

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 29008

(54) Application nouvelle des composés époxyalkylammonium quaternaire au prétraitement des fibres de polyamide.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). D 06 M 13/46; C 07 D 303/36; D 06 M 13/10.

(22) Date de dépôt..... 20 novembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 29-5-1981.

(71) Déposant : Société anonyme dite : MANUFACTURE DE PRODUITS CHIMIQUES PROTEX,
résidant en France.

(72) Invention de : Jean Balland.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Germain et Maureau,
Le Britannia, Tour C, 20, bd E.-Déruelle, 69003 Lyon.

La présente invention concerne une application nouvelle du composés époxyalkylammonium quaternaire au prétraitement des fibres de polyamide.

5 La teinture des fibres de polyamides est généralement réalisée à l'aide de colorants acides ou métallifères. On emploie également, mais de façon plus limitée, des colorants plastosolubles, voire des colorants réactifs appropriés pour fibres de polyamide, en raison d'exigences particulières telles que l'unisson ou les solidités.

10 Concernant les conditions d'application relatives à la teinture des fibres de polyamide, les procédés offerts par la technique actuelle sont essentiellement conditionnés par la nature ou la présentation de l'article considéré. Il apparaît cependant, en règle générale, que la
15 teinture d'une fibre de polyamide est réalisée dans un domaine de pH variant de neutre à légèrement acide et dans des conditions de température voisines de -ou supérieures à - 100°C.

20 Les inconvénients inhérents aux procédés de teinture actuellement développés pour teindre les fibres de polyamide sont bien connus. On pourrait notamment rappeler :

- les difficultés d'épuisement ou de solidités très fréquemment attribuables à la nature des colorants mais également au procédé d'application retenu.

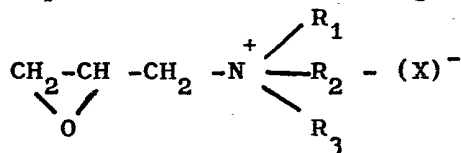
25 - les cassures de la fibre, souvent irréversibles, notamment sur tissu, favorisées par les conditions de température nécessairement élevées pour réaliser l'épuisement du bain de colorant.

30 - la mauvaise couverture des barrures de diverses origines.

- le givrage intervenant sur tapis au cours des opérations de vaporisation.

35 A ces inconvénients on peut ajouter le coût de plus en plus élevé des différents traitements qu'implique la réalisation de procédés conventionnels de teinture, provenant tant de la consommation en énergie thermique, que de la dépense en eau ou de la durée des traitements.

10



15

20

L'application de ces composés dans le domaine tinctorial est certes déjà connue et, plus particulièrement l'emploi des sels d'époxypropyl triméthylammonium a fait l'objet de différentes publications. C'est ainsi que l'Article paru dans la revue "Textilveredlung" 5 (1970)

p 829-838 traite en particulier de l'addition de ces composés dans un bain de colorant anionique.

Dans ses brevets français n° 1 589 218, 2 061 533, 2 041 703, 2 169 001 et 2 303 112, la demanderesse a
5 elle-même revendiqué l'application de ces composés pour accroître le rendement et/ou la fixation des colorants sur différents supports fibreux, tels que, par exemple, des colorants directs sur fibres cellulosiques.

Il est apparu cependant jusqu'à présent que la fixation des composés cités ne pouvait être réalisée à
10 froid que dans des conditions d'alcalinité relativement importante, nécessitant précisément l'emploi d'une base forte. L'application en milieu neutre, voire en milieu très légèrement acide n'apparaissait permise, selon la
15 technique antérieure qu'à un moindre degré et à la condition expresse d'effectuer la fixation des produits sur la fibre à une température élevée, de l'ordre de 150 à 200°C.

En aucun cas, la fixation des composés cités n'avait pu être obtenue à froid sur un support textile
20 dans des conditions d'acidité relativement élevée.

Il a été observé de façon inattendue et tout-à-fait surprenante si l'on considère l'ensemble des travaux ayant déjà été effectués sur l'emploi des composés considérés, que la fixation de ces dits composés pouvait
25 être réalisée notamment à froid et avec d'excellents rendements sur fibres de polyamide lorsqu'on effectue cette fixation dans un acide concentré ou dans la solution faiblement diluée d'un acide concentré.

On a observé que l'emploi d'un acide, concentré ou dilué, compatible avec les caractéristiques physico chimiques de la fibre de polyamide, tel que l'acide acétique concentré ou de sa dilution aqueuse ou hydroalcoolique permet de réaliser la fixation des composés considérés sur une fibre de polyamide dans d'excellentes conditions, la fixation pouvant être réalisée, selon les exigences, à des températures diverses mais tout particu-
30
35

lièrement à froid.

Une telle possibilité n'était pas jusqu'à présent offerte sur fibre de polyamide, la nécessité d'appliquer les composés cités dans un domaine de pH généralement alcalin, peu favorable aux caractéristiques d'une fibre de polyamide, ne conduisant jamais qu'à de très faibles taux de fixation des dérivés sur la fibre et ne permettant pas, d'une façon pratiquement générale, de pouvoir envisager l'application des composés d'ammonium quaternaire sur une fibre de polyamide.

Il apparaît en outre, que la possibilité de fixer les composés considérés avec un excellent rendement sur une fibre de polyamide, conduit ensuite à pouvoir teindre ou imprimer cette fibre dans des conditions d'application nouvelles particulièrement économiques à différents égards et conduisant plus particulièrement aux avantages suivants :

- développement de procédés de teintures réalisables à froid, ou à températures modérées, permettant de réaliser une économie importante des calories habituellement indispensables pour teindre une fibre de polyamide.

- amélioration du taux et/ou de la vitesse d'épuisement d'un bain de teinture, conduisant de façon avantageuse à une diminution des temps de teinture ou des temps nécessaires à la fixation du colorant.

- possibilité d'application de classes de colorants n'ayant habituellement pas d'affinité pour les fibres de polyamide tels que colorants directs, réactifs, au soufre etc...

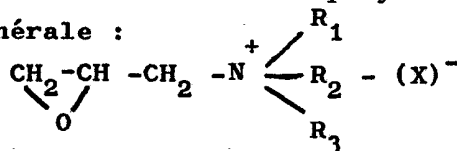
- amélioration de la fixation des colorants sur la fibre, cette caractéristique conduisant, d'une part au niveau de la fibre, à accroître les solidités, d'autre part, à diminuer au niveau des eaux de rinçage, la quantité de colorant rejetée après teinture.

La présente invention a donc pour objet une nouvelle application des composés époxyalkylammonium quaternaire aux fibres de polyamide dont l'originalité réside en ce

5

que l'on traite les fibres de polyamide, par un composé de formule générale :

R_1



la signification de R_1 , R_2 , R_3 et X étant donnée ci-avant, en présence d'un acide, à l'état concentré ou en solution aqueuse ou hydroalcoolique, compatible avec les caractéristiques des dites fibres.

10 Selon une caractéristique préférée de l'invention, l'acide est l'acide acétique et sa teneur, dans le bain de traitement, se situe entre 10 et 100 % et de préférence entre 50 et 75 % d'acide à 100 %.

Le prétraitement est, de préférence, effectué à 15 froid ou à température peu élevée.

Sous le terme de fibres de polyamide, on comprend toutes les fibres de polyamide traditionnellement utilisées dans le secteur textile, notamment les fibres de polyamide 6,6,11, ces matériaux fibreux pouvant en outre être présentés sous les aspects divers habituellement rencontrés tels que fils, fibres, tissus, tapis, etc...

La présente invention a également pour objet d'offrir la possibilité de teindre ou imprimer les fibres de polyamide dans des conditions d'application nouvelles se distinguant par rapport à la technique actuelle par un certain nombre d'avantages parmi lesquels on peut citer :

- le développement de procédés de teinture réalisables à froid,
- la diminution des temps de teinture et/ou de fixation,
- 30 - la possibilité d'utiliser un grand nombre de classes de colorants,
- l'amélioration d'un certain nombre d'inconvénients connus dans la teinture des fibres de polyamide, tels que le givrage sur tapis ou la cassure des tissus.

35 Les exemples d'applications donnés ci-après, à titre indicatif et non limitatif, permettront de définir de façon plus concrète les possibilités de l'invention.

Exemple 1

On traite un tissu constitué de polyamide 66 dans un bain ayant la composition suivante :

5 10 g/l de chlorure d'époxypropyltriméthylammonium
(CEPTA)

445 g/l d'acide acétique à 99 %

445 g/l d'eau

10 La quantité de matière fibreuse est choisie de telle façon que le rapport de bain par rapport au poids de la fibre soit respectivement de 10 à 1.

On traite l'échantillon dans ce bain pendant 30 minutes à la température de 30°C puis effectue un rinçage à l'eau froide.

15 Après traitement l'échantillon est plongé dans un bain de teinture contenant par litre d'eau 3 g d'un colorant référencé dans le Color Index sous le numéro CI Acid Blue 288. On adopte comme précédemment un rapport de bain de 1 à 10 entre la fibre et le bain de teinture puis on traite l'échantillon de tissu pendant 30 minutes à la
20 température de 45°C.

Après teinture, on observe un épuisement total du colorant mis en oeuvre, l'échantillon présentant une coloration bleue intense avec un bon niveau de solidités.

25 Comparativement, un échantillon de tissu identique mais n'ayant pas été traité à l'aide de CEPTA, ne présente qu'une faible coloration avec un épuisement nettement incomplet du bain de teinture.

30 On observe par ailleurs qu'un épuisement aussi élevé que celui obtenu avec l'échantillon, préalablement traité en CEPTA, ne peut être obtenu sur échantillon non traité qu'à la condition de maintenir la teinture pendant une heure à la température de 100°C.

Exemple 2

35 On traite tout d'abord comme précédemment un échantillon de polyamide 66.

Après traitement on plonge cet échantillon dans un bain de teinture contenant, par litre d'eau, 3 g d'un co-

lorant direct correspondant à la référence CI. Direct Blue 78.

On traite l'échantillon dans ce bain pendant 30 minutes à la température de 40°C.

5 Après traitement, on obtient, au niveau du bain, un épuisement total, et au niveau de la fibre, une coloration bleue intense avec de bonnes solidités.

10 Réalisé dans les mêmes conditions, sans traitement préalable, l'échantillon obtenu ne présente qu'une très faible coloration.

Exemple 3

Les conditions sont identiques à l'exemple n° 1, mais le traitement et la teinture sont effectués sur tissu de Polyamide 6.

15 Les résultats sont identiques à ceux mentionnés dans l'exemple 1.

Exemple 4

On imprègne par foulardage, un échantillon de Polyamide 66 dans la solution suivante :

20 50 g/l de CEPTA

950 g/l d'acide acétique technique à 75 %

25 Après imprégnation à froid de l'échantillon puis exprimage entre les rouleaux d'un foulard de façon à retenir 80 % du bain d'imprégnation, on enroule le tissu puis on le laisse pendant 10 heures à la température de 20-22°C.

Après traitement, on plonge l'échantillon dans un bain de teinture en adoptant les conditions de l'exemple n° 1.

30 On obtient une coloration bleue intense du tissu avec un épuisement total du bain.

Exemple 5

35 On reprend les conditions des précédents exemples 1, 2, 3 et 4, en utilisant, à la place du CEPTA, des quantités identiques de chlorure de N-méthyl-N-(2,3-époxypropyl morpholinium).

Après traitement, on obtient des résultats identiques

à ceux des précédents exemples.

Exemple 6

Les conditions sont d'abord identiques à celles de l'exemple n° 4. Après traitement en CEPTA, rinçage et séchage, on imprègne l'échantillon par foulardage dans un bain contenant 30 g/l du colorant précédent, le CI Acid Blue 288.

Après imprégnation et exprimage à 80 %, on enroule l'échantillon puis on le laisse pendant deux heures à la température de 20°C.

Après traitement, on obtient une coloration bleue intense de la fibre avec de bonnes solidités.

Réalisé dans des conditions identiques mais sans traitement préalable en CEPTA, l'échantillon ne présente pratiquement pas de coloration.

Exemple 7

On imprègne par foulardage, des tissus de Polyamide 66 dans des bains ayant la composition suivante :

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
CEPTA	50	50	50
Acide acétique 99 %	950	500	0
Eau	0	450	950

On adopte ensuite les conditions de l'exemple n° 4.

Après teinture, on observe les résultats suivants :

Bain A : coloration intense du tissu - épuisement total du bain

Bain B : coloration légèrement moins élevée - épuisement sensiblement incomplet

Bain C : très faible coloration du tissu - faible épuisement du bain

Exemple 8

Conditions identiques à celles de l'exemple n° 4, mais on utilise, à la place du colorant Acid Blue, les colorants suivants :

CI Direct Red 79
CI Reactif Blue 41
CI Acid Red 263

On observe dans tous les cas après teinture un épuisement total des bains de colorant, avec une coloration élevée des échantillons.

Réalisés dans des conditions identiques, mais sans traitement préalable, les échantillons présentent les colorations suivantes :

Rouge direct - aucune coloration

Bleu réactif - coloration très faible

Rouge acide - coloration faible

10 Exemple 9

On imprègne par foulardage un échantillon de Polyamide 66 dans un bain ayant la composition suivante :

50 g/l CEPTA

950 g/l acide acétique technique à 75 %

15 Après imprégnation et exprimage à 80 % on vaporise l'échantillon pendant 10 minutes à la température de 100-102°C.

On teint ensuite l'échantillon en opérant dans les conditions de l'exemple n° 4.

20 On obtient une coloration intense de l'échantillon avec un bon niveau de solidités.

Exemple 10

On enduit sur une face à l'aide d'une racle mécanique un échantillon de Polyamide 66 de la préparation suivante :

50 g CEPTA

500 g acide acétique à 99 %

450 g épaississant constitué de gomme arabique

30 On sèche l'échantillon obtenu pendant 2 minutes à 130°C, on le rince à l'eau puis on le plonge dans un bain de teinture contenant 4 g/l d'un colorant direct le CI Direct Red 79.

On maintient l'échantillon pendant 30 minutes à la température de 40°C.

35 Après traitement, on obtient une coloration rouge intense de la face ayant été enduite, la partie non enduite ne présentant aucune coloration.

Exemple 11

On imprime un échantillon de Polyamide 66 à l'aide de la formulation suivante :

100 g CEPTA

5 500 g acide acétique à 99 %

400 g épaississant constitué de gomme arabique

Après séchage pendant 2 minutes à la température de 130°C puis rinçage à l'eau, on teint l'échantillon comme dans l'exemple n° 10 à l'aide d'un bain de teinture contenant 4 g/l d'un colorant acide le CI Acid Red 63.

On obtient une coloration rouge intense des motifs imprimés contrastant fortement sur le fond rose des endroits non imprimés.

Exemple 12

15 On injecte localement à l'aide d'aiguilles dans une bobine de fil de Polyamide 6 , une solution constituée de :

50 g/l CEPTA

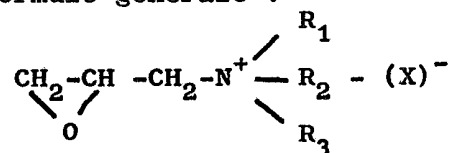
950 g/l acide acétique à 75 %

20 On laisse la bobine pendant 10 heures à la température de 20°C puis teint cette bobine à l'aide d'un colorant acide (CI Acid Red 263).

On obtient après teinture une coloration intense des endroits imprégnés de CEPTA permettant de réaliser des articles fantaisie selon la technique du Space Dyeing.

- REVENDICATIONS -

1 - Application des composés époxyalkylammonium quaternaire aux fibres de polyamide, caractérisée en ce que l'on traite les fibres de polyamide par un composé de formule générale :



10 dans laquelle R_1 est un groupe alkyl de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupe OH,

R_2 est un groupe alkyl de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupe OH, ou un radical

- CH₂-CH₂-y dans lequel y est un atome d'oxygène, un

15 atome de soufre, un groupe CH_2 ou une liaison simple C-C, R_3 est zéro ou un groupe alkyl de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupe OH

X⁻ est un anion d'un acide minéral ou organique, en présence d'un acide, à l'état concentré ou en solution aqueuse ou hydroalcoolique, compatible avec les caractéristiques des dites fibres.

2 - Application selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide est l'acide acétique.

3 - Application selon la revendication 2, caracté-
risée en ce que la teneur en acide dans le bain de trai-
tement se situe entre 10 et 100 % et de préférence entre
50 et 75 % d'acide à 100 %.

4 - Procédé d'amélioration de l'affinité tinctoriale de fibres de polyamide par application des composés époxy ammonium quaternaire, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, avant teinture.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le prétraitement est effectué à froid ou à température peu élevée.

35 6 - Procédé selon les revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le prétraitement est effectué selon le procédé d'enroulage à froid.

7 - Procédé de teinture des fibres de polyamide ayant subi un prétraitement, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la teinture est effectuée à froid.

5 8 - Procédé de teinture selon la revendication 7, caractérisé en ce que la teinture est effectuée avec des colorants ne présentant habituellement pas d'affinité pour les fibres de polyamide.

10 9 - Tissus, fils et fibres obtenus par mise en oeuvre des procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.