

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 529 921

②1 N° d'enregistrement national : **82 11950**

⑤1 Int Cl³ : D 06 M 3/10.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 7 juillet 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 13 janvier 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société anonyme dite : SOCIETE NOR-
MANDE DE RECHERCHE ET DE PARTICIPATION. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Pierre Prevel.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : D. A. Casalonga, Josse et Petit.

⑤4 Procédé de traitement anti-feutrage de fibres kératiniques, comprenant une oxydation basique catalysée par un sel métallique, et fibres ainsi obtenues.

⑤7 Procédé de traitement anti-feutrage de fibres kérati-
niques, comprenant une oxydation basique catalysée par un sel
métallique, et fibres ainsi obtenues.

Traitement anti-feutrage de fibres kératiniques selon lequel
on débarrasse la matière de ses impuretés naturelles ou étran-
gères par un bain détersif aqueux contenant au moins un
séquestrant des ions métalliques; on traite la matière rincée
par un sel soluble dans l'eau d'un métal à plusieurs valences,
dans un bain aqueux à pH 3 à 4 à chaud pendant un laps de
temps suffisant pour obtenir la fixation homogène du sel
métallique sur la fibre; on traite la matière rincée par un bain
aqueux en présence d'un agent oxydant n'introduisant pas
d'ions métalliques et d'une base organique à un pH de 8,5 à 9,
à chaud pendant 1 heure 30 à 2 heures; on traite la matière
rincée par un bain aqueux contenant un agent réducteur
n'introduisant pas d'ions métalliques et un agent séquestrant,
pour éliminer les ingrédients utilisés; et on traite la matière
obtenue par un bain aqueux à pH 3, la matière étant ensuite
essorée et séchée sur acide.

On obtient ainsi une matière kératinique pour laquelle le
feutrage est considérablement diminué et dont les qualités de
toucher restent pratiquement inchangées.

FR 2 529 921 - A1

Procédé de traitement anti-feutrage de fibres kératiniques, comprenant une oxydation basique catalysée par un sel métallique, et fibres ainsi obtenues.

La présente invention concerne un procédé de traitement anti-feutrage de fibres kératiniques non teintées, de toute origine, quel que soit le stade d'élaboration de la matière, le procédé précité comprenant une oxydation basique catalysée par un sel métallique.

Au cours des diverses opérations de tissage, et du fait du vieillissement par suite notamment des lavages et de l'usure, on observe, pour les tissus n'ayant subi aucun traitement pour l'éviter, un feutrage plus ou moins marqué qui diminue considérablement les qualités et la valeur de ces tissus, notamment dans la confection des vêtements.

On connaît de nombreux procédés en vue de supprimer le plus possible le feutrage des fibres et des tissus en général.

Certains procédés sont basés sur la chloruration des fibres kératiniques à l'aide de composés organiques chlorés et en présence de sel métallique en particulier de métaux alcalins, mais les fibres ainsi traitées ont un toucher plus rêche et et moins agréable.

D'autres procédés utilisent des compositions comprenant l'association de composés cationiques, notamment de composés d'ammonium quaternaire et d'agents de surface.

D'autres procédés utilisent aussi des compositions comprenant des prépolymères ultérieurement polymérisés sur la fibres, ou encore la fixation sur la fibre de résines du type cationique.

Les procédés précités présentent l'inconvénient, soit d'être trop spécifiques au type de fibres traitées, soit de modifier le toucher d'une façon trop éloignée du toucher naturel de la fibre, et le plus souvent d'être très onéreux du fait des ingrédients utilisés ou de la durée et de la complexité du traitement.

L'invention a pour objet un procédé anti-feutrage respectant le plus possible la structure de la fibre kératinique

traitée, et préservant largement ses qualités initiales de toucher, ce qui est très recherché par les utilisateurs.

L'invention a également pour objet la mise en oeuvre d'un procédé anti-feutrage simple, rapide, et d'une application très générale aux divers types de fibres kératiniques.

L'invention a enfin pour objet la matière kératinique traitée, présentant des propriétés anti-feutrage remarquables, tout en conservant des qualités de toucher très voisines de celles de la matière kératinique naturelle.

Le procédé de l'invention consiste essentiellement à traiter une fibre kératinique, en milieu aqueux avec une très faible quantité d'un sel suffisamment soluble d'un métal polyvalent, en présence d'un acide organique faible et à chaud, de façon à fixer sur la fibre une couche mince et continue du sel métallique, à traiter la fibre ainsi revêtue par chauffage dans un bain aqueux oxydant en présence d'une base organique, la fibre étant ensuite lavée de façon appropriée, et passée dans un bain acide avant de l'essorer et de la sécher.

Bien que le mécanisme procurant le résultat anti-feutrant recherché ne soit pas encore bien établi, il semble que le sel métallique réparti en une couche mince autour de la fibre de kératine ait une action catalytique selon laquelle, en milieu oxydant basique, se produirait une modification superficielle de la fibre, avec ouverture des ponts de soufre de la kératine et un réarrangement partiel de la structure comprenant des ponts de soufre et d'azote.

De façon plus précise, on effectue le traitement selon les stades suivants :

On mouille à froid la matière, préalablement pressée à sec, avec de l'eau épurée contenant un agent détersif, et après l'addition d'un séquestrant des ions métalliques, et éventuellement d'un phosphate alcalin si la matière est très sale, on effectue un lavage à la température de 40 à 55°C avec circulation du bain pendant un laps de temps suffisant pour obtenir une matière débarrassée de ses impuretés naturelles ou étrangères, après quoi on évacue le bain et on rince la matière à l'eau épurée.

On traite la matière ainsi obtenue avec un bain d'eau épurée contenant pour 100 kg de matière, 0,4 à 1,6 molécule gramme et de préférence 0,6 à 1,2 molécule gramme d'un sel soluble d'un métal à plusieurs valences, et après avoir acidifié le bain avec un acide organique jusqu'à l'obtention d'un pH de 3 à 4, on le chauffe lentement jusqu'à une température de 60 à 70°C que l'on maintient avec circulation du bain pendant un laps de temps suffisant pour obtenir une fixation homogène du sel métallique sur la fibre, le bain étant ensuite évacué et la matière rincée à l'eau épurée.

On traite la matière rincée ainsi obtenue, par un bain d'eau épurée en présence d'un agent oxydant n'introduisant pas d'ions métalliques, et d'une basse organique, pour obtenir un pH de 8,5 à 9, et l'on chauffe le bain de préférence à une température de 45 à 50°C, tout en maintenant le pH dans la gamme précitée, le bain étant ensuite évacué et la matière rincée à l'eau épurée froide.

On traite la matière rincée ainsi obtenue, par un bain d'eau épurée contenant un agent réducteur n'introduisant pas d'ion métallique, et un agent séquestrant, de préférence à chaud, le bain étant ensuite évacué et la matière rincée à l'eau épurée.

On traite enfin la matière ainsi obtenue, par un bain d'eau épurée contenant un acide organique jusqu'à l'obtention d'un pH de 3 environ, avec circulation pendant un laps de temps suffisant pour obtenir une répartition homogène de l'acide, la matière étant ensuite éventuellement essorée et séchée.

Il est essentiel d'utiliser, dans chacun des stades du procédé, de l'eau épurée de préférence de l'eau déionisée ou bipermutée, et de toute façon elle doit avoir un degré hydrotimétrique inférieur à 15.

On utilise la matière première kératinique sous une forme suffisamment pressée à sec pour éviter les chemins préférentiels de circulation du bain dans la masse.

L'agent détersif utilisé est de préférence est détersif non-ionique tel qu'un condensat d'oxyde d'alcoylène en C_2 à C_4 .

sur une molécule d'un composé aliphatique en C_8 à C_{30} , comme par exemple un condensat de 5 à 15 moles d'oxyde d'éthylène et d'un alcool aliphatique en C_{10} à C_{15} , ou un détersif analogue, en une quantité d'environ 1 à 2 g/litre de bain.

Comme agent séquestrant des ions métalliques on utilise notamment des composés de l'éthylènediamine ou des composés analogues, et de préférence l'acide éthylène diaminotétracétique ou EDTA, en une quantité d'environ 1 à 2 g/litre de bain.

Comme phosphate alcalin on utilise de préférence le phosphate trisodique en une quantité d'environ 0,5 à 1 g/litre de bain.

Pour effectuer ce stade de lavage initial, on peut utiliser tout autre ingrédient ou tout autre condition permettant d'obtenir un résultat analogue, c'est-à-dire une matière débarrassée de ses impuretés naturelles ou étrangères et notamment de sels métalliques.

Dans le stade de mordantage, on utilise comme sel d'un métal à plusieurs valences suffisamment soluble dans l'eau à la température du traitement, des sels cuivriques ou des sels ferreux, des sels d'aluminium, de titane ou de chrome, les sels cuivriques étant préférés, notamment le sulfate de cuivre en raison de sa grande solubilité, de son coût faible et des bons résultats obtenus.

Toutefois, d'autres sels de métaux ayant plusieurs valences et suffisamment solubles dans les conditions du bain en présence d'un acide organique, et appartenant aux groupes III, VI, VII et VIII, de la classification périodique des éléments peuvent également convenir.

Pour obtenir l'acidification du bain de mordantage jusqu'à pH 3 à 4, on utilise un acide organique comme l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique ou un acide analogue, l'acide acétique étant préféré.

La montée en température jusqu'à 60 à 70°C, s'effectue lentement avec circulation du bain de façon à obtenir une répartition la plus homogène possible, et la température est ensuite maintenue, toujours avec circulation du bain, jusqu'à

ce que la fixation du sel métallique sur la fibre soit suffisante, ce qui est éventuellement contrôlé par l'évolution de la coloration du bain ou par toute autre méthode de dosage, notamment par potentiométrie.

Comme oxydant on utilise de préférence de l'eau oxygénée à 130 volumes en une quantité nécessaire pour obtenir un bain correspondant à une teneur de 2 à 3 et de préférence 2,5 volumes d'eau oxygénée, c'est-à-dire 6 à 9 et de préférence environ 7,6 g d'eau oxygénée par litre, mais on peut également utiliser tout oxydant au système oxydant équivalent n'introduisant pas d'ions métalliques dans le bain.

Comme base organique on utilise de préférence une alcanolamine en C_2-C_4 , telle que la mono-, la di- ou la tri-éthanolamine, cette dernière donnant d'excellents résultats.

Le pH est maintenu dans la gamme de 8,5 à 9 par addition de quantités supplémentaires de la base organique. Le chauffage à la température de 45 à 50°C, au cours duquel s'effectue un dégagement modéré d'oxygène, est maintenu pendant un laps de temps de 1 heure 30 à 2 heures pour une charge totale de l'ordre de 1000 kg avec un rapport de bain de l'ordre de 1 : 10.

Le lavage effectué en présence d'un agent réducteur et d'un agent séquestrant a pour but de débarrasser complètement la matière des ingrédients utilisés dans les traitements précédents. Comme réducteur on utilise de préférence un hydrosulfite alcalin tel que l'hydrosulfite de soude et comme séquestrant l'EDTA, étant entendu que tout autre agent réducteur n'introduisant pas d'ions métalliques ou tout autre agent séquestrant des ions métalliques peut également convenir.

Le procédé de l'invention s'effectue à la cuve dans une installation de teinture appropriée, de préférence en inox, munie d'une bonne circulation du bain avec possibilité d'inverser la circulation, en évitant une circulation trop violente ainsi qu'un pressage trop puissant de la matière.

Comme fibre kératinique on peut utiliser des fibres animales les plus variées, notamment la laine, les poils de lapin, de chameau, des tissus de cachemire, d'alpaga, etc...

Les fibres utilisées sont des fibres non teintées, pouvant être soit écrues, soit colorées naturellement. Dans ce dernier cas la nuance d'origine est modifiée : elle est généralement plus ou moins éclaircie. Les écrus ne sont pratiquement pas modifiés.

Le traitement peut être effectué sur des fibres en bourre ou filées, tissées ou tricotées. Selon la présentation de la matière, les rapports de bain c'est-à-dire "matière traitée : bain" peuvent varier largement de 1 : 5 à 1 : 20 mais de préférence on utilise un rapport de bain de 1 : 8 à 1 : 15.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir une fibre naturelle pour laquelle le feutrage est considérablement diminué, et dont les qualités de toucher restent pratiquement inchangées.

La matière obtenue après le dernier traitement en bain acide peut être teinte directement, ou bien essorée, séchée et stockée.

Les exemples suivants dans lesquels, sauf indication contraire, les pourcentages sont indiqués en poids et les températures en degrés centigrades, permettront de mieux comprendre l'objet de l'invention.

EXEMPLE 1 : Traitement anti-feutrage d'une laine du type "finesse prime" en bourre

Lavage

Dans un appareil en inox à circulation par pompe ayant une capacité utile d'environ 1000 litres, on charge 100 kg de matière pressée à sec dans le panier de l'appareil, on la mouille à la température de 20°C avec de l'eau épurée, et l'on complète le bain jusqu'à 900 litres d'eau épurée, en ajoutant 1,2 kg du produit de réaction d'un alcanol primaire en C₁₂ avec 10 molécules d'oxyde d'éthylène, ainsi que 0,9 kg d'une solution à 40% d'acide éthylène diaminotétracétique ou EDTA et 0,450 kg de phosphate trisodique. On chauffe le bain à la température de 40 à 45°C et on le maintient avec circulation à cette température pendant un laps de temps d'environ 30 minutes.

On évacue ensuite le bain et l'on rince abondamment la matière à l'eau épurée. Cette opération de lavage est répétée plusieurs fois si nécessaire jusqu'à l'obtention d'une matière débarrassée de ses impuretés.

Mordantage

On prépare un bain avec de l'eau épurée à laquelle on ajoute 100 g de sulfate de cuivre (0,626 molécule) préalablement dissous dans une quantité suffisante d'eau chaude. On ajoute ensuite 900 g d'acide acétique concentré ce qui permet d'obtenir un pH d'environ 3-4, on chauffe le bain, avec circulation, jusqu'à la température de 70° en un laps de temps de 15 minutes, et l'on maintient le bain à cette température pendant environ 1 heure. On évacue le bain et on rince la matière à l'eau épurée froide.

Oxydation en présence d'une base organique.

On prépare le bain avec de l'eau épurée à laquelle on ajoute 18 litres d'eau oxygénée à 130 volumes, de façon à obtenir environ 900 litres de bain à environ 2,5 volumes. On ajoute ensuite 4,5 kg de triéthanolamine. On chauffe le bain à la température de 45°C en un laps de temps d'environ 15 minutes, avec circulation, et l'on maintient le bain à cette température pendant 2 heures, tout en ajustant le pH de 8,5 à 9 par des additions éventuelles de triéthanolamine. On observe un dégagement faible et régulier d'oxygène, le bain restant pratiquement incolore.

On évacue le bain et l'on rince abondamment la matière à l'eau épurée froide.

Lavage de fin de traitement.

On lave la matière avec un bain constitué par 900 litres d'eau épurée contenant 1,8 kg d'hydrosulfite de soude et 0,450 kg d'acide éthylènediaminotétraacétique en solution aqueuse à 40%. On chauffe le bain jusqu'à la température de 40°C, avec circulation, et on le maintient à cette température pendant 30 minutes. On évacue le bain et l'on rince abondamment la matière avec de l'eau épurée froide.

Lavage final.

On traite la matière ainsi rincée avec un bain constitué par 900 litres d'eau épurée contenant 0,9 kg d'acide acétique concentré, et cela avec circulation du bain pendant 15 minutes. On évacue ensuite le bain, on essore la matière et on la sèche.

On obtient ainsi une laine de qualité "finesse prime" en bourre ayant une grande résistance au feutrage.

On obtient des résultats tout à fait analogues, notamment avec les poils de chameau ou d'alpaca.

EXEMPLE 2 : Traitement anti-feutrant de poils de lapin.

On effectue le traitement dans les mêmes conditions que celles indiquées dans l'exemple 1, sauf qu'on effectue le mordantage avec une quantité de 1,232 mole de sulfate de cuivre (200 g) pour 100 kg de poils de lapin, et que dans le stade d'oxydation en milieu basique, on utilise 5,4 kg de triéthanolamine pour 900 litres de bain.

A la fin du traitement on obtient un poil de lapin ayant d'excellentes propriétés anti-feutrage.

REVENDECATIONS

1. Procédé de traitement anti-feutrage de fibres kératiniques, comprenant un lavage préalable, et un lavage de fin de traitement, suivi d'un passage en bain acide, ce procédé étant caractérisé par le fait que :

- 1) on débarrasse la matière de ses impuretés naturelles ou étrangères par un lavage à chaud dans un bain d'eau épurée contenant des agents détersifs en présence d'au moins un séquestrant des ions métalliques et éventuellement d'un phosphate alcalin, le bain étant ensuite évacué et la matière rincée à l'eau épurée;
- 2) on traite la matière rincée ainsi obtenue par un bain d'eau épurée, contenant pour 100 kg de matière 0,4 à 1,6 molécule et de préférence 0,6 à 1,2 molécule d'un sel soluble dans l'eau d'un métal à plusieurs valences, ayant un pH de 3 à 4 obtenu par addition d'un acide organique, chauffé jusqu'à une température de 60 à 70°C avec circulation du bain pendant un laps de temps suffisant pour obtenir la fixation homogène du sel métallique sur la fibre, le bain étant ensuite évacué et la matière rincée à l'eau épurée;
- 3) on traite la matière rincée ainsi obtenue par un bain d'eau épurée en présence d'un agent oxydant n'introduisant pas d'ions métalliques et d'une base organique pour obtenir un pH de 8,5 à 9, à une température de 45 à 50°C pendant un laps de temps de 1 heure 30 à 2 heures tout en maintenant le pH dans la gamme précitée par addition de la base organique, le bain étant ensuite évacué et la matière rincée à l'eau épurée;
- 4) on traite la matière rincée ainsi obtenue par un bain d'eau épurée contenant un agent réducteur n'introduisant pas d'ions métalliques et un agent séquestrant, de préférence à chaud, jusqu'à l'élimination des ingrédients utilisés dans le traitement, le bain étant ensuite évacué et la matière rincée à l'eau épurée; et
- 5) on traite la matière ainsi obtenue par un bain d'eau épurée ayant un pH de 3 environ obtenu par addition d'un acide organique, la matière étant ensuite soit teinte directement, soit essorée et séchée sur acide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme sel métallique soluble dans l'eau, un sel de cuivre.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme sel soluble dans l'eau, le sulfate de cuivre.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on utilise comme acide organique, l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide citrique.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on utilise comme oxydant, l'eau oxygénée.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'on utilise comme base organique, une alcanolamine en C_2-C_4 .

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'on utilise comme base organique, la mono-, la di- ou la tri-éthanolamine.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'on utilise comme agent réducteur un hydro-sulfite alcalin.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'on utilise de l'eau épurée dont le degré hydrotimétrique est inférieur à 15.