ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1011895A3

NUMERO DE DEPOT : 09800317

Classif. Internat. : C06P D06P

Date de délivrance le : 01 Février 2000

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 28 Avril 1998 à 10H20 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : HAUTE ECOLE DE LA COMMUNAUTE FRANCAISE LIEGE-VERVIERS-HUY-GEMBLOUX
Rue des Rivageois 6, B-4000 LIEGE(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : Van Laethem Thérèse, rue des Rivageois 6, B-4000 Liège

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : TEINTURE DES MATERIAUX TEXTILES CELLULOSIQUES PAR LES COLORANTS DE CUVE REDUITS PAR LES METAUX ALCALINS DANS L'AMONIAC LIQUIDE.

INVENTEUR(S) : Grandjean Dominique, rue de Morimont 7, B-1340 Ottignies (BE);Karelle Serge, Drève d'Angoxhe 8, B-4120 Neupre (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 01 Février 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :

PETIT M.
Conseiller adjoint

09800317 A3

DESCRIPTION

Teinture des matériaux textiles cellulosiques par les colorants de cuve réduits par les métaux alcalins dans l'ammoniac liquide.

La présente invention se rapporte aux colorants de cuve, c'est-à-dire des colorants dont la molécule possède au moins deux groupements cétoniques séparés par un système conjugué, qui, lorsqu'ils sont fixés sur la fibre après teinture, ne sont plus solubles dans l'eau, mais qui sous forme réduite sont solubles dans le bain réducteur et sont cédés par celui-ci à la fibre puis, ultérieurement oxydés.

Les colorants de cuve sont essentiellement utilisés pour teindre les fibres cellulosiques et en particulier le plus ancien, l'indigo, pour teindre le coton destiné à la fabrication de jeans.

Parmi les réducteurs de colorants de cuve déjà connus, le dithionite ou hydrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$) est le plus utilisé. L'usage du dithionite présente toutefois plusieurs inconvénients tant écologique que technique.

Ecologique: le dithionite, qui doit être utilisé en excès (1,5 g à 2 g/l.), et à un pH compris entre 12 et 14, est transformé par le colorant et l'oxygène atmosphérique en sulfite et sulfate.

$$Na_2S_2O_4 + 2NaOH + O_2 \text{ --------> } Na_2SO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Les eaux usées des bains de teinture doivent être traitées avant d'être évacuées et cette technique est grande consommatrice d'eau.

Technique: les solutions contenant du sulfate en forte concentration risquent d'endommager les conduits et les pompes non protégées. Le pH doit être contrôlé car trop bas, le colorant peut se réoxyder et former un leuco-dérivé avec décomposition du dithionite en thiosulfate, sulfite et même sulfure.

D'autre part, l'excès de dithionite doit être surveillé car il peut provoquer une surréduction irréversible du colorant.

De même, la température doit être maintenue rigoureusement constante sous peine d'obtenir une teinture mal unie et une nuance peu reproductible.

De plus, même en présence d'un excès de dithionite, il y a risque de réoxydation du colorant à l'interface air-bain de teinture.

Quant à la matière, elle doit être parfaitement préparée pour la rendre hydrophile.

Il est à noter que le bain de teinture contient de nombreux produits auxilaires tels que les sels, les agents mouillants, les anti-mousses etc...

D'autres réducteurs ont été signalés tels que: le dioxyde de thiourée, l'hydroxyethanesulfinate de sodium, hydrure de bore et de sodium, etc..., tous, à des degrés divers, présentent en plus d'un prix de revient prohibitif, certains des défauts cités plus haut.

La teinture des matériaux textiles par les colorants de cuve réduits dans l'ammoniac liquide c'est-à-dire à -33°c par les métaux alcalins ne présente aucun de ces inconvénients.

L'invention consiste à utiliser la propriété qu'a l'ammoniac liquide de pouvoir dissoudre les métaux alcalins. Ces métaux dans un tel milieu perdent un électron par atome pour former une solution de cations solvatés et d'électrons piégés dans les cavités du solvant, ce qui rend la solution fortement réductrice.

Nous avons découvert que cette solution réduit les fonctions cétoniques des colorants de cuve, en énolates de sodium solubles, ce qui permet de teindre la fibre. Il n'est pas nécessaire de réduire toutes les fonctions cétoniques, la réduction de la moitié d'entre-elles suffit pour assurer la solubilisation tout en maintenant l'affinité du colorant pour la fibre.

Le temps de réduction varie suivant le colorant entre 2 à 30 minutes.

De plus, les matériaux déjà teints peuvent être démontés et délavés par simple immersion dans une solution ammoniacale contenant un excès de métal alcalin par rapport à la quantité de

colorant fixé sur la fibre. L'effet délavé est obtenu simplement en modulant le temps d'immersion.

Le temps de montée du colorant réduit sur la fibre cellulosique est d'environ 10 secondes. La température de teinture se faisant à l'ébullition de l'ammoniac (- 33° c) est automatiquement régularisée.

D'autre part, la solution de colorants réduits est stable dans le temps et ses propriétés ne sont pas affectées par la présence d'eau, ce qui permet de travailler mouillé sur mouillé et d'effectuer plusieurs passes de matière même humide.

La matière ne doit être que désencollée, les autres prétraitements ne changent pas l'affinité pour le colorant de cuve ni le bon unisson .

De plus, la couche d'ammoniac gazeux, qui se forme à la surface de la solution, protège le colorant réduit de l'oxygène de l'air.

Enfin, cette méthode ne nécessite l'emploi d'aucun produit auxiliaire permettant un procédé de teinture très simple très stable. De plus l'ammoniac liquide, par le gonflement de la fibre qu'il provoque, augmente les facilités de pénétration du colorant.

Du point de vue écologique, l'impact de cette technique est quasi nul puisque l'ammoniac peut être continuellement recyclé. Les méthodes de récupération de l'ammoniac étant parfaitement contrôlées à l'heure actuelle, le métal alcalin ayant servi à la réduction se retrouve en fin de parcourt sous forme de carbonate.

Avantageusement, la technique décrite par la simple immersion de la matière permet, en une seule étape, de teindre et de merceriser. Les tests de résistance à la traction ont permis de démontrer que le procédé ne détériorait pas la fibre. Les résultats de résistance sont si pas meilleurs au moins identiques à ceux obtenus sur une fibre blanchie, mercerisée et teinte par les procédés classiques en solution aqueuse.

Enfin excepté pour le recyclage de l'ammoniac , la consommation d'énergie est quasi nulle durant la teinture .

Exemples

Exemple I

L'indigo (0,9g = 3,5 millimoles) est mis en suspension dans un litre d'ammoniac technique à - 33°c, on ajoute à cette suspension du sodium (0,08g = 3,5 millimoles)et on laisse sous agitation pendant 10 minutes.

La matière brute est ensuite manoeuvrée pendant 10 secondes dans le bain. La matière teinte en vert par le colorant réduit est sortie du bain et exposée pendant 30 secondes à l'air, elle est ensuite plongée dans l'eau, la coloration bleu de l'indigo se développe instantanément.

Exemple II

On suit le même procédé que dans l'exemple I mais après avoir régénéré le colorant dans l'eau, la matière est exprimée puis replongée dans la solution ammoniacale et traitée comme précédemment. A chaques nouvelles passes, cinq en tout, une quantité équivalente supplémentaire d'indigo est fixée sur les fibres.

Exemple III

A la suspension d'indigo décrit dans l'exemple I, on ajoute 0,03 g de lithium et on laisse sous agitation pendant 3 minutes. La matière est ensuite traitée comme dans l'exemple I. Les résultats sont identiques.

Exemple IV

On suit le même procédé que dans l'exemple I mais les 0,08 g de sodium sont remplacés par 0,14 g de potassium. Les résultats sont identiques.

Exemple V

On suit le même procédé que dans l'exemple I, mais comme colorant on ajoute du Fénanthrène écarlate 4G (C.I vat rouge 14). Une coloration orange se développe comme attendu.

Exemple VI

On suit le même procédé que dans l'exemple I mais on ajoute comme colorant 0,864 g d'Helindon violet BBN(C.I. vat violet 18). Une coloration violette se développe comme attendu.

Exemple VII

On suit le même procédé que dans l'exemple I mais comme colorant on ajoute 0,9 g d'Helindon Red B. Une coloration d'un rouge identique à celle obtenue par la méthode au thiosulfate se développe.

Exemple VIII

On suit le même procédé que dans l'exemple I ,mais la matière à teindre est constituée de 3 échevettes de 5 g,l'une de coton brut, la seconde de coton débouilli et la dernière de coton blanchi à l'eau oxygénée. La nuance obtenue et l'unisson sont identiques sur chaques échevettes.

Exemple IX

Une échevette de coton de 10 g traitée suivant l'exemple I est plongée dans une solution ammoniacale de sodium 0,3 g par litre. On assiste à un délavement de l'échevette d'autant plus prononcé que le temps de contact est long et ce jusqu'à décoloration complète.

Revendications

1. La technique qui consiste à réduire et ainsi solubiliser un colorant de cuve, mis en suspension dans l'ammoniac à - 33°c, par un métal alcalin dissout dans la suspension.

2. La technique qui consiste à teindre par immersion des fibres cellulosiques dans une solution selon la revendication 1.

3. Amener une coloration délavée sur des fibres cellulosiques teintes par les colorants suivant la revendication 2 ou autre, par immersion dans une solution de métal alcalin dans l'ammoniac à - 33°c.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Rapport de recherche de type international
établi en vertu de l'article 21 § 9
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	RÉFÉRENCE DU DÉPOSANT OU DU MANDATAIRE
	--
Demande nationale belge n° 9800317	Date du dépôt 28 avril 1998
	Date de priorité revendiquée

Déposant (nom)

HAUTE ECOLE DE LA COMMUNAUTE FRANCAISE LIEGE-VERVIERS-HUY-GEMBLOUX

Datte de requête de la recherche de type international	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale
--	SN 31256 BE

I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

Int.Cl.^{6}: C 06 P 1/00, D 06 P 1/673, D 06 P 1/22, D 06 P 3/60

II. DOMAINES RECHERCHES

Documentation minimale consultée

Système de classification	Symboles de la classification
Int.Cl.^{6}:	D 06 P

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés

III. ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)

IV. ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)

Voir notes au verso

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No
BE 9800317

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 D06P1/00 D06P1/673 D06P1/22 D06P3/60

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 D06P

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8842 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F06, AN 88-298735 XP002087127 & SU 1 386 686 A (AS CHEM NON-AQUEOUS SOLN), 7 avril 1988 voir abrégé ---	1-3
A	R.H. WADE ET AL.: "" Non-traditional" dyeing of cotton" INTERNATIONAL DYER & TEXTILE PRINTER, vol. 151, no. 12, 21 juin 1974, page 631 XP002087126 LONDON GB voir le document en entier --- -/--	1-3

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée	Date d'expédition du rapport de recherche de type international
8 décembre 1998	

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Blas, V

1

Formulaire PCT/ISA/201 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No
BE 9800317

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 343 095 A (LITTLE INC A) 10 janvier 1974 voir le document en entier ---	1-3
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8403 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F06, AN 84-015690 XP002087128 & SU 1 002 433 A (AS USSR NON WATER SOLVEN), 7 mars 1983 voir abrégé ---	1-3
A	US 3 824 076 A (ORTHEIL H) 16 juillet 1974 -----	

1

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n
BE 9800317

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1343095 A	10-01-1974	IN 137498 A	02-08-1975
US 3824076 A	16-07-1974	AUCUN	