

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 27.09.93.

⑫③ Priorité : 26.09.92 DE 4232345.

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 01.04.94 Bulletin 94/13.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SANDOZ (S.A.) — CH.

⑦② Inventeur(s) : Danner Bernard.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire :

⑤④ Dispersions aqueuses de cires et de silicones, leur fabrication et leur utilisation.

⑤⑦ Les dispersions de cires et de polysiloxanes (P)
aqueuses contenant un dispersant et comprenant:
à titre de cire

(A) au moins une cire hydrocarbonée à modification ca-
tionique et éventuellement

(B) au moins une cire hydrocarbonée non-oxydée, à titre
de polysiloxane

(C) au moins un polydiorganosiloxane éventuellement
modifié par des groupes amino et/ou modifié par des non-
ionogènes, et
à titre de dispersant

(D) un système d'agents de dispersion non-ionogènes,
cationiques et/ou amphotères,
conviennent comme adoucissants permanents et agents
facilitant la couture, notamment pour des articles teints.



Dans l'apprêtage de matières textiles pour obtenir une plus grande douceur au toucher, on s'efforce de répondre aux exigences toujours plus grandes de l'apprêt adoucissant, soit
5 pour assurer un confort dans le port des vêtements, soit pour faciliter la confection et les autres manipulations des matières, notamment en raison de son importance dans le cadre d'apprêts adoucissants permanents. En matière d'apprêts permanents, on utilise la plupart du temps des adoucissants à
10 base de silicones qui permettent d'obtenir des apprêts adoucissants de plus haute permanence, mais, bien que l'on puisse obtenir un apprêt adoucissant plus ou moins efficace, celui-ci apporte fréquemment - surtout en confection - une douceur trop lisse moins souhaitée ou la douceur typique des
15 silicones qui n'est pas toujours souhaitée. Lorsque l'on procède à un apprêt à l'aide de préparations de cires, on obtient de manière générale des apprêts semi-permanents qui ne confèrent pas la plupart du temps de douceur particulièrement marquée.

20 On a, à présent, découvert non sans surprise qu'en combinant certaines silicones adoucissantes avec certaines cires modifiées en présence de certains agents tensio-actifs, tels que définis ci-dessous, on pouvait obtenir des préparations adoucissantes susceptibles de permettre des
25 apprêts permanents de remarquable douceur au toucher très agréable, les préparations étant compatibles également avec d'autres composants, qui peuvent être présents dans les bains de traitement, et favorisant la couture des produits.

La présente invention concerne les dispersions (P)
30 définies contenant des cires et des polydiorganosiloxanes, leur fabrication et leur utilisation comme agents d'apprêt.

Un premier objet de l'invention vise donc des dispersions de cires et de polydiorganosiloxanes (P) aqueuses contenant un dispersant et comprenant :

35

à titre de cire

(A) au moins une cire hydrocarbonée à modification cationique et éventuellement

(B) au moins une cire hydrocarbonée non oxydée,

5 à titre de polydiorganosiloxane

(C) au moins un polydiorganosiloxane éventuellement modifié par des groupes amino et/ou modifié par des non-ionogènes, et

à titre de dispersant

10 (D) un système d'agents de dispersion non-ionogènes, cationiques et/ou amphotères.

Comme cires (A), on considèrera en général les cires telles qu'elles peuvent être obtenues par modification cationique de cires hydrocarbonées (A_0) contenant des groupes
15 carboxy, en particulier par amidation de cires hydrocarbonées contenant des groupes carboxy, oxydées et éventuellement partiellement saponifiées avec une polyamine monoprimaire et éventuellement par quaternisation d'au moins un groupe amino des radicaux amino-amide introduits.

20 Comme cires hydrocarbonées (A_0) contenant des groupes carboxy, oxydées et éventuellement partiellement saponifiées, on considèrera de manière générale n'importe quelle cire synthétique et/ou minérale qui a encore sous la forme oxydée une structure de cire, par exemple, des cires de lignite
25 oxydées, des cires microcristallines oxydées et des cires polyoléfiniques oxydées (principalement des cires de polyéthylène) ou encore des cires qui sont éventuellement synthétisées de manière directe sous la forme oxydée, par exemple, des cires de Fischer-Tropsch ainsi que leurs cires
30 d'oxydation, les cires oxydées mentionnées, notamment les cires polyoléfiniques oxydées et les cires de Fischer-Tropsch pouvant être éventuellement partiellement saponifiées. Parmi les cires (A_0) mentionnées, on préfère les cires microcristallines, les cires de Fischer-Tropsch et en
35 particulier les cires de polyéthylène oxydées et

éventuellement partiellement saponifiées. Ces cires sont généralement connues et peuvent être caractérisées par leurs paramètres usuels comme la température de suintement, l'indice d'acide, la pénétration aux aiguilles (par exemple selon la

5 norme ASTM-D 1321) et éventuellement l'indice de saponification, la densité, le poids moléculaire et/ou le point de solidification. La température de suintement de (A_O) est de préférence supérieure à 80°C, en particulier dans la

10 plage de températures de 80 à 150°C; l'indice d'acide de (A_O) se situe de préférence dans la plage de 5 à 80, de préférence de 10 à 60; la pénétration aux aiguilles de (A_G) selon la norme ASTM-D 1321 est de préférence ≤ 20 dmm, principalement dans la plage de 0,1 à 20, de préférence de 0,5 à 10 dmm. L'indice de saponification de (A_O) se situe avantageusement

15 dans la plage de 10 à 120, de préférence de 20 à 80. Parmi les cires microcristallines oxydées, on préférera celles dont la température de suintement se situe dans la plage de température de 90 à 120°C; parmi les cires de polyéthylène oxydées, éventuellement partiellement saponifiées, on

20 préférera celles dont la température de suintement se situe dans la plage de température de 102 à 140°C; parmi les cires de Fischer-Tropsch, on préférera en particulier les cires de Fischer-Tropsch partiellement saponifiées dont la température de suintement se situe dans la plage de températures de 85 à

25 120°C. Parmi les cires (A_O) mentionnées ci-dessus, on préférera les cires de polyéthylène oxydées, éventuellement partiellement saponifiées. Le poids spécifique des cires (A_O) mentionnées ci-dessus se situe avantageusement dans la plage de 0,9 à 1,05 g/cm³ à 20°C, tandis que l'on préférera parmi

30 les cires de polyéthylène oxydées tout particulièrement celles dont le poids spécifique se situe dans la plage de 0,93 à 1,02 g/cm³ à 20°C. Parmi les cires de polyéthylène oxydées, on préférera tout particulièrement celles dont le poids moléculaire moyen $\bar{M}_w$ se situe dans la plage de 1.000 à 20.000.

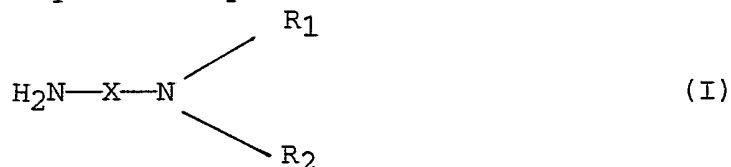
Les dérivés desdites cires (A_0) à modification cationique sont par exemple décrits dans le document

DE 36 21 345 A1 (correspondant aux documents

US-P 4.743.660 et 4.885.325) auquel on se réfèrera ici de

5 manière expresse.

Pour l'amidation des cires contenant des groupes carboxy conviennent en général n'importe quelles polyamines qui ne contiennent qu'un groupe amine primaire, tandis que les autres groupes amine seront secondaires ou tertiaires; 10
avantageusement, on utilisera des diamines aliphatiques et/ou aromatiques qui correspondent à la formule suivante :



15

dans laquelle :

X est un radical hydrocarbure bivalent contenant 2 à 8 atomes de carbone

20 R_1 est de l'hydrogène, un groupe alkyle en C_{1-24} , un groupe alcényle en C_{14-24} ou un groupe hydroxyalkyle en C_{2-4} , et

R_2 est de l'hydrogène, un groupe alkyle en C_{1-4} , un groupe hydroxyalkyle en C_{2-4} ou un groupe benzyle,

au maximum l'un des groupes R_1 et R_2 étant de l'hydrogène,

25 ou bien R_1 et R_2 , conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, désignent un noyau de morpholine.

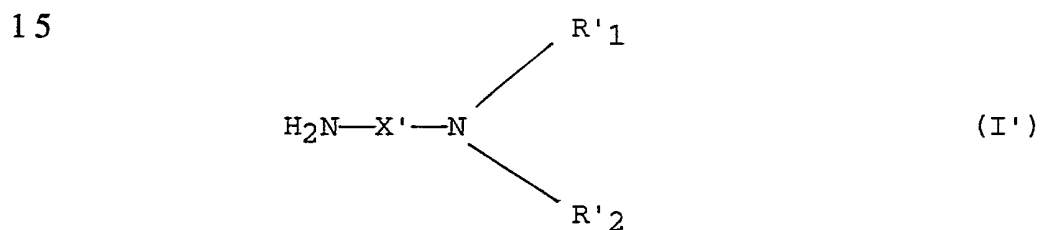
Le radical hydrocarbure bivalent X peut être aromatique ou aliphatique, par exemple le phénylène-1,4 ou -1,3, l'hexaméthylène, le tétraméthylène, l'isobutylène, le 30
propylène-1,3 ou l'éthylène. De préférence, X sera le propylène-1,3 ou l'éthylène, en particulier le propylène-1,3.

Le symbole R_1 peut désigner le radical alkyle d'une amine grasse saturée supérieure, par exemple, un groupe béhényle, arachidyle, stéaryle, palmityle, myristyle, lauryle ou nonyle 35
ou le radical alcényle d'une amine grasse insaturée, par exemple un groupe oleyle ou palmitoleyle; comme radicaux

hydroxyalkyle intervenant dans la signification de R_1 et également de R_2 , on citera principalement les groupes 2-hydroxypropyle et 2-hydroxyéthyle. On préfère tout particulièrement que les symboles R_1 et R_2 désignent des radicaux alkyle inférieur avec 1 à 4 atomes de carbone, en particulier un groupe éthyle ou méthyle.

De manière générale, on utilisera de préférence les amines de formule (I) qui dérivent de l'addition d'acrylonitrile à une amine de formule R_1R_2NH et de la réduction consécutive du groupe nitrile en groupe aminométhyle.

Les amines préférées de la formule (I) correspondent à la formule :



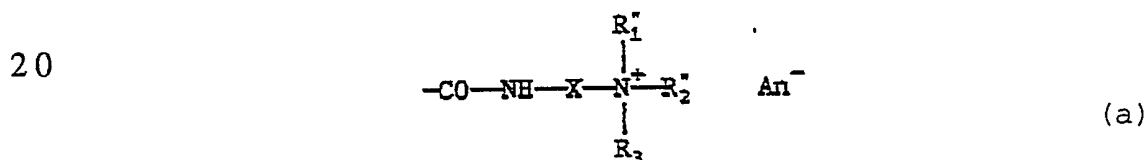
dans laquelle R'_1 et R'_2 sont respectivement un groupe alkyle en C_{1-2} , et

X' désigne de l'éthylène ou de préférence du propylène-1,3.

L'amidation des cires (A_0) contenant des groupes carboxy avec les polyamines correspondantes, en particulier celles de formule (I), se fait de manière générale dans les conditions d'amidation habituelles, notamment en bain fondu, dans des conditions de déshydratation, de préférence dans la plage de températures de 130 à 190°C. L'amidation est réalisée de manière avantageuse dans une mesure telle que l'indice d'acide d'origine de (A_0) soit réduit d'au moins 50 %. De préférence, l'indice d'acide de la cire amidée atteindra des valeurs qui sont ≤ 20 % de l'indice d'acide d'origine de la cire (A_0) contenant des groupes carboxy, oxydée et éventuellement partiellement saponifiée.

La quaternisation des cires amidées se fait de manière générale dans les conditions de quaternisation usuelles, notamment en bain fondu, de préférence à des températures de 80 à 140°C. Les radicaux introduits par la quaternisation sont de préférence des radicaux aliphatiques usuels de bas poids moléculaire, éventuellement substitués, qui sont de préférence exempts de substituants anioniques, en particulier les groupes benzyle, β-hydroxyéthyle ou alkyle en C₁₋₄. La quaternisation est réalisée de préférence dans une mesure telle que les groupes amino-amide présents soient quaternisés dans la plus grande partie, en particulier de préférence en sorte que pratiquement tous les groupes amino-amide quaternisables soient quaternisés.

Les radicaux quaternaires liés à l'ossature des cires (A), dérivés des amines de formule (I), peuvent être représentés par la formule suivante (a)



dans laquelle R₃ est un groupe alkyle en C₁-C₄, un groupe β-hydroxyéthyle ou un groupe benzyle, et An⁻ est un contre-anion incolore au cation d'ammonium, et R["]₁ et R["]₂ correspondent respectivement aux significations de R₁ et R₂, à l'exception de l'hydrogène et, lorsque, dans la formule (I), un des groupes R₁ et R₂ désigne l'hydrogène, dans R["]₁ ou R["]₂, il est remplacé à cet effet par une des significations de R₃. De préférence, R₃ désigne un groupe éthyle ou méthyle, en particulier un groupe méthyle. An⁻ désigne de préférence un

anion d'halogénure (du bromure ou de préférence du chlorure) ou en particulier de l'étho ou du méthosulfate.

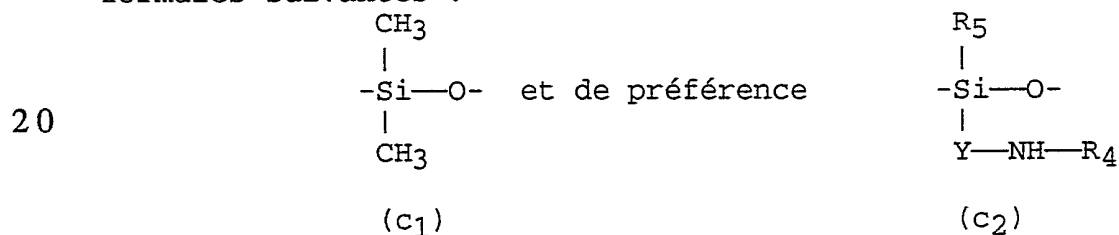
Les cires (A) peuvent être des cires unitaires à modification cationique ou également des mélanges de ces
5 cires, en particulier des mélanges de cires de polyéthylène modifiées par des cations avec des cires microcristallines oxydées et modifiées par des cations et/ou des cires de Fischer-Tropsch ou encore des mélanges de cires microcristallines oxydées modifiées par des cations avec des
10 cires de Fischer-Tropsch modifiées par des cations.

Comme cires (B), on considèrera en substance les cires paraffiniques, en particulier les cires qui peuvent être obtenues par le traitement du pétrole et/ou de résidus de distillation du pétrole, notamment les paraffines raffinées.
15 Ces cires peuvent également être caractérisées par leurs paramètres habituels, par exemple, par la pénétration aux aiguilles et éventuellement par le point de solidification et/ou la température de suintement. La pénétration aux aiguilles selon l'ASTM-D 1321 sera avantageusement ≤ 40 dmm, de préférence de l'ordre de 0,5 à 30 dmm. La température de suintement sera avantageusement $\geq 40^{\circ}\text{C}$, de préférence dans la
20 plage de 45 à 112°C.

Le rapport pondéral (B)/(A) se situe en particulier dans la plage de 0 à 3, principalement de 0,2 à 3, de préférence de
25 0,5 à 2.

Comme polydiorganosiloxanes (C) conviennent en général des polydiorganosiloxanes quelconques qui contiennent des radicaux hydrocarbure liés à un atome de Si, de préférence aliphatiques, éventuellement substitués par des groupes amino
30 et/ou substitués par des groupes non-ionogènes et qui peuvent être dispersés dans de l'eau à l'aide de dispersants appropriés. Avantageusement, ces radicaux hydrocarbure ne portent pas de substituants de modification ou, lorsqu'ils contiennent des substituants de modification, ces derniers
35 sont soit des substituants non ionogènes, soit de préférence,

des groupes amino aliphatiques liés à l'atome de Si par les ponts d'hydrocarbure. Les groupes amino présents peuvent éventuellement être substitués, en particulier, substitués par des groupes aliphatiques (à chaîne ouverte ou cyclo-aliphatique) ou amidés, de préférence acylés par un acide carboxylique aliphatique. En substance, on peut utiliser les polydiorganosiloxanes (C) qui sont connus comme agents d'apprêt de textiles, en particulier comme adoucissants de textiles, ou des produits analogues. On préfère les polydiméthylsiloxanes, qui peuvent avoir des terminaisons hydroxy, méthoxy, éthoxy, éthyle ou méthyle et qui contiennent des unités siloxy substituées par des groupes amine, de préférence via un radical hydrocarbure aliphatique inférieur. Principalement, les polydiorganosiloxanes susceptibles d'être utilisés (C) sont formés de motifs de base répétitifs de formules suivantes :



dans lesquelles :

Y est un radical hydrocarbure bivalent ayant 2 à 6 atomes de carbone,

R₄ est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un groupe -(CH₂)_m-NH₂

m est égal à 2 ou à 3

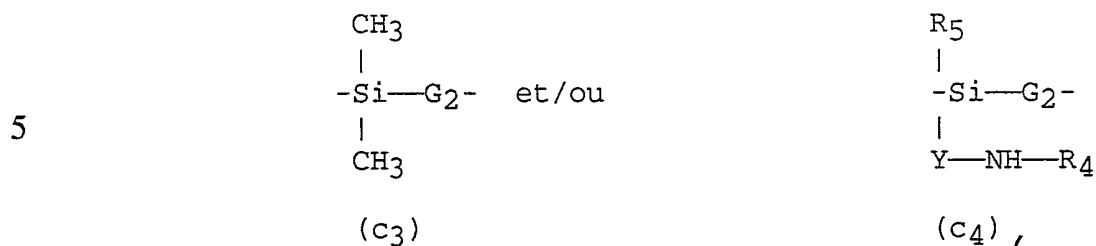
R₅ est un groupe -CH₃ ou -O-G₁

et

G₁ est l'hydrogène, un groupe méthyle ou la liaison avec des radicaux des formules mentionnées ci-dessous (c₃) ou (c₄) ou un radical de polysiloxane constitué des motifs (c₁) et/ou

(c₂).

Les groupes terminaux des chaînes de polysiloxanes correspondent de préférence aux formules suivantes :



10 dans lesquelles G₂ désigne un groupe méthyle, éthyle, méthoxy, éthoxy ou hydroxy.

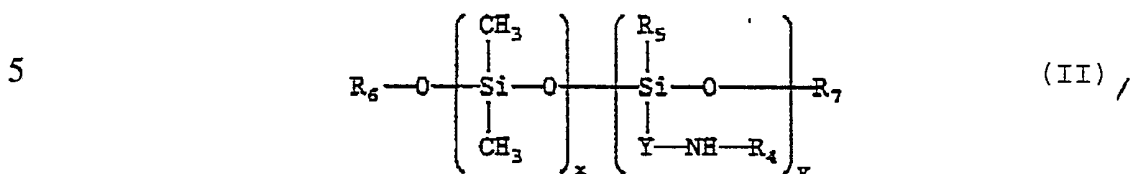
Dans les formules (c₂) et (c₄), Y désigne avantageusement un radical hydrocarbure aliphatique de préférence saturé ayant 3 à 4 atomes de carbone, en particulier le propylène-1,3 ou le
15 2-méthyl-propylène-1,3.

R₄ désigne de préférence l'hydrogène, un groupe aminoéthyle ou aminopropyle, en particulier un groupe aminoéthyle.

R₅ désigne de préférence un groupe méthyle.

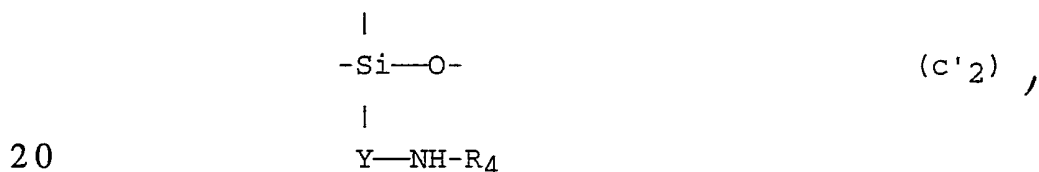
20 Les polydiorganosiloxanes (C) peuvent être des polysiloxanes unitaires ou des mélanges de divers polysiloxanes. Ils présentent avantageusement une viscosité de 500 à 30.000, principalement de 700 à 20.000, de préférence de 1.000 à 15.000 cP (Brookfield, viscosimètre à rotation Rv,
25 broche n° 5, 20°C). L'indice d'amine du polydiorganosiloxane (C) (entier) se situe avantageusement dans la plage de 0 à 5,0. Lorsque les polydiorganosiloxanes (C) contiennent des groupes amines, l'indice d'amine se situera de préférence dans la plage de 0,001 à 5, de préférence de 0,01 à 2, en
30 particulier de 0,02 à 1. Par indice d'amine, on entend ici le nombre de moles d'acide chlorhydrique nécessaire pour neutraliser tous les groupes amine dans 1000 g de substrat non protonaté (C).

Les polydiorganosiloxanes (C) préférés éventuellement
35 modifiés par des groupes amino peuvent être représentés schématiquement par la formule générale suivante :



10 dans laquelle R_6 et R_7 représentent respectivement un groupe de formule (c₃) ou (c₄) et les indices x et y sont choisis de telle sorte que le polymère présente les valeurs mentionnées ci-dessus pour l'indice d'amine et la viscosité. Le rapport du nombre de motifs de diméthylsiloxo au nombre de motifs

15 aminosiloxo, en particulier de formule :



se situera avantageusement dans la plage de 3/1 à 5.000/1, de préférence de 10/1 à 2.000/1, en particulier de 30/1 à 700/1.

25 Les polydiorganosiloxanes modifiés par des groupes amine (C) peuvent être préparés de manière connue en soi ou de manière analogue à des procédés connus, par exemple, par aminoalkylation de polydiorganosiloxanes correspondants, qui présentent des atomes d'hydrogène réactifs liés à un atome de Si, ou de préférence par réaction de silanes contenant des

30 groupes amine avec des mono ou des polydiorganosiloxanes réactifs non ionogènes, en particulier avec des alpha,oméga-dihydroxypolydiméthylsiloxanes, qui présentent avantageusement un poids moléculaire moyen $\bar{M}_N$ dans la plage de 500 à 10.000, de préférence de 1.000 à 7.000, ou avec des siloxanes

35 cycliques, par exemple, l'hexaméthylcyclotrisiloxane et/ou

l'octaméthylcyclotétrasiloxane. Comme aminosilanes, on utilisera principalement des triméthoxysilanes ou des diméthoxyméthylsilanes substitués par des groupes amine, dans lesquels le groupe amine est lié à l'atome de silicium par un
5 atome de carbone et correspond de préférence à la formule $-Y-NH-R_4$. Les radicaux $-Y-NH-R_4$ préférés sont le gamma-aminopropyle et le gamma(bêta-aminoéthylamino)propyle.

Si on le souhaite, les groupes amino présents dans la molécule de polysiloxane modifiée par les groupes amino
10 peuvent être alkylés, par exemple, par des groupes alkyle en C_{1-12} . Ces groupes alkyle peuvent être linéaires ou, lorsqu'ils contiennent 3 à 12 atomes de carbone, également ramifiés ou encore, lorsqu'ils contiennent une quantité $\geq$ à 6 atomes de carbone, ils peuvent être également cycliques; on
15 préférera utiliser parmi eux des radicaux aliphatiques en C_{4-9} , en particulier des radicaux cycloaliphatiques en C_{6-9} . Selon une autre variante, les groupes amino des polydiorganosiloxanes contenant des groupes amino peuvent être acylés, par exemple, avec des radicaux acide carboxylique
20 aliphatique qui contiennent 2 à 12 atomes de carbone, de préférence de tels radicaux qui contiennent 2 à 8 atomes de carbone et qui sont non substitués ou, lorsqu'ils contiennent 4 à 8 atomes de carbone, sont de préférence substitués par des groupes hydroxy.

25 L'alkylation des groupes amino du polydiorganosiloxane peut être partielle ou complète; on alkylera avantageusement au moins 20 moles %, en particulier 40 à 100 moles % des groupes amino alkylables présents. La préparation de ces groupes peut se faire de manière connue, par exemple, comme
30 décrit dans le document EP 306 935 A2 auquel on fait référence ici de manière expresse. Pour l'introduction de radicaux acyle, on peut par exemple utiliser des anhydrides d'acides correspondants ou, pour les radicaux acyle substitués par des groupe hydroxy, en particulier les lactones correspondantes
35 (par exemple, la gamma-butyrolactone, la gamma- ou la

delta-valérolactone et la gamma-, la delta- ou la epsilon-caprolactone). Les groupes amino présents peuvent être acylés partiellement ou totalement; par exemple 10 à 100, de préférence 30 à 90 moles % des groupes amino présents peuvent être acylés.

La préparation des polydiorganosiloxanes à fonction amino peut se faire de manière connue en soi, par exemple, comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.947.771 et 4.419.391, dans le brevet français n° 2.440.961 et dans les publications de brevets européennes EP-A 55.606, 68.671 et 417.047. L'acylation de polydiorganosiloxanes à fonction amine peut également se faire de manière connue en soi, par exemple comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.929.829, 3.440.261 et 4.507.455 ou dans le document EP-342.830 A2. On fait ici référence expresse aux brevets et aux publications mentionnés.

On peut utiliser des polydiorganosiloxanes unitaires ou également des mélanges de divers polydiorganosiloxanes, par exemple, de polydiméthylsiloxanes simples, qui, en dehors des motifs diméthylsiloxy et des groupes terminaux G₂, ne contiennent pas d'autres substituants et de polydiméthylsiloxanes à fonction amino dans lesquels les groupes amino peuvent être modifiés éventuellement comme décrit ci-dessus. Par exemple, dans le cas de polydiorganosiloxanes modifiés par des groupes amine et présentant un indice d'amine très bas (par exemple, de l'ordre de 0,001 à 0,4), ces mélanges peuvent être constitués de produits modifiés par des groupes amino et non modifiés par des groupes amino.

Le rapport pondéral (C)/(A) dans les dispersions (P) selon la présente invention peut varier dans une large mesure, de manière appropriée dans une plage efficace, avantageusement dans une plage de 0,05 à 15, de préférence de 0,1 à 12, tout particulièrement de 0,1 à 7. Selon une forme de réalisation particulière de la présente invention, le rapport pondéral

(C)/(A) des dispersions préférées de la présente invention (P') se situera dans la plage de 1,5 à 12, en particulier de 2 à 7.

5 Les préparations selon l'invention (P) contiennent les cires (A) et éventuellement (B) et les polydiorganosiloxanes (C) sous forme dispersée et on utilise à cet effet les dispersants (D).

10 Le système d'agents de dispersion (D) peut être constitué d'un ou plusieurs agents tensio-actifs, en particulier les suivants :

(D_O) un agent tension-actif non ionogène ou un mélange d'agents tensio-actifs non ionogènes,

(D_K) un agent tensio-actif cationique ou un mélange d'agents tensio-actifs cationiques,

15 et/ou

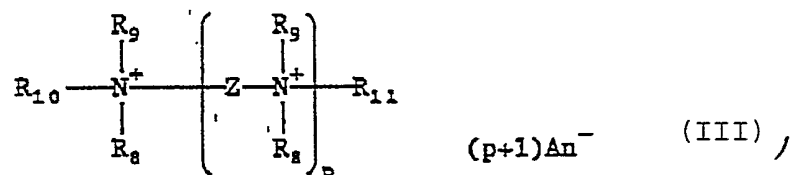
(D_X) un agent tensio-actif amphotère ou un mélange d'agents tensio-actifs amphotères.

20 Comme agents tensio-actifs non ionogènes (D_O), on peut utiliser de manière générale des composés connus qui contiennent au moins un groupe lipophile et au moins un groupe hydrophile non ionogène et dont les valeurs de HLB peuvent se situer, par exemple, dans la plage de 2 à 16 et peuvent présenter un caractère aliphatique et éventuellement également aromatique; de préférence, les agents tensio-actifs (D_O) sont
25 purement aliphatiques. On peut mentionner par exemple les types d'agents tensio-actifs suivants : les produits d'oxéthylation d'acides gras ou d'amides d'acides gras supérieurs, d'alcools gras supérieurs ou de mono ou dialkylphénols, d'esters partiels d'acides gras et de polyols
30 (par exemple la glycérine, le sorbitan ou le sorbitol) et leurs produits d'oxéthylation; éventuellement, les produits d'oxéthylation peuvent contenir une moindre fraction de motifs de propylèneoxy. On peut mentionner tout particulièrement les monoesters de sorbitan et d'acides gras en C₈-C₁₆ (de
35 préférence en C₁₁-C₁₄) et les produits d'oxéthylation

d'alcools gras ou d'amides d'acides gras, dans lesquels le radical gras contient avantageusement 8 à 22, de préférence 10 à 18 atomes de carbone. On peut mentionner tout particulièrement les produits d'oxéthylation des alcools gras et des amides d'acides gras suivants : l'alcool laurylique, l'alcool myristylique, l'alcool cétylique, l'alcool oleylique, l'alcool stéarylique et les alcools techniques, en particulier l'alcool gras de suif et l'alcool gras de coprah éventuellement hydrogénés ou distillés, ainsi que les amides d'acides gras analogues, et les alcools de synthèse primaires ou secondaires faiblement ou fortement ramifiés, par exemple, les alcools formés par synthèse oxo (par exemple, à partir de propylène), ceux des alcools qui ont 10 à 15 atomes de carbone étant préférés, principalement le triméthylnonanol, le tétraméthylnonanol et le tétraméthyl-décanol, en particulier l'alcool isotridécylique primaire, le tétraméthyl nonanol-1 ainsi que les alcools gras secondaires saturés en C₁₃₋₁₆.

Comme agents tensio-actifs cationiques (D_K), on considèrera de manière générale les agents tensio-actifs cationiques habituels qui contiennent au moins un radical hydrocarbure lipophile et au moins un groupe cationique hydrophile; comme groupes cationiques hydrophiles, on citera en particulier les groupes amine basiques et leurs dérivés protonatés ou quaternisés, principalement les groupes amino tertiaires et les groupes d'ammonium protonatés ou quaternisés. Les groupes d'ammonium peuvent éventuellement appartenir à un hétérocycle, par exemple un noyau de pyridinium ou d'imidazolinium. Eventuellement, les atomes d'azote peuvent être substitués par des chaînes d'hydroxyéthyle ou de polyéthylènes glycols. On peut en particulier mentionner les agents tensio-actifs cationiques de formule suivante :

5



dans laquelle :

10 R_8 désigne un groupe alkyle en C_{1-4} ou un radical de formule $-(CH_2-CH_2-O)_q-H$,

R_9 désigne respectivement l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe bêta-hydroxyéthyle ou un groupe benzyle,

R_{10} désigne un radical de formule $R_{12}-CH_2-$, $R_{12}-CO-NH-Z'-$ ou $R_{12}-CH_2-O-Z'-$,

15 R_{11} désigne un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical de formule $-(CH_2-CH_2-O)_qH$ ou R_{10} ,

R_{12} désigne un groupe hydrocarbure aliphatique ayant 7 à 23 atomes de carbone,

Z est un groupe alkylène en C_2-C_6 ,

20 Z' est un groupe alkylène en C_2-C_6 ,

Z'' est un groupe alkylène en C_2-C_6 ou $-CH_2-CHOH-CH_2-$

p est un nombre de 0 à 2, de préférence 0 à 1,

q désigne respectivement au moins 1, où

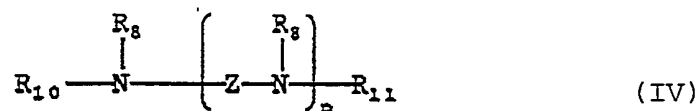
$\Sigma q \leq 70$,

25 et

An^- désigne un contre-ion au cation d'ammonium.

Lorsque, dans la formule (III), R_9 désigne de l'hydrogène, les bases libres protonables correspondantes de formule :

30



peuvent avantageusement être utilisées et elles peuvent être ensuite protonatées.

Le radical R_{12} contient avantageusement 11 à 21 atomes de carbone. Comme radical $R_{12}-CH_2-$, on tiendra compte
 5 principalement des radicaux lauryle, palmityle, cétyle, oleyle, stéaryle, béhényle, arachidyle, suifalkyle et cocoalkyle, ceux qui ont de 12 à 18 atomes de carbone étant préférés. Comme radical $R_{12}-CO-$, on mentionnera tout
 10 particulièrement les radicaux acyle des acides gras correspondants, par exemple les radicaux lauroyle, palmitoyle, myristoyle, oleoyle, stéaroyle, béhényle et arachidoyle, ainsi que les radicaux d'acides gras techniques, par exemple, l'acide gras de suif et l'acide gras de coprah, ceux qui ont 12 à 18 atomes de carbone étant préférés.

15 Z et Z' désignent de préférence Z_1 , c'est-à-dire de l'éthylène ou du propylène, et l'on préfère particulièrement le propylène-1,3.

Z'' désigne de préférence de l'éthylène, du propylène ou du 2-hydroxypropylène-1,3.

20 R_8 désigne de préférence un groupe méthyle, un groupe éthyle ou un radical de formule $-(CH_2-CH_2-O)_{q1}-H$.

R_9 désigne de préférence l'hydrogène ou un groupe R_9' , c'est-à-dire un groupe alkyle ou benzyle en C_1-C_4 .

25 R_{10} désigne de préférence R_{10}' , c'est-à-dire, $R_{12}-CH_2-$ ou $R_{12}-CO-NH-Z'-$.

R_{11} désigne de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un radical de formule $-(CH_2-CH_2-O)_{q1}-H$.

p désigne de préférence un nombre de 0 ou 1.

$q1$ désigne au moins 1, dans laquelle

30 $\sum q1 \leq 40$, de préférence ≤ 20 .

Dans un sous-groupe préféré des agents tensio-actifs cationiques (D_k) de formule (III), les significations sont les suivantes :

35 R_8 désigne R_8' , c'est-à-dire, un groupe méthyle ou éthyle,

R₉ désigne R₉' , de préférence un groupe méthyle ou éthyle,

R₁₁ désigne R₁₁' , c'est-à-dire un groupe alkyle en C₁-C₄, de préférence un groupe méthyle ou éthyle, et

5 l'indice p désigne p' , c'est-à-dire 0 ou 1, de préférence 0,

An⁻ désigne en l'occurrence un anion usuel, en particulier tel qu'il peut s'en produire par quaternisation.

10 Dans un autre sous-groupe préféré des agents tensio-actifs cationiques (D_k) de formule (III), les significations sont les suivantes :

R₈ désigne R₈" , c'est-à-dire un radical de formule -(CH₂-CH₂-O)_{q1}-H,

R₉ désigne l'hydrogène,

15 R₁₁ désigne R₁₁" , c'est-à-dire un radical de formule -(CH₂-CH₂-O)_{q1}H,

p désigne p" , c'est-à-dire 0 ou 1, et

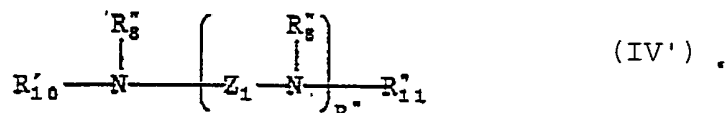
q désigne q1, c'est-à-dire au moins 1, dans lequel sigma q1 = 2 à 40, de préférence 2 à 20;

20 An⁻ désigne en l'occurrence un contre-ion comme il peut s'en produire par protonation.

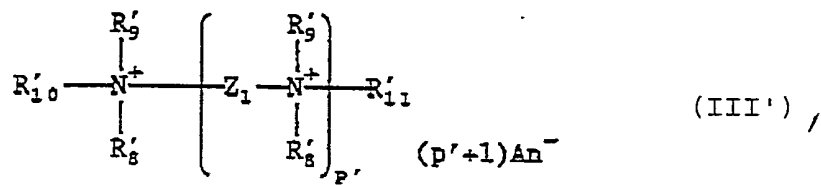
Les amines préférées de formule (IV) correspondent à la formule :

25

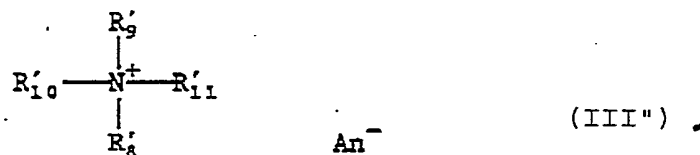
30



Les agents tensio-actifs quaternaires (D_K) correspondent
avantageusement à la formule :



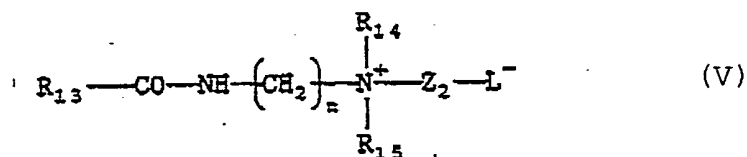
de préférence à la formule :



Comme agents tensio-actifs amphotères (D_X), on citera de
manière générale des agents tensio-actifs amphotères
quelconques, par exemple, ceux décrits dans B.R. BLUESTEIN and
Clifford L. HILTON "Amphoteric Surfactants" (vol. 12 de
"Surfactants Science Series" Marcel DEKKER INC., New York et
Bâle, 1982), en particulier aux chapitres 1 à 4. En
substance, on considère les agents tensio-actifs amphotères
qui contiennent, outre un radical hydrocarbure lipophile et un
groupe anionique (ou un groupe acide) dans la molécule, au
moins un groupe amine tertiaire, éventuellement protonaté, ou
un groupe d'ammonium quaternaire. Avantageusement, on
utilisera comme (D_X) des agents tensio-actifs amphotères dans
lesquels le groupe anionique (désigné comme groupe acide
libre) est un groupe acide carboxylique ou acide sulfonique et

le radical hydrocarbure lipophile sera un radical gras aliphatique qui est lié au restant de la molécule par un groupe carbamoyle ou sera le substituant en position 2 d'une imidazoline amphotère ou du noyau d'imidazolinium d'une
 5 bétaine de la série de l'imadazolinium. De préférence, on utilisera comme agents tensio-actifs amphotères (D_X) des agents tensio-actifs qui correspondent aux formules (II), (III), (IV) et/ou (V) [ou (Vbis)] du document EP 417.047 A2 auquel on fait ici référence de manière expresse. Parmi les
 10 agents tensio-actifs amphotères mentionnés, on préfère en particulier ceux de formule suivante :

15



20

dans laquelle :

$R_{13}-CO-$ est le radical acyle d'un acide gras ayant 8 à 24 atomes de carbone,

25 R_{14} est de l'hydrogène, un groupe alkyle en C_{1-4} , un groupe hydroxyalkyle en C_{2-4} ou un groupe benzyle,

R_{15} est un groupe alkyle en C_{1-4} ou un groupe hydroxyalkyle en C_{2-4} ,

Z_2 est un groupe alkylène en C_{1-3} ou un groupe 2-hydroxypropylène-1,3,

30 L^- est $-COO^-$ ou $-SO_3^-$, et

n est égal à 2 à 6.

$R_{13}-CO-$ désigne avantageusement le radical acyle d'un acide gras aliphatique ayant 12 à 20, de préférence 14 à 18 atomes de carbone, en particulier ceux énumérés ci-dessus.

R₁₄ désigne de préférence l'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, bêta-hydroxypropyle ou bêta-hydroxyéthyle, l'hydrogène et le groupe méthyle étant particulièrement préférés.

R₁₅ désigne de préférence un groupe méthyle, éthyle, 5 bêta-hydroxyéthyle ou bêta-hydroxypropyle, le groupe méthyle et en particulier le groupe bêta-hydroxyéthyle étant préférés.

-Z₂-L⁻ désigne de préférence le groupe carboxyméthyle ou tout particulièrement le groupe 2-hydroxy-3-sulfopropyle-1.

Lorsque, dans la formule (V) mentionnée ci-dessus, R₁₄ 10 désigne l'hydrogène, celle-ci représente la forme du sel interne; selon le pH, en particulier aux valeurs du pH alcalines, le composé respectif se présentera également sous la forme du sel externe correspondant.

Le type et la quantité des agents tensio-actifs (D) 15 seront choisis commodément de telle sorte que l'on puisse obtenir une dispersion aqueuse correspondante des cires et des polydiorganosiloxanes.

Les dispersions (P) selon la présente invention peuvent être préparées en mélangeant mutuellement les composés 20 respectifs afin de former une dispersion correspondante. Avantageusement, on mélangera une dispersion de cire aqueuse (W), qui contient les cires (A) et - dans la mesure où elles sont présentes - (B), avec une dispersion aqueuse (S) des polydiorganosiloxanes (C), au moins une partie des dispersants 25 (D) étant contenue dans ces dispersions et on pourra ajouter le dispersant éventuel restant ou un autre dispersant éventuel (D) et/ou de l'eau supplémentaire ainsi que d'autres additifs éventuels [par exemple (E), (F) et/ou (G) comme défini ci-dessous] simultanément ou ultérieurement. On préfère tout 30 particulièrement préparer une dispersion aqueuse (W') des cires (A) et (B) qui contient comme dispersants : (D') au moins un agent tensio-actif cationique (D_K) et/ou au moins un agent tensio-actif non ionogène (D_O), et celle-ci est mélangée avec une dispersion aqueuse (S') de (C), qui contient 35 comme agent dispersants :

(D") au moins un agent tensio-actif non ionogène (D_0) et au moins un agent tensio-actif cationique (D_K) et/ou au moins un agent tensio-actif amphotère (D_X), et éventuellement avec un autre agent tensio-actif (D) et/ou de l'eau.

(D') sera avantageusement un système d'agents dispersants de type cationique, c'est-à-dire, constitué de (D_K) éventuellement en mélange avec (D_0); lorsqu'il s'agit d'un mélange de (D_K) et (D_0), on préfère que (D_K) prédomine vis-à-vis de (D_0); on préfère particulièrement que (D') soit constitué de (D_K). Le rapport pondéral de (D') à la cire [(A) et, le cas échéant, (B)] sera choisi de manière appropriée de telle sorte que l'on puisse obtenir une dispersion aqueuse et se situera en particulier dans la plage de 5 à 80, avantageusement de 10 à 60, de préférence de 12 à 40 parties en poids de (D') par 100 parties en poids de la cire totale.

Avantageusement, on préparera des dispersions de cires concentrées aqueuses fines (W) ou (W'), qui présentent une teneur en substance sèche, de préférence, dans la plage de 10 à 60, en particulier de 15 à 50 % en poids.

On préfère tout particulièrement utiliser des dispersions de cires (W) ou (W') telles que décrites dans le document DE 36 21 345 A1 et en particulier celles qui sont préférées dans ce document. La préparation de dispersions de cires peut se faire de manière connue, en particulier par mélange des cires et des agents tensio-actifs en bain fondu, puis dilution à l'aide d'eau, les composants quaternisés pouvant être également avantageusement préparés en quaternisant les produits non quaternisés respectifs en mélange mutuel, par exemple, les mélanges de cire quaternisée (A) et d'agent tensio-actif quaternisé (D_K). La préparation des dispersions de cire (W), en particulier de (W'), se fera avantageusement comme décrit dans le document DE 36 21 345 A1 et tout particulièrement comme on le préfère dans ce document.

Les polydiorganosiloxanes (C) peuvent, pour la préparation d'une dispersion (S), en particulier (S'), être avantageusement dispersés à l'aide d'un système d'agents de dispersion (D") dans de l'eau de manière connue en soi, de
5 préférence de sorte que l'on obtienne une dispersion très fine ou également une microdispersion. Par dispersion fine, on entend en particulier une dispersion dont les particules dispersées présentent principalement un calibre particulaire $\leq$ 5 micromètres, en particulier en sorte que pratiquement toutes
10 les particules dispersées aient un calibre particulaire $\leq$ 5 micromètres; par microdispersion, on entend ici une dispersion dans laquelle les particules dispersées présentent principalement un calibre particulaire $\leq$ 1 micromètre, en particulier en sorte que pratiquement toutes les particules
15 dispersées aient un calibre particulaire $\leq$ 1 micromètre, de préférence $\leq$ 0,8 micromètre. Occasionnellement, la translucidité de la préparation peut également être utilisée pour servir d'échelle pour la finesse de la dispersion. Les plages de calibres particuliers peuvent être obtenues par
20 exemple par la mesure de la dispersion lumineuse (par exemple, la dispersion de lumière laser).

Les dispersions de silicones (S) ou (S') peuvent être préparées de manière connue en soi commodément par mélange approprié des agents tensio-actifs respectifs, en particulier
25 (D_O) et éventuellement (D_K) et/ou (D_X), avec les silicones respectives (C) et la quantité d'eau nécessaire. Dans le cas de silicones à fonction amino (C), il est particulièrement avantageux de régler le pH des dispersions à des valeurs acides, c'est-à-dire inférieures à pH 7, de préférence dans la
30 plage de pH de 3 à 6,5. Les agents tensio-actifs non ionogènes (D_O) seront avantageusement tels que leur valeur HLB se situe dans la plage de 4 à 16, et l'on préférera tout particulièrement utiliser un mélange d'au moins deux agents tensio-actifs non ionogènes (D_O), notamment de ceux qui sont
35 plus réceptifs aux silicones, c'est-à-dire en particulier des

agents tensio-actifs plus lipophiles (D_0), de préférence avec un HLB dans la plage de 4 à 12, et des agents tensio-actifs plus hydrophiles (D_0), c'est-à-dire en particulier des agents tensio-actifs qui ont un HLB de préférence dans la plage de 12 à 16; la valeur HLB de l'agent tensio-actif plus hydrophile (D_0) sera avantageusement plus élevée d'au moins 0,5 unité, en particulier de 1 à 4 unités, que celle de l'agent tensio-actif plus lipophile (D_0). Le rapport pondéral des agents tensio-actifs non ionogènes plus hydrophiles aux agents tensio-actifs non ionogènes plus lipophiles (D_0) dans (D'') se situera avantageusement dans la plage de 0,5 à 8, principalement de 0,75 à 5, de préférence de 1,3 à 3. Lorsque l'on utilise (D_x), le rapport pondéral (D_x)/(C) sera avantageusement dans la plage de 0,05 à 0,7, de préférence de 0,1 à 0,5. Le rapport pondéral (D_0)/(C) se situera avantageusement dans la plage de 0,05 à 0,6, de préférence de 0,07 à 0,5. Avantageusement, on utilisera dans (S) ou dans (S') par partie en poids de (C) 0 à 0,6 partie en poids, de préférence 0 à 0,3 partie en poids de (D_k).

Les dispersions de silicones aqueuses (S), en particulier (S'), contiennent avantageusement par partie en poids de (C) 0,05 à 1,1, de préférence 0,1 à 0,9 partie en poids de (D''). La teneur en substance sèche de ces dispersions (S) ou (S') se situera avantageusement dans la plage de 15 à 70 % en poids, de préférence de 20 à 60 % en poids, en particulier de 25 à 50 % en poids; le pH se situera avantageusement dans la plage de 3 à 9, de préférence de 4 à 8.

Par le choix approprié des silicones (C) et des agents tensio-actifs (D''), la succession des additions, le choix des températures et des valeurs de pH respectives ainsi que le type et le réglage de l'appareillage de mélange, on peut préparer des dispersions très fines, en particulier même des microdispersions. La préparation des dispersions de silicones est généralement connue dans la technique et également décrite dans la littérature professionnelle, par exemple, dans les

demandes de brevets européennes publiées EP 138 192 A1, 186 847 A1, 378 828 A2 et 417 047 A2, dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4.380.503 et 4.816.506, dans les demandes de brevets britanniques publiées GB-A 1.191.289, 1.598.845 et 2.215.729, dans la demande de brevet français publiée FR-A 2.333.562, dans le brevet de la RDA n° 133.196 et dans "TORAY Technical Information M-011 about TORAY silicone SF 8417 Fluid". On fera référence expresse à tous ces documents dans la présente demande.

Les mélanges de cires et d'agents tensio-actifs seront avantageusement dispersés dans l'eau à des températures qui correspondront au moins partiellement à la plage de fusion des cires, après quoi ils peuvent être refroidis.

Les polydiorganosiloxanes (C) peuvent être dispersés selon divers procédés, par exemple, comme décrit dans la littérature de référence mentionnée ci-dessus.

Les deux dispersions (W) et (S), en particulier (W') et (S'), peuvent être mélangées l'une à l'autre par simple agitation, par exemple, à des températures de l'ordre de 10° aux températures de la plage de fusion des cires, ou bien on peut introduire sous agitation, par exemple, la dispersion de cires encore chaudes (W) (par exemple à 80 à 95°C) dans la dispersion de silicones froide (S) (par exemple à 10 à 30°C) ou vice versa, par exemple, la dispersion de silicone froide (S) peut être introduite sous agitation dans la dispersion de cires encore chaudes (W) en arrêtant le chauffage. Si on le souhaite, on peut additionner un autre dispersant (D) et/ou de l'eau. Lorsqu'on ajoute séparément un autre dispersant (D), celui-ci sera avantageusement : (D'') au moins un dispersant cationique (D_K) et/ou au moins un dispersant amphotère (D_x), éventuellement en mélange avec au moins un dispersant non ionogène (D_O).

De préférence, (D'') sera constitué d'au moins un dispersant cationique (D_K) éventuellement en mélange avec un

dispersant (D_X). Tout particulièrement, (D''') sera de préférence constitué exclusivement de (D_K).

Selon un autre aspect important de la présente invention, on prépare les dispersions (P), c'est-à-dire (P'') dans
5 lesquelles le rapport pondéral (C)/(A) se situe dans la plage de 0,05 à 1,5, de préférence de 0,1 à 1,0; le rapport pondéral (D_K)/[(A) + (B) + (C)] sera avantageusement dans la plage de 0,1 à 1,2, de préférence de 0,2 à 0,8. Le rapport pondéral (A)/(B) est tel que décrit ci-dessus et en particulier tel que
10 préféré ci-dessus; de même, les rapports pondéraux de (D_O) et de (D_X) à (C) sont en l'occurrence tels que décrits ci-dessus et en particulier tels que préférés ci-dessus.

La totalité des agents tensio-actifs (D) [de préférence sous la forme de (D') et (D'') et éventuellement d'un autre
15 dispersant (D), de préférence (D''')] seront choisis avantageusement de telle sorte que, dans la dispersion préparée (P) [de préférence également dans (P')], le rapport pondéral de la totalité des agents tensio-actifs (D) à [(A) + (B) + (C)] se situera dans la plage de 0,1 à 1,3, de
20 préférence de 0,1 à 0,8. Dans (P''), le rapport pondéral de la totalité des agents tensio-actifs (D) à [(A) + (B) + (C)] se situera de préférence dans la plage de 0,2 à 1,2, tout particulièrement de 0,3 à 1,0.

La teneur en substance sèche des dispersions aqueuses
25 selon la présente invention (P) se situera avantageusement dans la plage de 15 à 75, de préférence de 20 à 60 % en poids sur base du poids total de (P).

Le pH des dispersions (P) se situera avantageusement dans la plage des pH faiblement basiques à nettement acides,
30 avantageusement dans la plage de pH de 3 à 9, de préférence dans une plage de pH allant d'un pH presque neutre à un pH faiblement acide, en particulier dans la plage des pH de 5 à 7.

Les dispersions selon la présente invention (P) peuvent
35 contenir, en dehors des composants indiqués (A), (B), (C) et

(D), éventuellement de petites fractions d'autres additifs, notamment :

(E) des acides et/ou des bases pour régler le pH,

5 (F) des solvants et/ou des agents d'imprégnation, en particulier pour la préparation des polysiloxanes ou pour la préparation des dispersions (C) et/ou

(G) des agents de conservation et des parfums.

10 Les composants (E) sont en général des bases ou des acides usuels, en particulier tels que décrits dans le document EP 417 047 A2.

Les composants (F) sont principalement tels que décrits dans le document EP 417 047 A2 et sont utilisés également avantageusement dans les rapports de quantité indiqués dans ce document.

15 Comme agents de conservation (G), on peut utiliser surtout des biocides (fongicides, bactéricides) et/ou des agents antigel [par exemple des mono- ou di-(C₂₋₄-alkylène)-glycols, la glycérine ou le butane-1,3-diol].

20 De préférence, les dispersions (P) selon la présente invention ne contiennent, en dehors des composants mentionnés ci-dessus (A), (C), (D) et de l'eau et éventuellement (B), (E), (F) et/ou (G), aucun autre additif.

25 Les dispersions selon l'invention (P) sont très fines et se distinguent par leur stabilité au stockage.

30 Les dispersions (P) selon l'invention servent d'agents d'apprêt pour des matières fibreuses, et peuvent, telles qu'elles ont été formulées, être utilisées et appliquées pour la formulation des bains d'application ou peuvent, le cas échéant, être diluées avant l'application en milieu aqueux par de l'eau pour obtenir des dispersions mères plus diluées selon les besoins. Elles conviennent à l'apprêt de matières fibreuses, principalement de matières textiles, à partir d'un milieu aqueux, notamment pour améliorer les propriétés de

douceur au toucher et de glissement, en particulier à titre d'adoucissant ou d'assouplissant.

Elles conviennent à n'importe quelle matière textile, telle qu'on en trouve dans l'industrie textile, notamment les
5 matières naturelles, synthétiques et semi-synthétiques et leurs mélanges, en particulier la cellulose naturelle ou régénérée ou modifiée, les polyamides naturels ou synthétiques, les matières contenant des polyesters, des polyuréthannes ou du polyacrylonitrile, ainsi que leurs
10 mélanges (par exemple, PES/CO et PAN/CO). La matière peut se présenter sous une forme de traitement quelconque, par exemple, sous la forme de fibres lâches, de filaments, de fils, d'écheveaux et de bobines, de tissus, de non tissés, de nappes, de feutres, de tapis, de velours, de produits tuftés
15 ou également de produits semi-finis ou finis. De préférence, on apprêtera selon la présente invention des bobines croisées, des nappes de tissu, des tubes textiles (en particulier des tubes de tricot) ou des articles textiles. De préférence, on apprêtera selon la présente invention des articles teints, en
20 particulier des articles teints cellulosiques.

L'apprêt se fait commodément en milieu aqueux nettement acide à faiblement basique, en particulier dans la plage de pH de 3,0 à 8,5. La concentration des préparations selon la présente invention par rapport au substrat peut varier selon
25 le type et la disponibilité du substrat ainsi que selon l'effet souhaité dans de larges mesures et atteint avantageusement - calculée par la somme des composants [(A) + (B) + (C)] - des valeurs qui se situent dans la plage de 0,01 à 2, de préférence de 0,1 à 1,5 % en poids de [(A) + (B) +
30 (C)] par rapport au poids à sec du substrat.

Le procédé d'apprêtage selon la présente invention sera avantageusement réalisé en dernier stade d'apprêtage de la matière, de préférence à la suite d'un blanchiment et/ou d'un procédé de teinture, éventuellement conjointement avec un
35 traitement supplémentaire, par exemple, un apprêtage par une

résine synthétique de la matière fibreuse. L'apprêtage peut être réalisé selon n'importe quel procédé usuel en soi, par exemple, par un procédé d'imprégnation ou par un procédé d'extraction. Dans le procédé d'extraction, on peut utiliser

5 une procédure où le temps de séjour dans le bain sera long ou bref, par exemple, dans des conditions d'application du bain de 100:1 à 4:1, en particulier entre 60:1 et 5; la température d'application pouvant également se situer aux valeurs habituelles, en particulier dans la plage comprise entre la

10 température ambiante et 60°C, de préférence dans la plage de 25 à 40°C; la valeur du pH se situera de préférence dans la plage de 4 à 8. L'imprégnation pourra également être réalisée selon un procédé usuel en soi, par exemple, par immersion, foulardage ou application de mousse, de préférence à des

15 températures de 15 à 40°C et à des valeurs du pH dans la plage de 4 à 8. Après l'opération d'imprégnation ou d'extraction, le produit traité peut être séché de manière habituelle, en particulier à 30 à 180°C, de préférence à 60 à 140°C. Des apprêts de résine synthétique peuvent être fixés aux

20 températures habituelles, en particulier à 130 à 190°C, de préférence à 140 à 180°C.

Les dispersions (P") conviennent particulièrement à une application selon le procédé d'extraction, en particulier dans des systèmes et des appareillages dans lesquels le bain et/ou

25 le substrat sont soumis à une sollicitation dynamique élevée, par exemple, dans des appareils de teinture à buses, des bobines croisées, des barques à tourniquet ou par exemple (en ce qui concerne uniquement le bain) également par une technique de pulvérisation, dans ce dernier cas éventuellement

30 avec un apprêtage de résine synthétique comme mentionné ci-dessus.

Les dispersions (P') conviennent particulièrement à une application selon le procédé d'imprégnation mentionné ci-dessus et peuvent également être utilisées dans des

35 procédés d'extraction dans lesquels le bain ou l'article ne

sont pas soumis à une sollicitation dynamique particulièrement forte (ourdisage dans le bain) comme dans des appareils de teinture à buses ou dans le cas d'apprêtage de bobines croisées par refoulement du bain à travers la bobine.

- 5 Grâce à l'apprêtage selon l'invention avec P, on peut obtenir, outre une douceur au toucher de haute permanence de la matière textile exceptionnelle, très agréable et pas du tout lisse de manière non souhaitée, également une
- 10 le traitement à sec mécanique, notamment en matière de couture.

Dans les exemples suivants, les parties désignent des parties en poids et les pourcentages des pourcentages en poids; les températures sont indiquées en °C; les parties en

15 poids se réfèrent aux parties en volume comme le g au ml, C.I. désigne l'index de couleurs.

On utilise les cires, les polydiorganosiloxanes, les agents tensio-actifs, les dispersions de cires et les dispersions de polydiorganosiloxanes suivants :

20 Cires oxydées (A₀)

(A₀₁) Polyéthylène oxydé (PED 522 de la firme HOECHST AG, RFA) avec les spécifications suivantes :

Densité	0,96
Température de suintement	103°C
25 Point de solidification	83-88°C
Pénétration aux aiguilles	
ASTM-D 1321	4-6 dmm
Indice d'acide	25
Indice de saponification	50

30 Cires à modification cationique (A)

(A₁) Produit réactionnel de 224 parties de (A₀₁) avec 11,2 parties de 3-(diméthylamino)-propylamine et de 11,1 parties de sulfate de diméthyle selon l'exemple 1 du document DE 36 21 345 A1.

Cires de paraffines non oxydées (B)

- | | | |
|----|---|-----------|
| | (B ₁) Température de suintement | 58-60°C |
| | Pénétration aux aiguilles | |
| | (ASTM-D 1321) | 20 dmm |
| 5 | (B ₂) Point de solidification | 54-56°C |
| | Température de suintement | 56°C |
| | Pénétration aux aiguilles | |
| | (ASTM-D 1321) | 20 dmm |
| 10 | (B ₃) Point de solidification | 94-98°C |
| | Température de suintement | 105-108°C |
| | Pénétration aux aiguilles | |
| | (ASTM-D 1321) | 1-3 dmm |

Polydiorganosiloxanes (C)

- 15 (C₁) Polydiméthylsiloxane unitaire à fonction amino* avec des groupes triméthylsilyle terminaux; indice d'amine = 0,6; viscosité = 1.000 cP.
- (C₂) Mélange de polydiméthylsiloxanes non unitaires constitué de polydiméthylsiloxanes à fonction amino* et sans fonction amine avec des groupes hydroxy terminaux; indice d'amine = 0,05; viscosité = 2.600 cP.
- 20 (C₃) Polydiméthylsiloxane unitaire à fonction amino* avec des groupes hydroxy réactifs terminaux; indice d'amine = 0,3; viscosité = 5.000 cP.
- 25 (C₄) Polydiméthylsiloxane unitaire à fonction amino* avec des groupes triméthylsilyle terminaux; indice d'amine = 0,4; viscosité = 10.000 cP.
- (C₅) Polydiméthylsiloxane unitaire à fonction amino* avec des groupes hydroxy réactifs terminaux; indice d'amine = 0,13; viscosité = 10.000 cP.
- 30 (C₆) Polydiméthylsiloxane unitaire à fonction amino* avec des groupes triméthylsilyle terminaux et présentant un indice d'amine (avant acétylation) = 0,3 et une viscosité (avant acétylation) = 1.000 cP, 50 moles % des groupes amino étant
- 35 acétylés.

* Avec un groupe $-\text{[CH}_2\text{]}_3-\text{NH}-\text{[CH}_2\text{]}_2-\text{NH}_2$ lié à l'atome de silicium.

Dispersants (D_O)

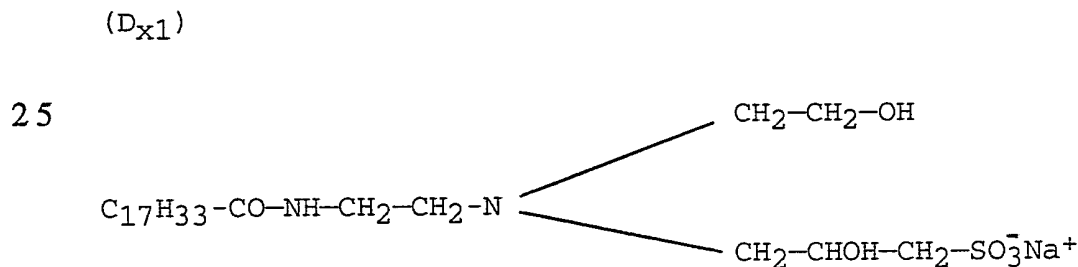
- (D_{O1}) Produit d'addition de 6 moles d'oxyde d'éthylène sur
5 1 mole d'alcool isotridécyclique technique**
(D_{O2}) Produit d'addition de 8 moles d'oxyde d'éthylène sur
1 mole d'alcool isotridécyclique technique**
(D_{O3}) Produit d'addition de 6 moles d'oxyde d'éthylène sur
1 mole de 2,6,8-triméthylnonanol-4 (Tergitol TMN-6, Union
10 Carbide)
(D_{O4}) Produit d'addition de 4 moles d'oxyde d'éthylène sur
1 mole d'alcool isotridécyclique technique**
(D_{O5}) Produit d'addition de 9,5 moles d'oxyde d'éthylène
sur 1 mole d'alcool isotridécyclique technique**
15 (D_{O6}) Produit d'addition de 5 moles d'oxyde d'éthylène sur
1 mole d'alcool laurylique

** Mélange d'isomères technique provenant de l'oxosynthèse.

Dispersants (D_K)

- (D_{K1}) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{CO}-\text{NH}-\text{[CH}_2\text{]}_3-\text{N}^+\text{[CH}_3\text{]}_3 \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$
20 (D_{K2}) Produit d'addition de 15 moles d'oxyde d'éthylène
sur 1 mole d'amine grasse de suif.

Dispersants (D_X)



30 Dispersions de silicone (S)

Les polysiloxanes à fonction amino sont protonatés par l'acide acétique et, en fin de réaction, le pH est réglé par l'acide chlorhydrique.

- (S₁) Dispersion aqueuse de
35 33 parties de silicone (C₁)

- 2 parties d'agent tensio-actif (D_{O1})
 4 parties d'agent tensio-actif (D_{O2})
 de l'eau jusqu'à 100 parties de la dispersion totale (S_1).
 pH 6,5. Granulométrie moyenne entre 0,6 et 1,5 micromètres.
- 5 (S_2) Dispersion aqueuse de
 33 parties de silicone (C_2)
 3,3 parties d'agent tensio-actif (D_{O3})
 de l'eau jusqu'à 100 parties de la dispersion totale (S_2)
 pH 6,5. Granulométrie moyenne entre 0,6 et 1,5 micromètres.
- 10 (S_3) Microdispersion aqueuse de
 20 parties de silicone (C_3)
 3 parties d'agent tensio-actif (D_{O4})
 5 parties d'agent tensio-actif (D_{O5})
 5 parties d'agent tensio-actif (D_{X1})
 15 0,8 partie d'agent tensio-actif (D_{K1})
 0,5 partie d'agent tensio-actif (D_{K2})
 3 parties de 1,3-butanediol
 Eau jusqu'à 100 parties de la dispersion totale (S_3).
 pH 4,5. Granulométrie moyenne < 0,6 micromètre.
- 20 (S_4) Microdispersion aqueuse de
 20 parties de silicone (C_4)
 2,5 parties d'agent tensio-actif (D_{X1})
 4 parties d'agent tensio-actif (D_{O4})
 8 parties d'agent tensio-actif (D_{O5})
 25 Eau jusqu'à 100 parties de la dispersion totale (S_4).
 pH 4,5. Granulométrie moyenne < 0,6 micromètre.
- (S_5) Dispersion aqueuse de
 33 parties de silicone (C_5)
 4,2 parties d'agent tensio-actif (D_{O6})
 30 1,8 partie d'agent tensio-actif (D_{O5})
 Eau jusqu'à 100 parties de la dispersion totale (S_5).
 pH 6. Granulométrie moyenne entre 0,6 et 1,5 micromètre.
- (S_6) Microdispersion aqueuse de
 20 parties de silicone (C_6)
 35 4 parties d'agent tensio-actif (D_{O4})

8 parties d'agent tensio-actif (D_{o5})
2,5 parties d'agent tensio-actif (D_{x1})
Eau jusqu'à 100 parties de la dispersion totale (S_6).
pH 4,5. Granulométrie moyenne < 0,6 micromètre.

5 Dispersions de cires (W)

- (W_1) Dispersion de cire aqueuse préparée comme dans l'exemple 8 du document DE 36 21 345 A1 et constituée de :
- 10 parties de cire de paraffine (B_1)
- 10 parties de cire à modification cationique (A_1)
- 5 parties de dispersant (D_{k1})
- et de l'eau jusqu'à 100 parties de la dispersion totale (W_1).
- (W_2) Dispersion de cire aqueuse préparée comme dans l'exemple 1 du document DE 36 21 345 A1 et constituée de :
- 10 parties de cire de paraffine (B_2)
- 10 parties de cire à modification cationique (A_1)
- 5 parties de dispersant (D_{k1})
- et de l'eau jusqu'à 100 parties de la dispersion totale (W_2).
- (W_3) Dispersion de cire aqueuse préparée comme suit :
- 160 parties de paraffine (B_2) sont préparées, fondues et chauffées à 110°C. Ensuite, on ajoute 160 parties de cire cationique (A_1) ainsi que 80 parties de dispersant (D_{k1}). Aussitôt que l'on obtient un bain de fusion homogène, on l'ajoute rapidement à 600 parties d'eau à 95°C. On obtient une dispersion fine qui est encore agitée pendant 30 minutes à 95°C. Ensuite, le tout est refroidi à température ambiante.
- (W_4) Dispersion de cire aqueuse préparée comme dans l'exemple 4 du document DE 36 21 345 A1 et constituée de :
- 10 parties de cire de paraffine (B_3)
- 10 parties de cire à modification cationique (A_1)
- 5 parties de dispersant (D_{k1})
- et de l'eau jusqu'à 100 parties de la dispersion totale (W_4).

Exemple 1 : Dispersion (P_1)

55 parties de dispersion de cire (W_1) et 45 parties de dispersion de silicone (S_1) sont agitées l'une avec l'autre à température ambiante (= 20°C).

5 Exemples 2 - 7 : Dispersions (P_2) à (P_7)

On procède comme décrit dans l'exemple 1, à ceci près que les dispersions suivantes (W) et (S) sont agitées l'une avec l'autre à température ambiante :

Dispersion (P_2) : 50 parties de dispersion (W_1) + 50 parties de dispersion (S_2)

Dispersion (P_3) : 30 parties de dispersion (W_3) + 70 parties de dispersion (S_3)

Dispersion (P_4) : 30 parties de dispersion (W_3) + 70 parties de dispersion (S_4)

15 Dispersion (P_5) : 50 parties de dispersion (W_4) + 50 parties de dispersion (S_1)

Dispersion (P_6) : 55 parties de dispersion (W_2) + 45 parties de dispersion (S_5)

20 Dispersion (P_7) : 30 parties de dispersion (W_3) + 70 parties de dispersion (S_6).

Exemple 8 : Dispersion (P_8)

100 parties de dispersion de cire (W_2), 10 parties de dispersion de silicone (S_5) et 4 parties de dispersant (D_{k1}) sont mélangées les unes aux autres à 50°C.

25 Exemple d'application A

Un tricot de coton de simple jersey (blanchi, non traité par azureur optique) a été trempé à 40°C et un rapport du bain de 1:30 dans un bain aqueux qui, par rapport au substrat, contenait 3 % de la dispersion (P_1) préparée comme décrit dans l'exemple 1. Au bout de 20 minutes à pH 5,0, 40°C et mouvement continu du substrat, ce tricot a été retiré du bain et séché pendant 70 à 90 secondes à 140°C sous tension (à la dimension originale).

Exemple d'application B

Un tricot de coton de simple jersey (blanchi, non traité par azureur optique) a été foulardé à température ambiante jusqu'à une absorption en poids sec de 100 % avec un bain aqueux qui contenait 30 g/l de la dispersion (P_1) préparée
5 comme décrit dans l'exemple 1. Ensuite, la matière foulardée a été séchée pendant 70 à 90 secondes à 140°C.

Exemple d'application C

Une crétonne de coton (blanchie, traitée à la soude, non
10 traitée par azureur optique) a été foulardée à température ambiante jusqu'à une absorption en poids sec de 100 % avec un bain aqueux qui contenait 30 g/l de la dispersion P_1 préparée comme décrit dans l'exemple 1, 100 g/l d'une solution aqueuse à 50 % de dihydroxydiméthyloléthylèneurée et 15 g/l de
15 chlorure de magnésium. Ensuite, la matière foulardée a été séchée pendant 100 secondes à 170°C.

Exemple d'application D

On a procédé de la même manière que dans l'exemple d'application B, à ceci près que l'on a utilisé la dispersion
20 (P_2) préparée selon l'exemple 2 au lieu de la dispersion (P_1).

Exemple d'application E

On a procédé de la même manière que dans l'exemple d'application D, à ceci près que l'on a utilisé un interlock de tricot de coton au lieu du tricot de coton de simple
25 jersey.

Exemple d'application F

On a procédé de la même manière que dans l'exemple d'application E, à ceci près que l'on a utilisé la dispersion (P_3) préparée selon l'exemple 3 au lieu de la dispersion (P_2).

30 Exemple d'application G

On a procédé de la même manière que dans l'exemple d'application B, à ceci près que l'on a utilisé, au lieu du tricot de coton de simple jersey non teint, un tissu de polyester teint avec 0,4 % de C.I. Disperse Blue 183 et que

l'on a utilisé au lieu de la dispersion (P_1) la dispersion (P_4) préparée selon l'exemple 4.

Exemple d'application H

5 On a procédé de la même manière que dans l'exemple d'application B, à ceci près que l'on a utilisé, au lieu du tricot de coton de simple jersey non teint, un tissu de coton teint avec 0,8 % de C.I. Direct Blue 77 et que l'on a utilisé au lieu de la dispersion (P_1) la dispersion (P_5) préparée selon l'exemple 5.

10 Exemple d'application I

On a procédé de la même manière que dans l'exemple d'application C, à ceci près que l'on a utilisé, au lieu de la dispersion (P_1), la dispersion (P_6) préparée selon l'exemple 6.

15 Exemple d'application J

On a procédé de la même manière que dans l'exemple d'application B, à ceci près que l'on a utilisé, au lieu de la dispersion (P_1), la dispersion (P_7) préparée selon l'exemple 7.

20 Exemple d'application K

On a procédé de la même manière que dans l'exemple d'application A, à ceci près que l'on a utilisé, au lieu de la dispersion (P_1), la dispersion (P_8) préparée selon l'exemple 8.

25 Exemple d'application L

On a procédé de la même manière que dans l'exemple d'application B, à ceci près que l'on a utilisé, au lieu de la dispersion (P_1), la dispersion (P_6) préparée selon l'exemple 6.

30 Exemple d'application M

On a procédé de la même manière que dans l'exemple d'application A, à ceci près que l'on a utilisé, au lieu de la dispersion (P_1), la dispersion (P_6) préparée selon l'exemple 6.

Exemple d'application N

1 kg de simple jersey de coton teint en bleu a été traité à 40°C et selon un rapport du bain de 1:8 sur un Labor-Jet de la firme MATHIS (Suisse) avec 30 g de dispersion (P_8). La circulation dans le bain atteignait 60 l/min. L'eau représentait une dureté de 10° dH. Après traitement, le substrat a été essoré, puis séché pendant 90 secondes à 140°C sans tension.

Les articles apprêtés selon les exemples d'application A à N mentionnés ci-dessus présentaient une douceur au toucher agréable et exceptionnelle optimale, n'était pas trop lisse ni ne présentait la douceur marquée d'une silicone. Les substrats teints ne posent aucun problème pour leur teinte. Les produits peuvent être cousus très commodément.

La douceur du toucher est estimée par un appareil "Handle-o-meter" (type 211-5 de la firme THURING Albert) et également à la main en utilisant respectivement 10 échantillons différents d'un même apprêt. La facilité de couture a été estimée à l'aide de l'appareil décrit dans le document DE 36 21 345 A1 pour le "test de couture" comme décrit dans ce document.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Dispersion de cire et de polysiloxane (P) aqueuse
5 contenant un dispersant et comprenant :
à titre de cire

(A) au moins une cire hydrocarbonée à modification
cationique et éventuellement

(B) au moins une cire hydrocarbonée non oxydée,
10 à titre de polysiloxane

(C) au moins un polydiorganosiloxane éventuellement
modifié par des groupes amines et/ou modifié par des
non-ionogènes, et

à titre de dispersant

15 (D) un système d'agents de dispersion non-ionogènes,
cationiques et/ou amphotères.

2. Dispersion aqueuse (P) selon la revendication 1,
contenant par ailleurs :

(E) au moins un acide et/ou une base pour régler le pH,

20 (F) au moins un solvant et/ou un agent d'imprégnation,
et/ou

(G) au moins un agent de conservation et/ou un parfum.

3. Procédé de préparation de dispersions aqueuses (P)
selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on mélange
25 une dispersion de cire aqueuse (W), qui contient les cires (A)
et - dans la mesure où elles sont présentes - (B), avec une
dispersion aqueuse (S) des polydiorganosiloxanes (C), au moins
une partie des dispersants (D) étant contenue dans ces
dispersions, et on ajoute le dispersant éventuel restant ou un
30 autre dispersant éventuel (D) et/ou de l'eau supplémentaire
ainsi que d'autres additifs éventuels (E), (F) et/ou (G)
simultanément ou ultérieurement.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce
que l'on mélange une dispersion aqueuse (W') des cires (A) et
35 éventuellement (B) qui contient comme dispersants :

(D') au moins un agent tensio-actif cationique (D_k) éventuellement en mélange avec au moins un agent tensio-actif non ionogène (D_o) et

5 une dispersion aqueuse (S') de (C), qui contient comme système d'agents dispersants :

(D'') au moins un agent tensio-actif non ionogène (D_o) et éventuellement au moins un agent tensio-actif amphotère (D_x) et/ou au moins un agent tensio-actif cationique (D_k), et éventuellement un autre agent tensio-actif (D) et/ou de l'eau.

10 5. Utilisation des dispersions (P) selon la revendication 1 ou 2 pour l'apprêtage de matières fibreuses.

6. Utilisation selon la revendication 5 conjointement avec un apprêt de résine synthétique.

15 7. Agent d'apprêtage pour matière fibreuse, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une dispersion aqueuse selon la revendication 1 ou 2.

8. Agent d'apprêt selon la revendication 7, qui est constitué d'une préparation adoucissante pour articles teints.

20 9. Agent d'apprêt selon la revendication 7 ou 8 pour articles teints de textile cellulosique.

10. Préparation selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 7, 8 et 9 constituée en substance de (A), (C), (D) et d'eau et éventuellement d'un ou plusieurs des composants (B), (E), (F) et (G).

25