'apparaît après ce traitement thermique.

Un essai réalisé dans des conditions identiques, mais en 20 l'absence d'acide borique, fait rapidement apparaître un fort brunissement de la fibre.

Exemple 2:

On imprègne un tissu de coton par foulardage dans un bain puis assure la fixation du produit sur la fibre par un stockage de 10 h à la température de 26°C.

Après rinçage et séchage à une température voisine de 100°C, le tissu ne présente aucun jaunissement. Porté ensuite pendant 1 mn à la température de 200°C, l'échantillon présente alors, comme dans l'exemple précédent, un très fort jaunissement.

Si par contre, avant traitement thermique, on traite de nouveau l'échantillon dans un bain contenant 5 à 10 g d'acide borique, aucun jaunissement ne se produit sous l'influence de la température.

Exemple 3:

On traite un tissu de coton dans les conditions identiques à celles de l'exemple 1, c'est-à-dire avec et sans acide borique.

Après thermofixation, on teint par épuisement les deux échantillons obtenus dans un bain contenant 2 parties par litre de Blen Direct 78

Après teinture, l'intensité coloristique de l'échantillon réalisé en présence d'acide borique apparaît être supérieure et plus 45 brillante que celle de l'échantillon réalisé sans acide borique.

Exemple 4:

On traite un tissu de polyester-coton d'un rapport 66-33 dans un bain ayant la composition suivante par litre de bain:

20 parties de Rouge Dispersé 74

40 parties de CEPTA

10 parties d'acide borique.

Après imprégnation, séchage, puis thermofixation pendant 45 s à 220°C, on constate les résultats suivants, par rapport à un 55 échantillon réalisé sans acide borique:

- aucun jaunissement de la partie cellulosique,
- aucun ternissement du coloris rouge réalisé sur polyester.

Après traitement, la partie cellulosique peut ensuite être teinte par les processus et les colorants habituellement utilisés pour cette 60 fibre.

Dans tous les cas, on peut constater que la fixation en présence d'acide borique permet d'accroître le rendement et la vivacité des coloris réalisés.

65 Exemple 5:

On traite un tissu de polyester coton 66-33, dans un bain ayant la composition suivante:

20 parties de Rouge Dispersé 74

20 parties de Rouge Direct 81 40 parties de CEPTA 100 parties d'urée 10 parties d'acide borique.

Après imprégnation, séchage, puis thermofixation pendant 45 s à 220°C, on constate les résultats suivants:

- rendement coloristique très important sur les deux fibres,
- excellente vivacité,
- niveau de solidité très important des colorants directs.
 Comparativement à cette formule d'application, on constate:
- en l'absence de CEPTA: aucune fixation du colorant direct,
- en l'absence d'acide borique: une diminution importante de l'intensité coloristique sur la partie cellulosique avec un ternissement très sensible des coloris.

Exemple 6:

On opère dans des conditions identiques à celles de l'exemple 5, mais en remplaçant les colorants directs par des 5 colorants réactifs.

L'exemple fournit une illustration intéressante des possibilités de fixation des colorants réactifs en présence d'acide, sur une fibre non préalablement traitée.

On constate que la fixation des colorants réactifs sur la partie cellulosique s'effectue avec un rendement équivalent à ceux qui sont obtenus par application du procédé conventionnel Pad Therm en présence d'alcali.