ROYAUME DE BELGIQUE

BR

BE 1008269A

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1008269A3

NUMERO DE DEPOT : 09400260

Classif. Internat. : D06B

Date de délivrance le : 05 Mars 1996

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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 10 Mars 1994 à 10H00 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SANDOZ S.A.
Lichtstrasse 35, CH-4002 BALE(SUISSE)

représenté(e)(s) par : WYMANN Gérard, SANDOZ A.G. - Patent and Trademarks Division, Lichtstrasse 35 - CH 4002 Bale SUISSE.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : TRAITEMENT DE TEXTILES.

PRIORITE(S) 15.03.93 US USA 31739

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 05 Mars 1996
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur

9400260A3

Traitement de textiles

La présente invention concerne le traitement de textiles teints et, plus particulièrement, l'obtention de textiles en jeans ayant un aspect surteint et délavé.

Les textiles cellulosiques teints que l'on connaît couramment sous le nom de "jean" sont utilisés pour fabriquer une grande variété de produits en particulier des vêtements tels que des "blue jeans", des jupes, des vestes, des chemises, ainsi que d'autres produits tels que des sacs et des porte-monnaie. Les textiles en jean (ou simplement "jean") sont généralement construits d'un fil de chaîne qui est tissé avec un fil de trame. Généralement, le fil de chaîne est teint dans une couleur tel qu'indigo, bleu, noir ou une autre couleur, tandis que le fil de trame est généralement un fil non blanchi ou blanc. On connaît aussi des textiles en jean dans lesquels le fil de chaîne et le fil de trame sont tous deux teints.

Il existe trois procédés que l'on utilise couramment pour obtenir des finis à la mode et/ou esthétiques sur le jean. Il s'agit du "délavage", de la "surteinture" et d'une combinaison de ces deux pour donner ce que l'on appelle le "look miséreux".

On réalise le délavage en lavant le jean en présence d'une substance abrasive (typiquement de la pierre ponce), en traitant le jean dans un bain comprenant au moins une enzyme cellulase, dans des conditions convenables, ou par une combinaison de ces deux traitements. Un désencollage peut avoir lieu ou accompagner le procédé d'abrasion. La surteinture consiste à soumettre le jean qui a déjà été teint, en particulier un jean comprenant un fil de trame non teint, à un procédé de teinture, habituellement avec un colorant direct, dans des conditions de teinture appropriées.

Le "look miséreux" s'obtient par un délavage (enzymatique et/ou abrasif), suivi d'une surteinture. Les produits résultants sont plus souples et attrayants et on peut obtenir des effets de coloration attrayants. Cependant, la production

d'un résultat si attrayant a nécessité jusqu'à présent l'emploi d'une série de deux étapes, chacune ayant des exigences particulières, ce qui rend le procédé industriel relativement compliqué et coûteux.

On a maintenant découvert, de manière surprenante, qu'il est possible d'obtenir un aspect attrayant sur du jean par un procédé mettant en jeu un seul bain et qui est, finalement, plus facile à mettre en oeuvre et moins coûteux. L'invention fournit donc un procédé pour le traitement d'un textile en jean, comprenant le traitement du textile avec une enzyme cellulase en présence d'un colorant. La présente invention fournit en outre un bain de traitement aqueux pour textiles, comprenant au moins un colorant efficace pour teindre les textiles ou les articles textiles contenant de la cellulose, de préférence le jean, et au moins une enzyme active vis-à-vis de la cellulose, efficace pour conférer un effet miséreux ou délavé à des textiles ou des articles textiles contenant de la cellulose, de préférence le jean. Le procédé selon l'invention peut être incorporé dans des procédés de traitement de textiles en jean classiques, en particulier des procédés qui visent à traiter des textiles en jean ou des articles en jean pour leur conférer un aspect surteint et miséreux (ou délavé).

La présente invention fournit aussi une préparation pour le traitement des textiles comprenant au moins un colorant efficace pour teindre des textiles ou des articles textiles contenant de la cellulose, de préférence le jean, et au moins une enzyme active vis-à-vis de la cellulose, efficace pour conférer un effet miséreux ou délavé à des textiles ou des articles textiles contenant de la cellulose, et éventuellement, mais de préférence, un sel.

La présente invention fournit, en outre, un procédé de traitement de textiles en jean qui consiste à réaliser un traitement simultané à l'amylase (désencollage de l'amidon) et à la cellulase en présence d'un colorant qui élimine la nécessité d'une étape préalable de désencollage séparée.

La présente invention fournit en outre une préparation pour le traitement des textiles comprenant au moins un colorant efficace pour teindre les textiles ou les articles textiles comprenant de la cellulose, de préférence le jean, et au moins une enzyme active vis-à-vis de la cellulose, efficace pour conférer un effet miséreux ou délavé à des textiles ou des articles textiles contenant de la cellulose, une amylase de désencollage de l'amidon et, éventuellement, mais de préférence, un sel.

D'autres caractéristiques de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée qui suit.

Les enzymes actives vis-à-vis de la cellulose connues aussi dans la technique sous le nom de "cellulases", qui sont utiles dans la mise en oeuvre de la présente invention, englobent les compositions et les préparations contenant une enzyme active vis-à-vis de la cellulose qui sont bien connues dans l'industrie textile.

Une grande variété de ces compositions est disponible et convient dans la mise en oeuvre de la présente invention. Ces compositions et préparations contenant une enzyme active vis-à-vis de la cellulose peuvent contenir un mélange de cellulases produites à partir d'une source naturelle, comme un microorganisme, ou bien, peuvent contenir une ou plusieurs enzymes décomposant la cellulose, ayant été produites par une technologie recombinante. Typiquement, les compositions contenant une enzyme active vis-à-vis de la cellulose emploient des endo-cellulases ou des mélanges de celles-ci qui comprennent au moins environ 50% d'endo-cellulases et d'autres cellulases décomposant la cellulose, y compris des exo-cellulases. D'autres enzymes cellulases qui agissent sur les produits de décomposition enzymatique de la cellulose peuvent être aussi présentes, par exemple la cellobiohydrolase et/ou la cellobiase.

On sait bien que les enzymes cellulases présentent leur action de façon optimale ou seulement dans certaines condi-

tions de pH et de température et sont aussi sujettes à une désactivation en présence de divers éléments ou de diverses substances. En général, les enzymes cellulases présentent une activité dans le domaine de pH de 3,8-6,5 et dans la gamme de températures de 35-65°C. Pour des raisons de définition dans la présente invention, on définit, l'activité optimale comme étant une condition de pH et/ou de température qui permet d'obtenir au moins 50% de l'activité maximale. Un domaine de pH d'activité optimale est un domaine de pH dans lequel l'enzyme présente cette activité optimale indépendamment de la température. Une gamme de températures d'activité optimale est une gamme de températures dans laquelle l'enzyme présente cette activité optimale indépendamment du pH. Lors de la réalisation du procédé de l'invention, la cellulase est choisie de telle sorte que son activité générale en termes de pH et de température, soit jugée satisfaisante quant aux résultats avec le colorant particulier choisi pour l'utilisation. Pour les besoins de cette invention, les cellulases présentent leur activité optimale dans le domaine de pH de 3,8-5,5 et dans la gamme de températures de 55°-65°C.

La quantité d'enzyme cellulase employée dépend largement de la longueur du traitement voulue, des conditions de traitement et de l'effet final recherché. Exprimée en unités d'activité cellulase, la quantité d'enzyme cellulase employée peut varier selon une large gamme, par exemple de 900 unités CMC par livre (0,454 kg) de textile, jusqu'à environ 6000 unités CMC par livre (0,454 kg) de textile, ou même plus. On peut généralement employer des quantités préférables de 1500 à 6000 unités CMC par livre (0,454 kg), et l'on peut employer des quantités d'environ 2000 à environ 3500 unités par livre (0,454 kg) pendant les périodes de traitement les plus classiques, par exemple de 35-50 minutes pour obtenir de bons résultats avec une réduction considérable des rayures blanches et une bonne qualité finale du produit.

Généralement, pour les traitements les plus demandés, la quantité d'enzyme cellulase employée est dans l'intervalle que l'on utilise de façon courante pour abraser les textiles dans des conditions de pH, de temps et de température qui sont normalement associées à l'enzyme cellulase en l'absence de colorant. Un ensemble classique de conditions de traitement englobe la présence d'enzyme cellulase dans la gamme d'environ 2000-3000 unités CMC par livre (0,454 kg) de textile, sur une période de traitement de 15-60 minutes. Une température de traitement convenable est une gamme de températures dans laquelle l'enzyme cellulase est suffisamment active pour conférer l'effet délavé, que l'on reconnaît comme dépendant de l'enzyme cellulase particulière utilisée. De façon conventionnelle, une température comprise entre environ 55°C et environ 60°C est efficace.

Les enzymes amylases, aussi connues dans la technique sous le nom de "amylases", qui sont utiles dans la mise en oeuvre de la présente invention, englobent les compositions et préparations contenant une enzyme amylase qui sont bien connues dans l'industrie textile. Une grande variété de ces compositions sont connues et sont disponibles et considérées comme convenables dans la mise en oeuvre de la présente invention. Ces compositions et préparations peuvent contenir une seule amylase ou peuvent être en mélange avec des cellulases produites à partir d'une source naturelle, comme un microorganisme, ou bien peuvent contenir une ou plusieurs enzymes décomposant la cellulose ayant été produites par une technologie recombinante.

Comme il est connu dans la technique, les agents d'encollage à base d'amidon englobent à la fois ceux qui sont sous forme d'amidon et ceux qui sont sous forme d'amidon avec d'autres substances d'encollage de type amidon, comme les polyalcools vinyliques, les polyacrylates de vinyle et/ou la carboxyméthylcellulose. Habituellement, cette dernière forme d'agents d'encollage comprend au moins environ 30% en poids

d'amidon, mais plus couramment comprend au moins environ 50% en poids d'amidon. Les amylases employées dans la mise en oeuvre de certains modes de réalisation de l'invention peuvent être utilisées en quantité quelconque, mais sont avantageusement employées au moins en une quantité minimale efficace pour décomposer substantiellement la partie amidon de l'agent d'encollage présent sur le textile à traiter. L'expression "décomposer substantiellement" signifie qu'au moins environ 80% en poids de l'amidon présent dans l'agent d'encollage à base d'amidon sera éliminé par l'amylase, ou mieux encore au moins 90% sera éliminé. Des essais pour déterminer la quantité d'amidon ajoutée qui est éliminée dans une étape de désencollage classique sont bien connus dans l'industrie et peuvent facilement être utilisés pour déterminer la quantité efficace minimale d'enzyme amylase nécessaire pour décomposer substantiellement l'agent d'encollage à base d'amidon.

Comme le réalisera l'homme du métier, l'efficacité de l'amylase est largement fonction de la concentration et du temps, pour une condition de fonctionnement donnée, comme le pH et la température. Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, il est souhaitable que l'amylase et sa quantité soient choisies de manière à ce qu'elle présente une activité suffisante avantageuse dans les conditions du bain au sein duquel elle est utilisée, de manière à ce que l'agent d'encollage soit sensiblement décomposé, comme on l'a décrit ci-dessus. Il est entendu, cependant, que le temps de contact total de l'amylase et de la matière textile sera plus long que prévu si l'amylase n'est utilisée essentiellement que dans une étape de désencollage, on doit s'attendre à ce que la quantité totale d'amylase, lorsqu'elle est utilisée conjointement avec la cellulase et le colorant selon l'invention, puisse être inférieure à la quantité qui serait nécessaire dans une étape de procédé de désencollage séparée. Si l'on utilise une composition de traitement à base d'enzyme amylase

représentative ayant une concentration et une activité dont les types sont bien connus dans l'industrie, par exemple du Bactosol® MTN (disponible auprès de Sandoz Chemicals, Bâle, Suisse), on utilisera habituellement une quantité d'au moins 0,4 g par litre. Bien que l'on puisse utiliser des quantités aussi élevées que 4 grammes par litre de bain de traitement (et même davantage), on préfère généralement utiliser environ 0,5 à 2 g par litre de bain, mieux encore 0,75 à 1,5 g par litre.

Les colorants qui sont utiles englobent les colorants solubles dans l'eau ou dispersables dans l'eau qui sont utiles pour teindre la cellulose, par exemple les colorants directs et les colorants réactifs vis-à-vis des fibres. De préférence, les colorants sont des colorants directs. Ceux qui sont utiles pour l'invention sont les colorants directs qui sont bien connus dans la technique et qui englobent ceux qui sont définis dans le Colour Index, volume 2, pages 2005-2478 (The Society of Dyers and Colourists, Londres, 1971), dont le contenu est incorporé ici à titre de référence. La plupart des colorants directs appartiennent aux classes des composés diazoïques, triazoïques et polyazoïques, tandis que la minorité des colorants directs sont classés dans les catégories des colorants monoazoïques, du stilbène, de l'oxazine, de la thiazine et de la phtalocyanine. Habituellement, les colorants directs ont un caractère anionique par rapport à la cellulose et sont appliqués à partir du bain aqueux contenant un électrolyte. Un tel électrolyte est généralement formé par addition, dans le bain de colorant, d'au moins une quantité efficace d'un sel généralement utilisé en conjonction avec un colorant direct. Plus fréquemment, le sel est le chlorure de sodium, le sulfate de sodium ou le sulfate de sodium décahydraté (sel de Glauber).

Selon les enseignements de l'invention, il est fourni un procédé de traitement de textiles en jean ou d'articles contenant des textiles en jean qui sert à leur communiquer

simultanément un aspect délavé et un aspect surteint. Le procédé est avantageusement utilisé sur des textiles en jean teints ainsi que sur des articles contenant de tels textiles en jean teints ou fabriqués à partir de tels textiles. Les textiles en jean peuvent être dans un état non cousu ou partiellement cousu, ou bien dans un état de produit entièrement fini. Les textiles en jean qui sont composés de moins de 100% de fibres de cellulose, comme c'est le cas des mélanges de fibres qui renferment à la fois des fibres cellulosiques et des fibres non cellulosiques, peuvent aussi être traités par le procédé de l'invention. Ces fibres peuvent être incorporées dans le fil de trame ou dans le fil de chaîne teint, ou dans les deux. Des exemples de ces textiles en jean contenant moins de 100% de fibres de cellulose sont ceux que l'on appelle les mélanges "stretch" qui peuvent être, par exemple, des mélanges qui comprennent 65% de coton et 35% de fibres de polyester synthétique. Le procédé est avantageusement mis en oeuvre avec des vêtements en jean teints qui se trouvent par ailleurs sous forme de produits finis. En particulier, on envisage des vêtements tels que des pantalons, des jeans, des jupes, des chemises et des vestes.

Selon un des aspects du procédé de l'invention, les textiles en jean sont mis en contact, dans un seul bain aqueux qui comprend des quantités efficaces d'une enzyme cellulase, d'un colorant direct et d'un sel, dans des conditions opératoires qui permettent l'action de l'enzyme cellulase et du colorant direct servant à la fois à décomposer et à surteindre le textile en jean.

Selon un autre procédé de la présente invention, les textiles en jean sont de préférence d'abord désencollés. Le désencollage d'un textile en jean peut se faire selon des techniques classiques, notamment la mise en contact des textiles en jean avec un ou plusieurs bains contenant des agents de désencollage, comme des agents de désencollage classiques ou une quantité efficace d'une enzyme amylase.

Selon un autre aspect de l'invention, les textiles en jean n'ont pas à être d'abord désencollés si l'on utilise simultanément des amylases et des cellulases selon certains procédés de la présente invention.

Les proportions relatives des constituants utilisés selon le procédé à un seul bain décrit ici doivent être comprises comme étant variables selon une large gamme et sont en grande partie fonction du traitement final du textile à effectuer. Les variables à considérer englobent les conditions opératoires comme le temps, la température, la concentration, ainsi que d'autres conditions qui peuvent dépendre du procédé et/ou de l'appareil que l'on doit utiliser. D'autres variables affectant la quantité des constituants englobent des considérations relatives aux constituants particuliers choisis, comme la préparation particulière d'enzyme cellulase et le colorant direct choisi. D'autres considérations dépendant du produit final recherché englobent le degré final ou la profondeur finale de la teinture que l'on souhaite et le degré final d'adoucissement du textile ou d'effet délavé qui doit être conféré au textile par le procédé de traitement. Ces proportions relatives peuvent être déterminées par une évaluation expérimentale de routine. A titre d'exemple non limitatif, différentes conditions opératoires illustratives, ainsi que des compositions de bain unique, sont données dans les exemples décrits en détail ci-dessous.

Les bains de traitement peuvent aussi renfermer d'autres constituants que l'on utilise de façon classique dans la technique du traitement des textiles. A titre d'exemple, mais non à titre limitatif, on peut citer les agents mouillants, les agents de mise en suspension, les dispersants, les tensioactifs, les agents d'unisson, les agents tampons, et analogues. Un ou plusieurs de ces additifs peuvent être ajoutés aux bains uniques selon l'invention en une quantité quelconque ne s'avérant pas limiter de façon indésirable le

fonctionnement de la cellulase et du colorant direct et, éventuellement de l'amylase.

Les bains de traitement peuvent contenir un acide et/ou un tampon pour établir ou réguler le pH du bain unique de manière à ce qu'il soit dans les limites effectives de pH de fonctionnement de l'enzyme cellulase particulière choisie. Un bain peut être formé par addition du colorant direct et du sel dans de l'eau, après quoi on ajoute une quantité suffisante d'un acide au bain unique pour ajuster le pH afin qu'il soit à l'intérieur du domaine de fonctionnement efficace de pH de l'enzyme cellulase et de l'enzyme amylase, éventuellement présente. Les enzymes particulières sont ensuite ajoutées au bain unique. Ensuite, on peut ajouter au bain un tampon, en une quantité suffisante pour réguler le pH substantiellement dans le domaine de pH dans lequel l'enzyme cellulase présente au moins son activité optimale. Dans ce but, les acides utiles englobent les acides minéraux ou organiques. On envisage particulièrement comme acides utiles, les acides organiques tels que les acides acétique, citrique et oxalique. Comme agents tampons utiles, on envisage les agents tampons classiques, notamment les agents tampons monosodiques comme les agents tampons contenant de l'acétate de sodium, du carbonate de sodium, du phosphate de sodium et de l'hydroxyde de sodium. Les quantités efficaces classiques s'échelonnent de 1 à 6 g par litre d'eau du bain unique. Ces quantités sont tout particulièrement dans la gamme de 2 à 4 g par litre d'eau.

Un autre constituant utile qui peut être incorporé dans le bain est un tensioactif. Les tensioactifs présentent avantageusement une bonne action détergente et peuvent être de type non ionique, amphotère et/ou anionique. De préférence, les tensioactifs sont non ioniques ou mettent en jeu des mélanges de types non ioniques avec une proportion mineure, jusqu'à 30%, d'un tensioactif de type amphotère ou anionique. Les tensioactifs facilitent le traitement et sont également

efficaces pour désencoller substantiellement le tissu, comme l'amidon ou d'autres agents de désencollage. La quantité de tensioactifs s'échelonne typiquement d'environ 0,5 à 5,0 g par litre d'eau du bain de préférence de 0,5 à 1,5 g par litre d'eau.

Dans les procédés selon l'invention, la concentration du sel peut varier de manière à augmenter l'efficacité des colorants utilisés et, par conséquent, le pourcentage d'épuisement du colorant sur le textile. Si on les compare aux bains uniques selon l'invention contenant une enzyme cellulase et un colorant direct (par exemple du Pyrazol® Fast Turquoise FBL) à un pH de 4,5 et à une température de 60°C, le fait d'augmenter la concentration en sel de 10 g par litre de liquide du bain à 20 g par litre du liquide du bain s'avère améliorer l'épuisement du colorant de 84% à 90%. On peut donc voir que le présent procédé peut utiliser des concentrations en sel dépassant celles que l'on penserait normalement utiliser ou celles particulièrement recommandées pour une utilisation avec le colorant direct particulier choisi.

A l'issue du traitement dans le bain unique décrit dans la présente invention, on peut éventuellement rincer le textile en jean. Les rinçages peuvent être des rinçages à l'eau chaude ou à l'eau froide et on emploie généralement plusieurs rinçages. Un ou plusieurs des rinçages peuvent aussi renfermer un épurateur des composants du colorant qui peuvent avoir été libérés ou être restés sous forme de produits résiduels lors du procédé à un seul bain. Ces produits englobent ceux que l'on connaît couramment et que l'on utilise dans ce cas, comme ceux qui sont à base de copolymères d'acrylate ou qui les renferment. Un de ces produits connus est le Sandopurel® RSK, qui est actuellement disponible commercialement auprès de Sandoz Chemicals, Bâle, Suisse. Ces produits peuvent être utilisés en conjonction avec une base telle que la cendre de soude et chacun est typiquement utilisé en

quantités allant jusqu'à environ 3% en poids, par rapport au poids sec des articles à traiter.

A l'issue du traitement dans le bain unique décrit ici, le textile en jean peut être soumis à d'autres étapes de traitement classiques. Ces étapes de traitement classiques englobent, à titre d'exemple, des étapes de finissage, comme un traitement avec des agents adoucissants, des agents de finissage, des lubrifiants.

Dans un mode de réalisation de l'invention, il est fourni une préparation pour le traitement de textile qui renferme au moins une cellulase et un colorant direct, et, éventuellement, mais, de préférence, au moins un sel, en une quantité efficace pour former un électrolyte. Une telle préparation pour le traitement de textile est un concentré qui est utile dans la formation ultérieure d'un seul bain de traitement aqueux. Ladite cellulase est de préférence une préparation contenant de la cellulase, en particulier une préparation contenant de la cellulase du type qui est actuellement disponible dans le commerce. Comme on l'a indiqué ci-dessus, de telles préparations contenant de la cellulase disponibles dans le commerce englobent celles qui sont connues pour être utile dans le domaine des textiles dans un ou plusieurs buts, y compris comme auxiliaires de délavage et comme agents de finissage. Ledit colorant direct est de préférence sous forme d'un ou de plusieurs colorants directs, comme ceux qui sont décrits dans le Colour Index. Comme constituant facultatif mais préféré à incorporer dans la préparation pour le traitement de textile figure le sel qui est utile en conjonction avec le colorant direct de la composition. Les préparations pour le traitement de textiles (à savoir les concentrés) peuvent être produites par simple addition de deux ou plusieurs des constituants, par n'importe quel moyen efficace pour produire des mélanges. Par exemple, lorsque la préparation d'enzyme cellulase, le colorant direct, le sel et n'importe quel autre constituant facultatif se trouvent sous

la forme de solides normalement secs, on peut introduire des quantités mesurées des constituants respectifs dans un dispositif de malaxage, comme un malaxeur à poudre, un broyeur ou un tambour, que l'on fait ensuite fonctionner pendant une période suffisante pour assurer un mélange intime des constituants respectifs. Dans un autre exemple, lorsqu'un ou plusieurs des constituants essentiels et facultatifs se trouvent sous la forme d'un liquide ou d'un semi-solide (pâte, gel, etc.), on préfère mélanger indépendamment les constituants solides normalement secs pour former un pré-mélange sec, puis mélanger les constituants liquides ou semi-solides ensemble pour former un pré-mélange liquide. Ensuite, on peut combiner et mélanger le pré-mélange sec et le pré-mélange liquide par n'importe quel moyen efficace pour assurer un mélange intime des constituants formant la préparation pour le traitement des textiles. Par exemple, le mélange du pré-mélange sec et du pré-mélange liquide peut se faire grâce à l'utilisation d'un malaxeur équipé d'un agitateur, comme un agitateur mécanique à pales ou une tige d'agitation magnétique.

En variante, la préparation pour le traitement de textile décrite ci-dessus peut contenir aussi une enzyme amylase. Il peut s'agir de préparations contenant de l'amylase disponibles dans le commerce et de préparations contenant de l'amylase et de la cellulase, y compris celles que l'on sait être utiles dans le domaine des textiles pour une ou plusieurs raisons, y compris comme auxiliaires de délavage et comme agents de finissage. Un exemple d'une préparation convenable est le Bactosol® MTN.

Les compositions pour le traitement de textiles peuvent aussi comprendre des constituants facultatifs, y compris, mais sans limitation, ceux qui ont été cités ci-dessus, à savoir : les agents mouillant, les agents de mise en suspension, les dispersants, les tensioactifs, les agents d'unisson, les agents tampons, ainsi que d'autres constituants classiques qui

ne sont pas particulièrement décrits ici. Un ou plusieurs de ces additifs peuvent être ajoutés aux compositions pour le traitement de textiles selon l'invention, en une quantité quelconque ne s'avérant pas limiter de façon indésirable le fonctionnement de la cellulase et du colorant direct.

Les formes préférées des compositions pour le traitement de textiles sont celles dans lesquelles les constituants incorporés sont normalement sous forme solide sèche. Les formes sèches de préparations enzymatiques sont connues.

Une autre forme préférée de la composition pour le traitement de textiles est une forme dans laquelle les constituants peuvent être normalement à l'état solide, liquide ou semi-solide, mais dans laquelle l'enzyme cellulase choisie présente une activité, de préférence présente son activité optimale, à un pH ou dans un domaine de pH qui englobe le pH ou le domaine de pH du colorant direct. On s'attend à ce que ces compositions pour le traitement de textiles présentent une bonne stabilité de stockage à long terme. On s'attend aussi à ce que les compositions pour le traitement de textiles possédant un ou plusieurs constituants solides non secs dans lesquelles la différence entre le pH ou le domaine de pH auquel l'enzyme cellulase choisie présente son activité, de préférence présente son activité optimale, et le pH ou le domaine de pH du colorant direct est minimisée, présentent aussi une bonne stabilité au stockage.

Il est en outre entendu que, lorsque les compositions pour le traitement de textiles préférées renferment des constituants facultatifs, on préfère que ces constituants soient présents sous une forme normalement solide sèche ou soient présents en quantités telles, ou de façon à ce que ces constituants facultatifs aient un pH ou un domaine de pH tel, que le pH global de la composition pour le traitement de textiles soit compris dans les limites du pH actif de l'enzyme cellulase qui y est incorporée.

Les procédés à un seul bain selon l'invention peuvent être mis en oeuvre dans n'importe quel appareil ou procédé que l'on peut utiliser pour effectuer un traitement enzymatique de textiles en jeans ou de vêtements et/ou d'articles en jean. Une forme d'appareil utile est la machine à laver du commerce que l'on connaît pour l'utilisation dans des procédés à un bain ou à deux bains. Typiquement, le bain aqueux de traitement des textiles occupe environ la moitié de la capacité de la machine. Les articles à traiter, à savoir le textile en jean, les vêtements et/ou les articles en jean, peuvent être ajoutés au début du procédé de traitement et sont habituellement présents dans la machine en une quantité permettant d'obtenir un rapport pondéral entre les articles et le bain de traitement qui s'échelonne de 1:4 à 1:30, bien qu'une gamme à 1:10 à 1:20 soit plus commune. Si l'on doit ajouter des pierres ponces ou d'autres matières abrasives pour favoriser l'abrasion du textile en jean, on les utilise habituellement à ce moment là. Les pierres ponces ou autres matières abrasives sont typiquement ajoutées de manière à fournir un rapport pondéral entre les pierres ponces ou autres matières abrasives et l'eau s'échelonnant de 0,5:1 à 1:4. Plus typiquement, cette gamme est de 1:1 à 1:3.

A l'issue de l'étape de désencollage du procédé (bien qu'elle ne suive pas nécessairement immédiatement), on met de l'eau dans la machine à laver, en une quantité mesurée d'eau "chaude" (environ 60°C) à partir d'une alimentation en eau chaude domestique ou commerciale et d'eau "froide" (environ 1-27°C). Si la température est trop basse, elle peut être élevée jusqu'à un niveau suffisant par un dispositif de chauffage approprié, comme un élément chauffant qui est couramment fourni dans la machine à laver. Une fois que la température appropriée est atteinte, on ajoute alors à l'eau les quantités requises de la préparation d'enzyme cellulase, éventuellement de la préparation d'enzyme amylase, du colorant direct et du sel selon l'invention, ainsi que les autres constituants

facultatifs, pour former le bain unique selon l'invention. Lors de cette addition, le traitement des articles commencent. Il est entendu que, si l'on utilise simultanément des amylases et des cellulases dans le procédé à un seul bain de l'invention, aucune étape de désencollage préalable n'est nécessaire.

D'autres séquences d'addition des compositions selon l'invention sont envisagées comme faisant partie de la portée de l'invention, comme l'addition de moins de la totalité des constituants formant une composition en une seule fois et l'addition subséquente de moins de la totalité des constituants restant ou la totalité des constituants restant un peu plus tard. Une telle addition séquentielle de la composition peut être souhaitable dans certaines circonstances, comme celles que l'on peut envisager lorsque l'enzyme cellulase et, éventuellement, l'enzyme amylase et d'autres constituants facultatifs (comme des agents tampons), mais pas le colorant, sont ajoutés au bain pour permettre le pré-traitement des articles au préalable, afin de conférer un effet délavé, et ensuite seulement on ajoute le colorant et les autres constituants facultatifs restant au bain unique pour commencer la surteinture des articles un peu plus tard. Dans tous les cas, la teinture se fait au moins en présence de la cellulase.

Une autre séquence permettant de mettre en oeuvre le procédé à un seul bain envisage l'addition des quantités requises de la préparation d'enzyme cellulase, du colorant direct et du sel selon l'invention, ainsi que d'autres constituants facultatifs, puis, à un moment ultérieur, mais avant la fin du procédé de traitement, l'addition d'une quantité supplémentaire d'un acide ou d'une base pour ajuster le pH du bain, afin d'augmenter l'activité du colorant direct et éventuellement de désactiver l'enzyme cellulase présente. Dans une autre variante de séquence, une quantité additionnelle de sel est ajoutée avant la fin du procédé de traitement pour

augmenter l'activité du colorant direct. Dans une autre variante de séquence encore, la température du bain unique est élevée à partir d'une température initiale du bain unique jusqu'à une température plus élevée au cours du procédé, à savoir une élévation de la température jusqu'à une température supérieure à celle à laquelle l'enzyme cellulase présente son activité optimale, ou une élévation de la température jusqu'à une température où l'on observe l'augmentation de l'épuisement du colorant, en particulier d'un colorant direct.

A l'issue du procédé de traitement, le liquide est chassé des articles et les articles sont de préférence rincés lors d'un ou de plusieurs rinçages. Le procédé de traitement à un seul bain peut être suivi d'autres étapes de procédé de traitement classiques, par exemple, d'autres étapes de lavage, de rinçage ou de finissage.

Dans un de ces procédé de rinçage, les articles sont rincés en deux étapes, d'abord par rinçage avec de l'eau à la température de l'eau utilisée dans le procédé précédent et égouttage, puis par rinçage avec de l'eau à une température qui est suffisamment basse pour éliminer toutes enzymes cellulases restantes entraînées dans les articles.

Un aspect important de l'invention est le fait de fournir un traitement simultané pour conférer un aspect usagé et une surteinture en un seul bain. De façon surprenante, on a découvert que l'on atteint ce but à des températures que l'on a pas connu dans la technique comme étant particulièrement efficace pour les colorants utilisés. Dans le cas de l'utilisation d'un colorant direct classique, qui a normalement une température de teinture dans la gamme de 88-94°C, l'utilisation de l'enzyme cellulase comme auxiliaire de teinture au colorant s'est avérée abaisser la température efficace de teinture. On a découvert que ces colorants directs, que l'on connaissait antérieurement comme étant les plus efficaces à des températures d'environ 88°C et plus, s'avèrent maintenant être efficaces de façon comparable à des

températures plus basses en présence de l'enzyme cellulase, à des températures auxquelles l'enzyme cellulase est active. Cet abaissement de la température de teinture efficace est typiquement inférieure de 17-28°C à celle qui est recommandée pour le colorant direct particulier utilisé. Par conséquent, il est maintenant possible de mettre en oeuvre un procédé à un seul bain lorsqu'on souhaite effectuer à la fois un délavage et une surteinture.

La mise en oeuvre d'un tel procédé à un seul bain fournit de nombreux avantages techniques, notamment une réduction du temps de traitement du fait de l'opération simultanée des enzymes présentes et du colorant direct ; une diminution des besoins totaux en énergie que l'on réalise en abaissant effectivement la température à laquelle le colorant direct s'avère fonctionner, ainsi que des économies de temps et de matériel. Lorsqu'une amylase est également incorporée, d'autres avantages techniques dont une réduction des quantités d'agents de désencollage de l'amidon sont obtenus.

Les articles traités selon la présente invention présentent une teinture uniforme, que l'on observe dans les fils de trame surteintés, ainsi qu'un bon épuisement du colorant direct qui est utilisé. En outre, on a observé qu'une augmentation de la teneur en sel augmentait l'épuisement du colorant. L'amélioration de l'épuisement du colorant réduit la quantité du colorant que l'on doit finalement jeter et est un avantage technique qui est important du point de vue de l'environnement et du traitement des déchets.

L'invention ci-dessus va être plus évidente si l'on se réfère aux modes de réalisation spécifiques qui sont représentatifs de l'invention. Il est néanmoins entendu que les modes de réalisation particuliers décrits ici sont fournis à titre d'illustration et ne sont destinés à limiter l'invention en aucune manière, et il est également entendu que la présente invention peut être mise en oeuvre d'une manière qui n'est pas illustrée ici, sans que l'on sorte de son cadre.

Exemples

Exemple A

Dans une machine à laver à chargement frontal de type Unimac 30, on introduit 0,77 kg d'un textile en jean sous forme de blue jean teint et 0,77 kg de textile en jean sous forme de coupons de textile. Le textile en jean est teint au niveau des fils de chaîne avec des colorants indigo et soufre classiques et les fils de trame ne sont pas teints. Pour effectuer le désencollage du jean, on ajoute dans la machine 28 litres d'eau à environ 37,7°C, à laquelle on ajoute 7,7 g (ou 1% en poids, par rapport au textile en jean sec) de Sandoclean® PCA, qui est une composition détergente non ionique classique (disponible auprès de Sandoz Chemicals Inc.) et 15,4 g (ou 2% en poids, par rapport au textile en jean sec) de cendre de soude de qualité technique. Le rapport articles/liqueurs et de 1:18. La température de l'eau dans la machine est élevée à 60°C grâce au fonctionnement de l'élément chauffant intégré de la machine, puis l'agitateur de la machine est mis en route pour fonctionner à un réglage "lent" pendant une période de 10 minutes. Au réglage lent, l'agitateur fonctionne pendant 3 secondes, puis s'arrête pendant 12 secondes, en changeant à chaque fois de sens de rotation de l'agitateur. La vitesse de rotation de l'agitateur est de 30 tours par minute. Ensuite, pendant une période de 5 minutes supplémentaire, la machine fonctionne à un réglage "lavage", dans lequel l'agitateur fonctionne pendant 12 secondes, puis s'arrête pendant 3 secondes, en changeant à chaque fois de sens de rotation de l'agitateur. La vitesse de rotation de l'agitateur est de 30 tours par minute. Après cela, le contenu liquide de la machine est chassé. Le contenu de la machine est ensuite soumis à deux opérations de rinçage successives dans lesquelles 28 litres d'eau à 37,7°C sont introduits dans la machine, la machine fonctionne sur le réglage lavage pendant 3 minutes, après quoi le contenu liquide de la machine est chassé. A ce moment, tout agent

d'encollage éventuellement présent dans les articles est substantiellement éliminé.

Le procédé à un seul bain selon l'invention est formé par addition de 28 litres d'eau dans la machine à 37,7°C, puis élévation et régulation de la température du bain au moyen de l'élément chauffant intégré, à une température dans la gamme de 57,2-58,8°C. On ajoute à l'eau 7 g (0,25 g/l de bain) d'un détergent non ionique classique qui joue le rôle d'agent mouillant et 14 g (0,5 g/l de bain) d'acide acétique à 56% pour rajuster le pH à 4,5-5,5. Ensuite, on ajoute les enzymes cellulases disponibles dans le commerce sous le nom de Bactosol® CA, dont le fabricant indique qu'elles sont actives de façon optimale à une température d'environ 55-65°C, dans un domaine de pH de 3,8-5,5. Dans la machine se trouve une enzyme cellulase à une concentration de 2940 unités CMC par livre (0,454 kg) de jean. Par la suite on ajoute 560 g (20 g/l de bain) de sel de Glauber et 1% en poids (par rapport au textile en jean sec) d'une solution de colorant direct de type Lumicrease® Orange 3LG (Direct Orange 107 du Colour Index) (disponible auprès de Sandoz Chemicals Inc.), que l'on prépare à partir d'une forme sèche selon les instructions du fabricant. On fait fonctionner la machine au réglage "lavage" pendant 45 minutes, après quoi le liquide est chassé de la machine. On observe que le jean traité a été efficacement surteint. On observe aussi que l'on obtient un bon épuisement du colorant, par inspection visuelle d'un échantillon du liquide lorsqu'il sort de la machine.

A l'issue de procédé de traitement à un seul bain, on ajoute dans la machine 28 litres d'eau à 37,7°C et on fait fonctionner la machine à un réglage "lavage" pendant 3 minutes pour rincer le textile, après quoi le liquide est chassé de la machine.

Après le rinçage, on ajoute à la machine 28 litres d'eau à 37,7°C,. puis on y ajoute 1% d'un polyacrylate classique contenant un agent de mise en suspension des salissures et du

colorant, de type Sandopure® RSK, également disponible auprès de Sandoz Chemicals Inc. La température est ensuite élevée à 60°C au moyen de l'élément chauffant intégré et la machine est mise en route au réglage "lavage" pendant 5 minutes. Le contenu liquide de la machine est ensuite chassé. A l'issue de cela le textile en jean est à nouveau rincé par addition de 28 litres d'eau à 37,7°C et on fait fonctionner la machine au réglage "lavage" pendant 3 minutes pour rincer le textile, après quoi on chasse le liquide de la machine.

Ensuite, on traite le textile en jean selon un procédé de finissage classique. On ajoute à la machine 28 litres d'eau à 37,7°C et 7,7 g de Ceranine® HCA à 1% en poids (par rapport au textile en jean sec) (Sandoz Chemicals Inc.), qui est un agent cationique classique de finissage utilisé pour conférer au textile des propriétés lubrifiantes, antistatiques et adoucissantes. On fait marcher la machine sur réglage "lavage" pendant 5 minutes à une température de l'eau de 37,7°C, après quoi on chasse le liquide de la machine.

Le textile en jean, à savoir le "blue jean" est retiré de la machine et est séché dans un sèche-linge domestique classique, après quoi le blue jean est retiré et inspecté. On observe que le textile en jean est uniformément surteint, donnant une couleur portée sur le fil de chaîne préalablement teint, ainsi qu'une bonne coloration par le colorant direct, évidente au niveau des points d'abrasion, des coutures et dans le fil de trame. Les articles ont à la fois un effet délavé et un effet surteint grâce au procédé à un seul bain.

L'intensité réelle de teinture est déterminée par la mesure de l'épuisement du colorant, selon l'essai suivant.

Epuisement du colorant

On se procure deux morceaux de 20 g de textile de coton blanc blanchi.

Dans un premier becher de laboratoire de 500 ml, on place un morceau de textile, auquel on ajoute 495 ml d'eau à 87,8°C, 5 g (10 g/l d'eau) de sel de Glauber et 1% en poids (par

rapport au textile en jean sec) d'une solution de colorant direct de type Lumicrease® Orange 3LG (Direct Orange 107 du Colour Index) que l'on a préparée selon les instructions du fabricant. Le contenu du becher est agité automatiquement pendant 45 minutes sur un appareil qui fait tourner en continu le becher à une vitesse de 60 tours par minute. Ensuite, on retire le textile et on observe visuellement que tout le colorant du becher a été épuisé et déposé sur le textile. Le morceau de textile est marqué "témoin couleur" et on lui attribue une valeur de 100%, représentative d'une fixation complète du colorant par le textile et d'un épuisement du colorant dans le bain.

Dans un second becher de laboratoire de 500 ml, on introduit l'autre morceau de textile en coton, auquel on ajoute 494 ml d'eau à 60°C, 5 g (10 g/l d'eau) de sel de Glauber, suffisamment d'acide acétique (58%, qualité technique), 0,5 g de Bactosol® CA (1 g/l d'eau) et 1% en poids (par rapport au textile en jean sec) d'une solution de colorant directe de type Lumicrease® Orange 3LG (Direct Orange 107 Colour Index) que l'on a préparée selon les instructions du fabricant. On agite le contenu du becher pendant 45 minutes sur un appareil qui fait tourner en continu le becher à une vitesse de 60 tours par minute. Ensuite, on retire le textile. On étiquette le morceau de textile comme étant un "échantillon d'épuisement du colorant". En utilisant un spectrophotomètre Chromasensor ACS Modèle CS5, on mesure la réflectance de la lumière des morceaux de textile pour obtenir une comparaison entre la fixation relative du colorant dans le second becher de laboratoire et celle du premier becher de laboratoire. On détermine que "l'échantillon d'épuisement du colorant" a épuisé 84% du colorant direct dans le bain. En outre, comme les conditions du bain dans le second becher sont aussi proche que l'approximation possible des conditions de la machine à laver, on suppose qu'il s'est produit dans la machine à laver

le même épuisement de colorant et on attribue à l'épuisement du colorant dans la machine à laver une valeur de 84%.

On utilise cet essai pour déterminer le pourcentage d'épuisement du colorant, car le spectrophotomètre ne peut pas lire de façon précise la quantité de colorant direct absorbée par le textile en jean du fait de la présence d'autres colorants utilisés pour teindre à l'origine le textile en jean.

Exemple B

On répète les procédés selon l'exemple A, sauf que l'on utilise, comme colorant direct, le jaune Lumicrease® 3LG (Direct Yellow 98 du Colour Index) (disponible auprès de Sandoz Chemicals Inc.) à la place de l'orange Lumicrease® 3LG. Comme dans l'exemple précédent, on observe que le jean traité a été efficacement surteint par le jaune Lumicrease® 3LG. On observe que le textile est uniformément surteint, donnant une couleur portée sur le fil de chaîne préalablement teint et une bonne coloration par le colorant direct évidente au niveau des points d'abrasion, des coutures et du fil de trame. L'évaluation de l'épuisement du colorant par inspection visuelle indique un très bon épuisement du colorant, estimé supérieur à 80%.

Exemple C

On répète les procédés selon l'exemple A, sauf que l'on utilise, comme colorant direct, le rouge violet Lumicrease® 3LB (Direct Violet 47 du Colour Index) (disponible auprès de Sandoz Chemicals Inc.) à la place de l'orange Lumicrease® 3LG. Comme dans l'exemple précédent, on observe que le jean traité a été efficacement surteint par le rouge violet Lumicrease® 3LB. On observe un bon épuisement du colorant. On observe que le textile est uniformément surteint, fournissant une couleur portée sur le fil de chaîne préalablement teint et une bonne coloration par le colorant direct, évidente au niveau des points d'abrasion, des coutures et dans le fil de trame.

L'évaluation de l'épuisement du colorant indique un épuisement du colorant direct de 80%.

Exemple D

On répète les procédés selon l'exemple A, sauf que l'on utilise, comme colorant direct, le Pyrazol® Fast Turquoise FBL (Direct Blue 199 du Colour Index) (disponible auprès de Sandoz Chemicals Inc.) à la place de l'orange Lumicrease® 3LG. Comme dans l'exemple précédent, on observe que le jean traité a été efficacement surteint par le Pyrazol® Fast Turquoise FBL. On observe un bon épuisement du colorant. On observe que le textile est uniformément surteint, fournissant une couleur portée sur le fil de chaîne préalablement teint et une bonne coloration par le colorant direct, évidente au niveau des points d'abrasion, des coutures et dans le fil de trame. L'évaluation de l'épuisement du colorant indique un épuisement du colorant direct de 84%.

Exemple E

On répète les procédés des exemples précédents, sauf que l'on ne désencolle pas les textiles en jean avant le procédé à un seul bain et que l'on utilise, à la place, des enzymes cellulases disponibles dans le commerce sous le nom de Bactosol® CA, 1-1,5% en poids (par rapport au textile en jean sec) d'un mélange de cellulases et d'amylases disponibles dans le commerce sous le nom de Bactosol FB fl.

REVENDICATIONS

1. Procédé à un seul bain pour obtenir un aspect délavé et surteint sur un textile en jean teint ou un article contenant un textile en jean, comprenant l'étape qui consiste à mettre en contact le textile en jean ou l'article contenant le textile en jean avec un bain aqueux contenant un colorant soluble dans l'eau ou dispersable dans l'eau et une enzyme cellulase, dans des conditions de pH et de température où l'enzyme cellulase présente une activité pendant un temps suffisant pour obtenir un aspect de délavage et de surteinture sur un textile en jean teint.

2. Procédé à un seul bain selon la revendication 1, dans lequel l'enzyme cellulase présente son activité dans le domaine de pH de 3,8-6,5 et dans la gamme de températures de 35-65°C.

3. Procédé à un seul bain selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'enzyme cellulase présente son activité optimale dans le domaine de pH de 3,8-5,5 et dans la gamme de températures de 55-65°C.

4. Procédé à un seul bain selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le bain aqueux contient aussi un sel.

5. Procédé à un seul bain selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le colorant est un colorant direct.

6. Procédé à un seul bain selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le bain aqueux contient aussi une enzyme amylase.

7. Composition de bain aqueuse servant à conférer un aspect délavé ou surteint à un textile en jean ou un article contenant un textile en jean, qui comprend un colorant soluble dans l'eau ou dispersable dans l'eau et une enzyme cellulase.

8. Composition de bain aqueuse selon la revendication 7, dans laquelle le colorant est un colorant direct.

9. Composition de bain aqueuse selon la revendication 7 ou 8, qui comprend aussi un sel.

10. Composition de bain aqueuse selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, qui comprend aussi une enzyme amylase.

11. Composition pour le traitement de textiles qui comprend :

une enzyme cellulase, un colorant direct et un sel, dans laquelle le sel est incorporé en une quantité dépassant la quantité que l'on pense normalement utile à 88-94°C, avec la quantité de colorant direct incorporée dans la composition pour le traitement de textiles.

12. Utilisation d'une enzyme cellulase dans un procédé à un seul bain pour effectuer la surteinture d'un tissu de jean teint.

Numero de la demande nationale

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2 de la loi belge sur les brevets d'invention du 28 mars 1984

BO 4960
BE 9400260

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
A	WO-A-90 07569 (DURAND) * revendications 1,3-5 * ---	1-3,7	D06B11/00
A	EP-A-0 307 564 (ECOLAB) * abrégé * ---	1	
A	GB-A-2 233 352 (WAH LAU) -----		

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
D06B C11D D06P

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
29 Août 1994	Petit, J-P

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BO 4960
BE 9400260

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

29-08-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9007569	12-07-90	FR-A- 2641555	13-07-90
		DE-D- 69004076	25-11-93
		DE-T- 69004076	23-06-94
		EP-A- 0452393	23-10-91
		ES-T- 2051011	01-06-94
EP-A-0307564	22-03-89	US-A- 4832864	23-05-89
		AU-A- 2021588	16-03-89
		CA-A- 1271301	10-07-90
		JP-A- 2080680	20-03-90
		US-A- 4912056	27-03-90
GB-A-2233352	09-01-91	AUCUN	