



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : D06P 1/46, 1/613	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/18686 (43) Date de publication internationale: 29 octobre 1992 (29.10.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00314 (22) Date de dépôt international: 9 avril 1992 (09.04.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/04282 9 avril 1991 (09.04.91) FR (71)(72) Déposant et inventeur: MARIAN, Dorel [FR/FR]; 14, rue Mignet, F-75016 Paris (FR). (74) Mandataire: BREESE - MAJEROWICZ; CNIT - WTC 1, B.P. 434, F-92053 Paris-La Défense (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet euro- péen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, KP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: HUMIDIFYING ADDITIVE, AND POLYSACCHARIDE AND POLYOXYETHYLENE BASED TEXTILE-PROCESSING COMPOSITIONS CONTAINING SAME		
(54) Titre: ADDITIF HUMIDIFIANT ET COMPOSITIONS POUR TEXTILES LE CONTENANT A BASE DE POLYSACCHARIDES ET DE POLYOXYETHYLENE		
(57) Abstract		
<p>A humidifying additive for imparting properties which usually result from the use of urea to textile finishing compositions to prevent nitrogen release. Said additive consists of a water-soluble polymer having a high molecular weight, advantageously 50,000-4,000,000. In a preferred embodiment, the humidifying additive consists of hyaluronic acid or a salt thereof. Textile finishing compositions consisting of a basic mixture and at least one such humidifying additive are also provided.</p>		
(57) Abrégé		
<p>La présente invention concerne un additif humidifiant pour conférer à des compositions d'ennoblissement de textiles les propriétés résultant habituellement de l'emploi d'urée, en vue d'éviter les rejets d'azote, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un polymère hydrosoluble de haut poids moléculaire, avantageusement compris entre 50 000 et 4 000 000. Selon une forme préférée de l'invention l'additif humidifiant est constitué d'acide hyaluronique ou d'un de ses sels. L'invention concerne également des compositions d'ennoblissement de textiles constituées d'un mélange de base et d'au moins un additif humidifiant conforme à l'invention.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	ML	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brsil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MG	Madagascar		
ES	Espagne				

**ADDITIF HUMIDIFIANT ET COMPOSITIONS POUR TEXTILES LE
CONTENANT A BASE DE POLYSACCHARIDES ET DE POLYOXITHYLINE**

5

La présente invention a pour objet de nouveaux additifs humidifiants conférant à des compositions d'ennoblissement de textiles les propriétés résultants habituellement de l'emploi d'urée.

10

Les opérations d'ennoblissement de textiles telles que la teinture, l'impression et les apprêts sont réalisées avec des compositions d'ennoblissement spécifiques de l'opération effectuée.

15

Une composition d'ennoblissement constituant une pâte d'impression est formée d'un mélange de base dénommé couleur mère, préparée de manière classique en mélangeant sous agitation de l'eau, un régulateur de pH, un ou plusieurs colorants, un agent alcalin tel que du carbonate de soude ou un agent acide, un ou plusieurs antiréducteurs, un ou plusieurs épaississants notamment du type alginate; une composition d'ennoblissement constituant un bain de teinture est formée d'un mélange de base préparé en mélangeant de l'eau, un ou plusieurs agents mouillants, un ou plusieurs colorants et éventuellement un ou plusieurs agents alcalins ou acides; une composition d'ennoblissement constituant un bain d'apprêt est formée d'un mélange de base préparé en mélangeant une résine, un ou plusieurs catalyseurs, de l'eau et un adoucissant. En outre, toutes ces compositions comportent un agent humidifiant nécessaire au maintien du taux d'humidité à l'intérieur des fibres du textile.

20

25

30

35

Ces compositions d'ennoblissement de textiles et la façon dont elles sont mises en oeuvre ont été largement décrites dans l'art antérieur (Clark

HAZEL, "Textile Printing", Shire Publications, England, 1985; Albert KOSLOFF, "Textile/Garment Screen Printing", ST Publications, Cincinnati, Ohio, 1987; E. R. TROTMAN, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", 5 Wiley, New York, 1984; H. L. NEODLES, "Textile Fibers, Dyes, Finishes and Process : A Concise Guide", Noyes Publications, Park Ridge, N. J., USA 1986).

L'agent humidifiant traditionnellement utilisé dans ces compositions d'ennoblissement de textiles est l'urée. Ce produit est très polluant du fait des rejets d'azote dans l'eau et de la formation de nitrates et de nitrites; les grandes quantités d'urée utilisées dans l'industrie textile posent donc un grave problème de pollution bien connu de l'homme de l'art 10 ("Ecology, Economy and Fashion in Printing with Reactive Dyes", R. H. EISENLOHR, (BASF) American Association of Textile Chemists and Colorists, Book of Papers, pp 270-273, octobre 1990).

Le but de la présente invention est précisément de palier cet inconvénient en fournissant de nouveaux additifs humidifiants conférant aux compositions d'ennoblissement de textiles les propriétés résultant habituellement de l'emploi de l'urée, en vue d'éviter les rejets d'azote particulièrement polluants, 20 tout en conservant une qualité de teinture, d'impression ou d'apprêt équivalente à celles des compositions d'ennoblissement antérieures comportant de l'urée.

Ce but est atteint grâce à l'utilisation en tant qu'additif humidifiant dans des compositions d'ennoblissement de textiles, d'un polymère hydrosoluble de haut poids moléculaire. De manière avantageuse le polymère hydrosoluble a un poids moléculaire compris entre 50 000 et 4 000 000. 30

Ces polymères utilisés en tant qu'additif humidifiant sont compatibles avec toutes les familles de colorants, tels que : directs, acides, de cuve, au 35

soufre, naphthols/sels et bases solides, ester de colorants de cuve, complexes métalifères type 1:1 et type 1:2; ils sont également compatibles avec de nombreux colorants réactifs du type : vinylsulfone, 5 monochlorotriazine, dichlorotriazine et associations, monofluorotriazine, dispersés, etc... Les compositions d'ennoblissement de textiles selon l'invention peuvent donc avantageusement être mises en oeuvre en tant que pâte d'impression, de bains de teinture ou d'apprêts.

10 Les polymères utilisés selon l'invention en tant qu'additifs humidifiants dans des compositions d'ennoblissement de textiles sont avantageusement conditionnés sous forme de compositions aqueuses contenant de 0,01 à 0,5 g/l dudit polymère ou d'un de 15 ses sels, et comporte avantageusement un agent antimicroorganisme, tel qu'un antimicrobien ou un antifermenteur.

L'additif humidifiant selon l'invention peut être un copolymère. On préfère particulièrement les 20 polysaccharides, parmi lesquels on peut envisager : le sulfate de chondroïtine, le xanthan, le curdlan, le dextran ou le pullulan. Les polysaccharides réticulés peuvent également être envisagés, on peut citer à ce titre les polysaccharides décrits dans la demande de 25 brevet européen n° 341 745.

L'invention envisage à titre d'additif humidifiant spécifique conférant à des compositions d'ennoblissement de textiles les propriétés résultant habituellement de l'emploi de l'urée, l'acide 30 hyaluronique, ses dérivés ou ses sels ou les copolymères comprenant de l'acide hyaluronique.

Les sels de l'acide hyaluronique et avantageusement les sels de sodium ou de potassium sont tout particulièrement préférés.

35 L'acide hyaluronique est un glycosaminoglycan naturel, se présentant sous la forme

d'un polymère linéaire de poids moléculaire compris entre 50 000 et 13 000 000 comprenant une série de condensats d'acide glucuronique et de N-acétylglucosamine, liés alternativement par des liaisons bêta 1-3 et bêta 1-4.

L'acide hyaluronique peut être obtenu d'une grande variété de sources biologiques, notamment par extraction de crête-de-coq (Brevet américain n° 4 141 973) ou par fermentation de streptocoques (Brevet américain n° 4 780 414) ou encore par extraction de cordon ombilical.

L'invention envisage à titre d'additif humidifiant spécifique de nature non polysaccharidique susceptible de conférer à des compositions d'ennoblissement de textiles les propriétés résultant habituellement de l'emploi de l'urée, le polyoxyéthylène comprenant n motifs de formule : $-CH_2-CH_2-O-$, n étant un nombre entier déterminé de façon à ce que le poids moléculaire du polymère puisse atteindre environ 1 000 000.

L'additif humidifiant ajouté au mélange de base, pour conférer à des compositions d'ennoblissement de textiles les propriétés résultant habituellement de l'emploi d'urée, peut être sous forme libre ou sous forme d'acide ou de sel.

L'invention a également pour objet les compositions d'ennoblissement constituées d'un mélange de base dépourvu d'urée et d'au moins un additif humidifiant selon l'invention.

L'additif humidifiant de l'invention est présent dans les compositions d'ennoblissement de textiles dans des proportions milliers de fois inférieures à la quantité d'urée présente dans les compositions de l'art antérieur, pour une qualité d'ennoblissement de textiles équivalente. Les rendements des compositions de l'invention sont donc très

supérieurs à ceux des compositions de l'art antérieur, et en outre sont non polluantes.

Selon une première forme de mise en oeuvre, l'invention concerne une composition d'ennoblissement de textiles constituant une pâte d'impression, constituée d'un mélange de base dépourvu d'urée et d'au moins un additif humidifiant précédant conférant à ladite pâte d'impression les propriétés résultant habituellement de l'emploi d'urée.

De manière avantageuse, cette pâte d'impression peut comprendre de 0,01 à 0,5 g/kg d'au moins un additif humidifiant selon l'invention; une pâte d'impression préférée comprend en tant qu'additif humidifiant l'acide hyaluronique ou un de ses sels, tel quel ou en solution. L'acide hyaluronique est ajouté au mélange de base sous la forme d'une solution aqueuse dont la concentration en polymère est comprise entre 0,1 et 20 g/l.

Une pâte d'impression selon l'invention, est plus particulièrement constituée de la manière suivante :

- eau :	qsp 1000 g/kg
- colorant :	2 à 100 g/kg
- régulateur de pH :	10 g/kg environ
- agent alcalin :	30 g/kg environ
- anti-réducteur :	10 g/kg environ
- épaississant alginate :	20 à 500 g/kg
- un sel de l'acide hyaluronique en tant qu'additif humidifiant (solution à 2 g/l) :	5 à 25 g/kg.

La composition d'ennoblissement de textiles constituant une pâte d'impression peut être mise en oeuvre pour un procédé du type fixé-lavé. Ce procédé consiste à appliquer après séchage, sur un support textile ayant subi un traitement de préparation

préalable, une ou successivement plusieurs pâtes d'impression.

5 Le traitement de préparation préalable consiste notamment en un désencollage, un débouillissage, éventuellement un blanchiment ou une teinture; ainsi l'opération d'impression peut être effectuée sur un tissu écru, blanchi ou teint.

10 Après l'application d'une ou plusieurs pâtes d'impression, le support textile est soumis à un séchage, un vaporisage, un lavage, éventuellement un adoucissage, un séchage puis à des traitements d'apprêts.

15 A titre de colorant entrant dans la composition précédente, on a utilisé pour l'impression sur tissus en fibres cellulosiques telles que coton et viscosse, le bordeaux procion p2b, le marine procion p5r et le turquoise drimarene pco.

20 La qualité de l'impression réalisée avec la composition précédente s'est avérée au moins équivalente à celle obtenue avec les méthodes de l'art antérieur.

Pour une impression au cadre plat d'un dessin de couleur pour tissu coton-lycra, le Demandeur a préparé et utilisé les pâtes d'impression suivantes :

- 25 - SANDOZINE NIT : 20 g/kg
(mouillant)
- Carbonate de soude : 15 g/kg
(pour noir 30 g/kg)
- MEROPAN LAT : 30 g/kg
(antiréducteur)
- 30 - CONDUCTEX A 23 : 1 g/kg
(bactericide)
- PLEXEN UL : 20 g/kg
(sequestrant)
- Alginate 10 % : 400 g/kg
- 35 - Sel de sodium d'acide hyaluronique en tant

qu'additif humidifiant (solution 2 g/l) :

		10 g/kg
	- Eau :	qsp 1000 g
	et comportant l'un des colorants suivants :	
5	- Bleu Procion H3RP	30 g/kg
	- Noir Drimarene PBL liq	100 g/kg
	- Ecarlate Procion H R N	30 g/kg
	- Jaune Procion H8GP	40 g/kg
	- Vert avec :	
10	Jaune Procion H8GP	15 g/kg
	Turquoise Procion H2GP	15 g/kg
	- Beige avec :	
	Jaune Procion H3R	10 g/kg
	Brun Procion PGR	8 g/kg
15	Noir Drimarene PBL liq	3 g/kg

Après impression on effectue un séchage à 105° Celsius, puis un vaporisage pendant 20 minutes à 102° Celsius, et enfin un lavage, un rinçage, un adoucissage et un séchage.

20 Selon une deuxième forme de mise en oeuvre, l'invention concerne une composition d'ennoblissement de textiles constituant un bain de teinture, constitué d'un mélange de base dépourvu d'urée et d'au moins un additif humidifiant selon l'invention conférant audit bain de
25 teinture les propriétés résultant habituellement de l'emploi d'urée.

De manière avantageuse, ce bain de teinture comprend de 0,01 à 0,5 g/l d'au moins un additif humidifiant selon l'invention; un bain de
30 teinture préféré comprend en tant qu'additif humidifiant l'acide hyaluronique ou un de ses sels. L'acide hyaluronique est ajouté au mélange de base sous la forme d'une solution aqueuse dont la concentration en polymère est comprise entre 0,1 et 20 g/l.

35 Le bain de teinture précédent peut être utilisé pour des procédés de type plein bain et/ou de

teinture au foulard, suivi soit de vaporisage-lavage, soit d'enroulage-lavage, soit de thermofixation :

- foulardage-enroulage,
- foulardage-séchage-vaporisage,
- 5 - foulardage-séchage-thermofixation.

L'opération de teinture peut être effectuée sur un tissu écru, blanchi ou imprimé.

Un bain de teinture pour foulardage selon l'invention, est plus particulièrement constitué de la manière suivante :

- eau : qsp 1000 g
- colorant : 1 à 100 g/l
- tensioactif mouillant : 2 g/l environ
- régulateur de pH : 20 à 30 g/l
- 15 - un sel de l'acide hyaluronique en tant qu'additif humidifiant (solution à 2 g/l) : 5 à 25 g/l.

Pour un procédé de foulardage-séchage-thermofixation, le Demandeur a préparé et utilisé le bain de teinture suivants :

- Rouge Cibacron C2G: 7 g/l
- Bleu Cibacron FR : 3,8 g/l
- Jaune Cibacron CR : 5,5 g/l
- sel de sodium d'acide hyaluronique en tant qu'additif humidifiant (solution à 2 g/l): 10,0 g/l
- Carbonate de sodium : 20,0 g/l
- Antiréducteur : 2,0 g/l

Après foulardage, on effectue un séchage à 120° Celsius suivi d'une thermofixation pendant 3 minutes à 170° Celsius.

Selon une troisième forme de mise en oeuvre, l'invention concerne une composition d'ennoblissement de textiles constituant un bain d'apprêt, constitué d'un mélange de base dépourvu d'urée et d'au moins un additif humidifiant selon l'invention conférant audit bain

d'apprêt les propriétés résultant habituellement de l'emploi d'urée.

De manière avantageuse, ce bain d'apprêt comprend de 0,01 à 0,5 g/l d'au moins un additif humidifiant selon l'invention; un bain d'apprêt préféré comprend en tant qu'additif humidifiant l'acide hyaluronique ou un de ses sels. L'acide hyaluronique est ajouté au mélange de base sous la forme d'une solution aqueuse dont la concentration en polymère est comprise entre 0,1 et 20 g/l.

On pratique généralement un traitement d'apprêt sur le support textile ayant subi les traitements de préparation, blanchiment, teinture et/ou impression. Ce traitement d'apprêt s'effectue par foulardage, séchage et condensation ou thermofixation sur rame.

Un bain d'apprêt selon l'invention, est plus particulièrement constitué de la manière suivante :

- eau : qsp 1000
- résine : 10 à 200 g/l
- catalyseur, tel que le chlorure de magnésium : 5 g/l environ
- adoucissant : 5 à 10 g/l.
- un sel de l'acide hyaluronique en tant que agent humidifiant (solution à 2 g/l) : 5 à 50 g/l.

Le sel de l'acide hyaluronique utilisé dans les exemples précédent a été un sel de sodium, fourni par la Société Bio-Technology General (Israel) Ltd., Kiryat Weizmann, Rehovot, Israel. Ce sel de sodium de l'acide hyaluronique est commercialisé par la Société Bio-Technology General (Israel) Ltd. en tant qu'ingrédient pour l'industrie cosmétique. Ce sel de sodium est préparé essentiellement comme décrit dans le brevet américain n° 4 780 414 au nom de Bio-Technology General Corp., selon la procédure de purification II.

L'acide hyaluronique ou ses sels constitue un additif humidifiant non polluant et permettant en outre d'augmenter de façon remarquable les rendements des différentes opérations d'ennoblissement de textiles tout en assurant une impression ou une teinture ou un apprêt de qualité équivalente à celle obtenue avec les compositions de l'art antérieur comportant en tant qu'agent humidifiant de l'urée.

L'invention concerne plus spécifiquement l'utilisation d'une solution aqueuse d'acide hyaluronique ou d'un de ses sels en tant qu'additif humidifiant pour conférer à des compositions d'ennoblissement de textiles les propriétés résultant habituellement de l'emploi d'urée. On préfère alors que l'acide hyaluronique ou l'un de ses sels ait un poids moléculaire compris entre 50 000 et 4 000 000.

Selon une forme de réalisation préférée, on utilise une solution aqueuse d'acide hyaluronique ou de l'un de ses sel à une concentration comprise entre 0,1 g/l et 20 g/l. Cette solution est utilisée pour produire des composition d'annoblissement ayant une concentration d'acide hyaluronique de 0,01 g/l et 0,5 g/l.

De manière toute particulière le sel de l'acide hyaluronique est le sel de sodium ou de potassium.

Selon une première forme de mise en oeuvre, on utilise ladite solution en tant qu'additif humidifiant dans une pâte d'impression.

Selon une deuxième forme de mise en oeuvre, on utilise ladite solution en tant qu'additif humidifiant dans un bain de teinture.

Selon une troisième forme de mise en oeuvre, on utilise ladite solution en tant qu'additif humidifiant dans un bain d'apprêt.

Les compositions d'ennoblissement précédentes peuvent être mises en oeuvre avec une grande variété de textiles, à base de fibres naturelles, artificielles ou synthétiques ou de leurs mélanges.

5 Selon une forme de mise en oeuvre préférée de ces compositions d'ennoblissement, on soumet le textile à un traitement préalable consistant à imprégner la matière dudit textile avec une solution aqueuse d'acide hyaluronique ou d'un de ses sels, puis
10 éventuellement, à ôter l'excès de liquide de ladite matière.

Ce traitement préalable est effectué avec une solution d'acide hyaluronique ou d'un de ses sels dont la concentration est comprise entre environ
15 0,01 g/l et 0,5 g/l et avantageusement d'environ 0,02 g/l.

L'excès de liquide peut être ôté de la matière textile par exprimage suivi d'un séchage à une température comprise entre environ 100° et 130° Celsius,
20 permettant une humidité résiduelle sur la matière textile de 11 % environ.

Après ce traitement préalable, le textile est soumis à une impression, une teinture ou un apprêt avec la compositions d'ennoblissement correspondante de
25 l'invention.

Un traitement avant impression a été réalisé par le Demandeur sur 5 000 m d'un tissu viscosé en utilisant une solution aqueuse d'un sel de sodium de l'acide hyaluronique à une concentration de 0,02 g/l;
30 après foulardage, exprimage puis séchage à une température de 105° Celsius jusqu'à un taux d'humidité résiduelle de 11 %, le tissu viscosé a été imprimé avec une pâte d'impression conforme à l'invention.

L'invention a été décrite à l'aide
35 d'exemples, sans pour autant être limitée à la forme particulière de ces exemples. Les compositions de pâtes

d'impression, de bains de teinture ou d'apprêt sont données à titre indicatif et constituent des formules préférées qui peuvent être modifiées par l'homme de l'art, avec ses connaissances usuelles, sans sortir du cadre de la présente invention.

REVENDICATIONS

5 1) Additif humidifiant pour conférer à des compositions d'ennoblissement de textiles les propriétés résultant habituellement de l'emploi d'urée, en vue d'éviter les rejets d'azote, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un polymère hydrosoluble de haut poids moléculaire.

10 2) Additif humidifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un polymère hydrosoluble de poids moléculaire compris entre 50 000 et 4 000 000.

15 3) Additif humidifiant selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble de hauts poids moléculaire est sous forme libre ou sous forme d'acide ou de sel.

20 4) Additif humidifiant selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un polysaccharide réticulé ou non.

25 5) Additif humidifiant selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est constitué d'acide hyaluronique ou d'un de ses sels.

30 6) Additif humidifiant selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est constitué du sel de sodium ou de potassium de l'acide hyaluronique.

35 7) Additif humidifiant selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est constitué de polyoxyéthylène.

8) Composition d'ennoblissement de textiles constituant une pâte d'impression, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un mélange de base dépourvu d'urée et d'au moins un additif humidifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9) Composition d'ennoblissement de textiles constituant une pâte d'impression selon la revendication

8, caractérisée en ce qu'elle comprend, en tant qu'additif humidifiant, entre 0,01 g/kg et 0,5 g/kg d'acide hyaluronique ou d'un de ses sels.

5 10) Composition d'ennoblissement constituant une pâte d'impression selon l'une des revendications 8 à 9, caractérisée en ce qu'elle est constituée de la manière suivante :

- eau : qsp 1000 g/kg
- colorant : 2 à 100 g/kg
- 10 - régulateur de pH : 10 g/kg environ
- agent alcalin : 30 g/kg environ
- anti-réducteur : 10 g/kg environ
- épaississant alginate : 20 à 500 g/kg
- un sel de l'acide hyaluronique en tant
- 15 qu'additif humidifiant (solution à 2 g/l) :
5 à 25 g/kg.

20 11) Composition d'ennoblissement de textiles constituant un bain de teinture, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un mélange de base dépourvue d'urée et d'au moins un additif humidifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

25 12) Composition d'ennoblissement de textiles constituant un bain de teinture, selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle comprend, en tant qu'additif humidifiant, entre 0,01 g/l et 0,5 g/l d'acide hyaluronique ou d'un ses sels.

30 13) Composition d'ennoblissement constituant un bain de teinture selon l'une des revendications 11 à 12, caractérisée en ce qu'elle est constituée de la manière suivante :

- eau : qsp 1000 g
- colorant : 1 à 100 g/l
- tensioactif mouillant : 2 g/l environ
- régulateur de pH : 20 à 30 g/l
- 35 - un sel de l'acide hyaluronique en tant

qu'additif humidifiant (solution à 2 g/l) :

5 à 25 g/l.

5 14) Composition d'ennoblissement de textiles constituant un bain d'apprêt, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un mélange de base dépourvue d'urée et d'au moins un additif humidifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

10 15) Composition d'ennoblissement de textiles constituant un bain d'apprêt, selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle comprend, en tant qu'additif humidifiant, entre 0,01 g/l et 0,5 g/l d'acide hyaluronique ou d'un ses sels.

15 16) Composition d'ennoblissement constituant un bain d'apprêt selon l'une des revendications 14 à 15, caractérisée en ce qu'elle est constituée de la manière suivante :

20 - eau : qsp 1000
- résine : 10 à 200 g/l
- catalyseur : 5 g/l environ
- adoucissant : 5 à 10 g/l.
- un sel de l'acide hyaluronique en tant que agent humidifiant (solution à 2 g/l) :

5 à 25 g/l.

25 17) Utilisation d'une solution aqueuse d'acide hyaluronique ou d'un de ses sels en tant qu'additif humidifiant pour conférer à des compositions d'ennoblissement de textiles les propriétés résultant habituellement de l'emploi d'urée.

30 18) Utilisation selon la revendication 17, caractérisée en ce que l'acide hyaluronique ou l'un de ses sels a un poids moléculaire compris entre 50 000 et 4 000 000.

35 19) Utilisation selon l'une des revendications 17 à 18, caractérisée en ce que l'acide hyaluronique ou l'un de ses sels est présent dans la

composition à une concentration comprise entre 0,01 g/l et 0,5 g/l.

20) Utilisation selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisée en ce que le sel de l'acide hyaluronique est le sel de sodium ou de potassium.

21) Utilisation selon l'une des revendications 17 à 20, caractérisée en ce que la composition d'ennoblissement de textiles est une pâte d'impression.

22) Utilisation selon l'une des revendications 17 à 20, caractérisée en ce que la composition d'ennoblissement de textiles est un bain de teinture.

23) Utilisation selon l'une des revendications 17 à 20, caractérisée en ce que la composition d'ennoblissement de textiles est un bain d'apprêt.

24) Procédé d'ennoblissement de textiles caractérisé en ce que l'on traite ledit textile avec une composition selon l'une des revendications 8 à 16.

25) Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'on effectue un traitement préalable consistant à imprégner la matière dudit textile avec une solution aqueuse d'acide hyaluronique ou d'un de ses sels, puis éventuellement, à ôter l'excès de liquide de ladite matière.

26) Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que le traitement préalable est effectuée avec une solution d'acide hyaluronique dont la concentration est comprise entre environ 0,01 g/l et 0,5 g/l et avantageusement d'environ 0,02 g/l.

27) Procédé selon l'une des revendications 25 à 26, caractérisé en ce que l'excès de liquide est ôté de la matière textile par exprimage puis séchage à une température comprise entre environ 100° et 130°

Celsius et avantageusement jusqu'à un taux d'humidité résiduelle de 11 %.

5 28) Méthode de traitement de textile avant ennoblissement caractérisé en ce que l'on imprégne la matière dudit textile avec une solution aqueuse d'acide hyaluronique ou d'un de ses sels.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 92/00314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ D 06 P 1/46; D 06 P 1/613

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ D 06 P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, No. 20, 13 November 1989, Columbus, Ohio, US; abstract No. 176104, YAMAGUSHI, TAKESHI: 'Finishing fabrics for improved dyeing leveling.' page 110; see abstract, & JP, A, 01174672 (YAMAGUSHI ORIMONO CO., LTD) 11 July 1989	1-28
X	FR, A, 2262088 (UNION CARBIDE CORP.) 19 September 1975, see page 1, line 26 - page 2, line 29	7
X	WORLD PATENTS INDEX LATEST, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-046849 & JP, A, 62004764 (SHISEIDO KK) 10 January 1987, see abstract	1,8,17, 24,28
X	WORLD PATENTS INDEX LATEST, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-288780 & JP, A, 63210181 (PENTEL KK) 31 August 1988, see abstract	1,8,17, 24,28

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

20 July 1992 (20.07.92)

Date of mailing of the international search report

28 July 1992 (28.07.92)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9200314
SA 59128**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 20/07/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP-A-01174672	11-07-89	None	
FR-A-2262088	19-09-75	US-A- 3957432	18-05-76
		BE-A- 825873	25-08-75
		CA-A- 1046205	16-01-79
		CH-A, B 608927	15-02-79
		DE-A, C 2507905	04-09-75
		GB-A- 1463791	09-02-77
		JP-C- 976326	30-10-79
		JP-A- 50129628	14-10-75
		JP-B- 54010011	01-05-79

EPO FORM P0079

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 92/00314

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) 7

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

CIB 5 D06P1/46; D06P1/613

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée⁸

Système de classification

Symboles de classification

CIB 5

D06P

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté⁹

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁰

Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	No. des revendications visées ¹⁴
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 20, 13 Novembre 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 176104, YAMAGUSHI, TAKESHI: 'Finishing fabrics for improved dyeing leveling.' page 110 ; voir abrégé & JP,A,01 174 672 (YAMAGUSHI ORIMONO CO., LTD) 11 Juillet 1989	1-28
X	---	
X	FR,A,2 262 088 (UNION CARBIDE CORP.) 19 Septembre 1975 voir page 1, ligne 26 - page 2, ligne 29	7
X	---	
X	WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-046849 & JP,A,62 004 764 (SHISEIDO KK) 10 Janvier 1987 voir abrégé	1,8,17, 24,28

	-/--	

° Catégories spéciales de documents cités:¹¹

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

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international 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 international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant 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'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention 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

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 JUILLET 1992

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28.07.92

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

J-F DELZANT

JF Delzant.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁴

(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie °	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
X	WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-288780 & JP,A,63 210 181 (PENDEL KK) 31 Août 1988 voir abrégé ---	1,8,17, 24,28

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200314
SA 59128

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 20/07/92
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 20/07/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP-A-01174672	11-07-89	Aucun	

FR-A-2262088	19-09-75	US-A- 3957432	18-05-76
		BE-A- 825873	25-08-75
		CA-A- 1046205	16-01-79
		CH-A, B 608927	15-02-79
		DE-A, C 2507905	04-09-75
		GB-A- 1463791	09-02-77
		JP-C- 976326	30-10-79
		JP-A- 50129628	14-10-75
		JP-B- 54010011	01-05-79

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82