

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1008989A3

NUMERO DE DEPOT : 09500039

Classif. Internat. : D06M

Date de délivrance le : 01 Octobre 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 18 Janvier 1995 à 15H15 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
D-51368 LEVERKUSEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B
1200 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR L'APPRETAGE ANTI-TACHES DE MATIERES FIBREUSES CONTENANT DU POLYAMIDE, AGENTS POUR CE FAIRE ET MATIERES FIBREUSES CONTENANT DU POLYAMIDE AINSI APPRETEES.

INVENTEUR(S) : Walz Klaus, Domblick 4, D-51381 Leverkusen (DE); Hendricks Udo Winfried, Am Höhenfeld 12, D-51519 Odenthal (DE); Ehlert Hans-Albert, Körnerstrasse 3, D-51373 Leverkusen (DE)

PRIORITE(S) 19.01.94 DE DEA 4401390

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

Bruxelles, le 01 Octobre 1996
PAR DELEGATION SPECIALE :


G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

**PROCEDE POUR L'APPRETAGE ANTI-TACHES DE MATIERES FIBREUSES
CONTENANT DU POLYAMIDE, AGENTS POUR CE FAIRE ET MATIERES
FIBREUSES CONTENANT DU POLYAMIDE AINSI APPRETEES.**

La présente invention concerne un procédé pour l'apprêtage anti-taches de matières fibreuses contenant du polyamide, dans lequel on traite des matières fibreuses de ce type avec un produit de condensation de formaldéhyde aromatique
5 contenant des groupes acides sulfoniques, en combinaison avec de l'acide polyacrylique. L'invention concerne, en outre, des agents pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, qui sont constitués par une combinaison d'un produit de condensation de formaldéhyde de ce type et
10 d'acide polyacrylique. L'invention concerne, en outre, des matières fibreuses contenant du polyamide ainsi traitées.

Au cours de l'utilisation pratique de matières fibreuses constituées par des polymères en particulier synthétiques,
15 il s'est avéré que, lors d'une souillure à l'intervention de colorants acides qui sont contenus dans les aliments ou dans des boissons, elles sont souillées de telle sorte qu'une élimination des taches n'est guère possible en pratique. Ceci vaut, en particulier, pour des matières fibreuses
20 contenant du polyamide.

On a déjà proposé différentes matières ayant reçu l'appellation "apprêts résistant aux taches" qui, suite à leur application, facilitent l'aptitude à l'élimination des
25 souillures mentionnées de matières fibreuses synthétiques.

Dans le EP-235 980, on propose des condensats de phénol-formaldéhyde sulfonés polymères modifiés, dans lesquels de 10 à 25% en poids de toutes les unités phénol condensées contiennent des radicaux SO_3^- et 90-75% des unités phénol
5 contiennent des groupes sulfone. Dans le US-A-4.822.373, on décrit un procédé d'apprêtage en utilisant des bains aqueux qui contiennent des résines Novolaque® partiellement sulfonées et des polymères de l'acide méthacrylique. Dans le US-A-4.937.123, on décrit un procédé d'apprêtage pour des
10 matières fibreuses de ce type, dans lequel on met en oeuvre seulement des polymères de l'acide méthacrylique.

Des inconvénients sont encore liés à tous les procédés décrits : soit, on obtient de bons effets anti-taches, mais
15 alors la résistance à la lumière des apprêts est mauvaise, soit on obtient une bonne résistance à la lumière, mais les effets anti-taches ne sont que modérés, voire minimes.

On a maintenant trouvé une nouvelle possibilité pour
20 l'apprêtage de matières fibreuses contenant du polyamide, qui réunit les deux avantages et ainsi, évite les inconvénients décrits. De manière surprenante, on obtient l'effet avantageux surtout par la mise en oeuvre de l'acide polyacrylique. Ceci est d'autant plus étonnant que,
25 conformément à l'exemple de comparaison C 2 du brevet US '123, un polymère d'acide acrylique pur manifeste une élimination des taches expressément mauvaise.

On a trouvé un procédé pour l'apprêtage anti-taches de
30 matières fibreuses contenant du polyamide, qui se caractérise par le fait qu'on traite des matières fibreuses de ce type avec un produit de condensation de formaldéhyde aromatique contenant des groupes acides sulfoniques, en combinaison avec de l'acide polyacrylique, dans lequel le
35 traitement avec le produit de condensation de formaldéhyde

et l'acide polyacrylique a lieu dans n'importe quel ordre ou simultanément.

Le procédé selon l'invention pour l'apprêtage anti-taches de
5 matières fibreuses contenant du polyamide peut être mis en
oeuvre de telle sorte que l'on applique d'abord le produit
de condensation de formaldéhyde sur les matières fibreuses
et ensuite, l'acide polyacrylique. Toutefois, il est tout
aussi possible d'inverser cette succession d'appliquer
10 d'abord l'acide polyacrylique et, seulement après, le
produit de condensation de formaldéhyde sur les matières
fibreuses. De manière préférée, on applique les deux
composants simultanément en utilisant un mélange préparé à
l'avance. Cette dernière variante préférée offre l'avantage
15 que le fabricant de telles matières d'apprêtage met à la
disposition de l'utilisateur un mélange préparé à l'avance,
qui facilite la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

En conséquence, l'invention concerne des agents pour la mise
20 en oeuvre du procédé selon l'invention, dans sa variante
préférée de l'utilisation simultanée des deux composants; de
tels agents sont constitués par un mélange préparé à
l'avance du produit de condensation de formaldéhyde et de
l'acide polyacrylique.

25 Enfin, l'invention concerne, en outre, des matières
fibreuses contenant du polyamide et des produits préparés à
partir de ces dernières, qui sont apprêtés conformément au
procédé selon l'invention décrit ci-dessus. De telles
30 matières fibreuses et de tels produits peuvent être colorés
ou non.

Des matières fibreuses et des produits contenant du
polyamide ainsi apprêtés peuvent être mis en oeuvre dans les
35 différents domaines de leur champ total d'application connu

et, par conséquent, comme articles de tapis, comme matières de recouvrement de meubles et de rembourrage, comme matières de survêtement, comme matières dans le domaine technique, etc. De manière préférée, l'apprêtage selon l'invention est
5 important pour le domaine des matières de tapis. En conséquence, l'invention concerne, de manière préférée, des matières fibreuses qui sont apprêtées conformément à l'invention pour la fabrication d'articles de tapis, de même que des articles de tapis ainsi fabriqués.

10

Etant donné que les salissures décrites ci-dessus, que l'on peut aisément éliminer conformément au traitement selon l'invention, apparaissent également de manière indésirable, lorsqu'une matière fibreuse n'est constituée de polyamide
15 qu'à concurrence d'une fraction mineure (ce que l'on appelle des fibres mixtes), l'invention concerne des matières fibreuses qui sont apprêtées conformément à l'invention et qui contiennent du polyamide à concurrence de 20-100% en poids de la matière fibreuse totale.

20

Conformément à l'invention, on peut également mettre en oeuvre des produits de condensation que l'on obtient à partir de composés aromatiques et de formaldéhyde, et qui contiennent des groupes acides sulfoniques. Ils sont
25 hydrosolubles et compatibles avec l'acide polyacrylique.

Des composés aromatiques appropriés, aptes à la condensation sont des dérivés du benzène et du naphthalène, qui peuvent être substitués, de manière identique ou différente, de 1 à
30 3 fois, par un groupe hydroxyle, par un groupe alkyle en C₁-C₄, par un groupe cyclopentyle, par un groupe cyclohexyle, par un groupe alcoxy en C₁-C₄, par un groupe hydroxyalcoxy en C₁-C₄, par un groupe phényle, par un groupe phénoxy, par un groupe benzyle, par un groupe benzyloxy, par un groupe
35 carboxyle, par un groupe alcoxy(en C₁-C₄)carbonyle, par un

groupe phénylcarbonyle, par un groupe carboxyméthoxy, par un groupe phénylsulfonyle ou par plusieurs d'entre eux. Dans bon nombre de cas, on met en oeuvre plusieurs de ces composés de manière conjointe à des fins de condensation. En
5 tout cas, 10-100% de tous les dérivés du benzène, respectivement du naphtalène, portent des groupes acides sulfoniques.

Des dérivés appropriés du benzène ou du naphtalène sont, par
10 exemple, le xylène, le mésitylène, le phénol, les crésols, les xylénols, le butylphénol, le cyclohexylphénol, l'anisol, le phénoxyéthanol, le phénoxypropanol, l'acide phénolsulfonique, l'acide salicylique, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide anisolsulfonique, le diphenyl-
15 éther, le ditolyléther, la dihydroxydiphényl-sulfone, le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane, la 4-hydroxydiphényl-sulfone, la bis-(hydroxyéthoxyphényl)-sulfone, le naphtalène, les naphtols, l'isobutylnaphtalène, les acides naphtolsulfoniques, l'éther naphtylméthylique, l'acide
20 diphenylsulfonique, la dihydroxydiphénylsulfone sulfonée, le diphenyléther-acide sulfonique.

On effectue la condensation de la manière connue dans la chimie des résines phénoliques à l'intervention d'acides ou
25 de lessives alcalines, de préférence à l'intervention de lessives alcalines dans un milieu aqueux. Les condensats que l'on obtient en l'occurrence sont des mélanges de divers éléments qui possèdent des poids moléculaires moyens dans le domaine de 200-2000. Ils sont caractérisés par l'indication
30 du rapport molaire des composés aromatiques condensés au formaldéhyde; ce rapport composés aromatiques:CH₂O est égal à 1-2:1.

L'incorporation des groupes acides sulfoniques peut avoir lieu de manière habituelle avant, pendant ou après la condensation avec le formaldéhyde, par exemple par mise en réaction avec SO_3 , l'acide sulfurique, l'oléum, l'acide chlorosulfonique ou encore par mise en réaction de formaldéhyde/-sulfite ou -hydrogénosulfite. La condensation des composés aromatiques avec du formaldéhyde est soumise à une catalysation alcaline ou acide; si l'on effectue cette dernière avec l'acide sulfurique comme catalyseur, on peut introduire le groupe acide sulfonique au cours de la condensation. Toutefois, de manière préférée, les composés aromatiques mis en oeuvre pour la condensation portent déjà le groupe acide sulfonique. Ainsi, on peut utiliser la condensation à catalyse alcaline préférée. Des groupes d'acides sulfoniques peuvent également être incorporés par l'intermédiaire du produit d'addition de formaldéhyde-sulfite.

Pour obtenir des pourcentages de teneurs en groupes acides sulfoniques, qui s'écartent de 100%, on condense plusieurs composés aromatiques simultanément avec du formaldéhyde; ils portent des groupes acides sulfoniques seulement pour une part.

Des produits de condensation préférés sont ceux qui sont solubles dans l'eau à des valeurs de pH de 2-5. Il s'agit en particulier en l'occurrence de produits de condensation de dihydroxydiphénylsulfone avec du formaldéhyde et de l'acide phénolsulfonique, de l'acide naphtalènesulfonique, de l'acide naphtolsulfonique ou encore des sulfites de métaux alcalins (alcalino-terreux) ou encore de dihydroxydiphénylsulfone-acide mono- ou disulfonique avec du formaldéhyde. On peut également remplacer les sulfites de métaux alcalins par des hydrogénosulfites de métaux alcalins. Les cations dans les (hydrogéné)sulfites de métaux

alcalins sont le lithium, le sodium, le potassium, le magnésium ou le calcium, de préférence le sodium ou le potassium. Dans ces condensats, sont présents, liés aux dérivés du benzène, respectivement du naphthalène, de manière
5 préférée, sur 35-65% de tous les dérivés du benzène/naphthalène, des groupes acides sulfoniques et sur 65-35% de tous les dérivés, des groupes sulfone.

De manière particulièrement préférée, sont appropriés pour
10 les agents et pour le procédé selon l'invention, des condensats constitués par (a) acide phénolsulfonique, (b) dihydroxydiphénylsulfone et (c) CH_2O dans un rapport molaire a:b:c égal à 1:0,7-2,5:0,85-3,5.

15 Comme acides polyacryliques, on envisage des homopolymères de l'acide acrylique ou des copolymères qui contiennent au moins 70 moles % d'acide acrylique et au maximum 30 moles % de comonomères. Des comonomères à cet égard sont : l'acide maléique, l'acétate de vinyle, l'amide de l'acide acrylique,
20 l'ester alkylique en $\text{C}_1\text{-C}_4$ de l'acide acrylique, le styrène ou des oléfines en $\text{C}_2\text{-C}_6$. Conformément à l'invention, de tels (co)polymères d'acide acrylique peuvent être présents sous leur forme acide ou sous la forme de leurs sels de métaux alcalins ou d'ammonium. De manière préférée, on met
25 en oeuvre des polymères qui contiennent des unités d'acides acryliques au-delà de 90 moles %. Sont particulièrement préférés, des homopolymères d'acide acrylique. Les poids molaires peuvent parcourir le domaine de 1.000 à 500.000, de préférence de 4.000 à 100.000.

30

L'homme de métier est averti que, au même titre que les produits de condensation de formaldéhyde, les acides polyacryliques, sur base de leur préparation, constituent également des mélanges d'éléments dont les poids molaires
35 fluctuent, le poids molaire moyen de ces éléments étant

chaque fois indiqué à des fins de caractérisation. Bien entendu, il est possible de préparer, à partir de tels mélanges, à l'intervention de procédés de séparation connus de l'homme de métier, des fractions à répartition plus
5 étroite du poids moléculaire, voire, dans un cas extrême, des éléments individuels. Toutefois, conformément à l'invention, de telles séparations ne sont pas requises, si bien qu'on peut faire l'économie de la dépense en travail et en frais requise pour ces séparations.

10

Les rapports pondéraux en vigueur pour l'application selon l'invention des condensats et des acides polyacryliques peuvent fluctuer dans de larges limites; toutefois, on met en oeuvre en général les acides polyacryliques en excès ou
15 au moins dans la même proportion, comparés aux condensats. Des rapports pondéraux spécifiques sont : condensats:acides polyacryliques=1:1-20, de préférence 1:1-10, de manière particulièrement préférée 1:2-6.

20 Dans le procédé selon l'invention, on utilise les condensats et les acides polyacryliques en solution, dans lequel on procède au traitement des matières fibreuses contenant du polyamide séparément avec des solutions, des condensats respectivement des acides polyacryliques dans n'importe quel
25 ordre, mais de préférence simultanément avec une solution commune de condensats et d'acides polyacryliques.

Les solvants envisagés pour l'utilisation ne sont pas essentiels pour l'invention. Ainsi, outre l'eau, on peut
30 fondamentalement mettre en oeuvre également d'autres solvants organiques qui dissolvent les condensats et les acides polyacryliques. De tels solvants organiques sont connus de l'homme de métier et peuvent être sélectionnés par des essais préalables simples. Toutefois, pour des motifs
35 écologiques et pour des motifs de traitement plus sûr (la

majeure partie des solvants organiques sont combustibles !), on travaille avec des solutions principalement aqueuses ou purement aqueuses. Dans de telles solutions, sont présents, de 3 à 60% en poids, de préférence de 10 à 50% en poids de condensats et d'acides polyacryliques (poids total des deux). En outre, peuvent être présentes, des quantités minimales (respectivement de 0-4% en poids, de préférence respectivement de 0-2% en poids) d'additifs qui sont connus de l'homme de métier dans le domaine des agents d'apprêtage des textiles, par exemple des agents tensioactifs (anioniques, non ioniques ou amphotères), des agents de réduction, des formateurs de complexes ou des substances régulatrices de la viscosité; il arrive souvent de mettre en oeuvre également plusieurs de ces substances.

Des compositions aqueuses pour l'apprêtage selon l'invention contiennent, par exemple, dans la forme préférée de l'utilisation simultanée des condensats et des acides polyacryliques,

1 - 15% en poids de condensats,
2 - 45% en poids d'acide polyacrylique,
0 - 2% d'un agent de réduction et
0 - 2% en poids d'un formateur de complexes (le reste étant de l'eau),

Des compositions aqueuses préférées pour l'utilisation selon l'invention contiennent :

2 - 10% en poids d'un produit de condensation soluble dans le domaine de pH de 2-5 de dioxydiphénylsulfone avec du formaldéhyde et de l'acide phénolsulfonique, de l'acide naphthalènesulfonique ou des sulfites de métaux alcalins,

- 8 - 40% en poids d'un polymère d'acide acrylique possédant une fraction d'acide acrylique à concurrence d'au moins 90 moles %,
- 5 0 - 1,5% en poids d'un formateur de complexes choisi parmi le groupe comprenant l'acide nitrilotriacétique, l'acide éthylène-diamine tétracétique, l'acide hydroxyéthane-diphosphonique et des acides amino-méthylènegosphoniques, et
- 10
- 0 - 1,5% en poids d'un agent de réduction choisi parmi le groupe comprenant les hydroxyméthanesulfonates ou les dithionites de métaux alcalins ou d'ammonium et le dioxyde de thio-urée.
- 15

Dans les agents selon l'invention, les condensats et les acides polyacryliques possèdent le rapport pondéral mentionné ci-dessus. En outre, les agents selon l'invention contiennent les additifs déjà mentionnés ci-dessus, qui sont habituels pour l'homme de métier dans le domaine de l'apprêtage des textiles. Par conséquent, les agents selon l'invention peuvent prendre la forme des solutions décrites ci-dessus. Toutefois, il est possible, en outre, à des fins d'expédition et de tenue en réserve, de préparer des charges concentrées de ces agents; enfin, il est en outre possible de préparer des mélanges du type décrit tout à fait exempts de solvant, respectivement d'eau, et de les mettre sur le marché. Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on soumet des formes concentrées de ce type des agents selon l'invention à une redilution pour obtenir les concentrations utilisables du point de vue de la technique d'application.

20

25

30

L'apprêtage anti-taches selon l'invention concerne des matières fibreuses contenant du polyamide. Des matières fibreuses contenant du polyamide sont des matières en laine, en soie ou encore en polyamides synthétiques des compositions les plus diverses, ainsi que des mélanges de ces matières avec du polyester ou des fibres de coton. Dans les mélanges, la fraction des matières fibreuses contenant du polyamide s'élève de 50 à 100% en poids de la matière fibreuse totale. Des fibres ou des mélanges de ce type peuvent être présents pour l'apprêtage sous forme des fibres elles-mêmes, mais encore sous forme de non-tissés, de tissus à mailles, de tissus ou de formes de combinaison telles que des articles de tapis. Le procédé selon l'invention est particulièrement important pour le traitement d'articles de tapis.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre de manière universelle en ce qui concerne l'utilisation de diverses machines ou la succession concernant des procédés ultérieurs (par exemple le procédé de coloration). Ainsi, la mise en oeuvre est possible, par exemple dans le procédé d'étirage, dans le procédé au foulard, dans le procédé par pulvérisation, etc.; en outre, est également possible, ce que l'on appelle un post-traitement, notamment un apprêtage selon l'invention de l'objet par ailleurs déjà prêt à l'emploi, constitué par des matières fibreuses contenant du polyamide.

Pour le procédé selon l'invention, on règle les températures, les longueurs des bains et les valeurs de pH ci-après, et on utilise les additifs suivants :

Dans le cas d'un procédé par étirage (fondamentalement pour des fils et des produits plats) : longueur du bain 1:5 à 1:40, température 50-100°C, valeur de pH 2-7, temps 10-

30 minutes, quantité de mise en oeuvre rapportée au poids de l'article 0,2-2% en poids, de préférence 0,4-1,0% en poids.

Dans le cas d'un procédé au foulard :

5

1. Foulardage-vaporisation : absorption du bain 80-300%, température du bain 10-90°C, valeur de pH 2-7, de préférence 2,5-5, quantité de mise en oeuvre rapportée au poids de l'article 0,2-2% en poids, de préférence 0,4-1,0% en poids; conditions du vaporisation : vapeur saturée à 98-105°C pendant 3-20 minutes.
10
2. Procédé de foulardage-thermofixage : absorption du bain 65-130%, température du bain 10-90°C, valeur de pH 2-7, de préférence 2,5-5, quantité de mise en oeuvre rapportée au poids de l'article 0,2-2% en poids, de préférence 0,4-1,0% en poids; conditions de fixage 130-150°C pendant 1-5 minutes.
15
3. Post-traitement (application par pulvérisation) : quantité de mise en oeuvre 2-40 g de substance solide par m² d'article de tapis, en fonction du poids des poils, dans le domaine de 400-2000 g/m²; valeur de pH 3-7, de préférence 4-6; séchage possible à la température ambiante.
20
25

Pour la mise à l'essai de l'apprêtage réussi dans le sens de l'invention, on met en oeuvre ce qui suit :

- 30 On verse dans un anneau ayant un diamètre de 68 cm, disposé sur la surface du tapis, une boisson sucrée de rafraîchissement et colorée à l'aide d'un colorant rouge, on presse dans le tapis et on laisse pendant 8 heures à la température ambiante (20-25°C). Ensuite, on rince avec de
35 l'eau courante froide, on sèche et on évalue par rapport à

une échelle dans laquelle 1 représente la valeur la plus mauvaise (souillure résiduelle importante) et 5 représente la meilleure valeur (élimination complète de la tache) (DE-A-41 38 382).

5

Le procédé selon l'invention, ainsi que les agents mis en oeuvre pour sa réalisation possèdent les avantages ci-après :

- 10 Avec des propriétés techniques d'utilisation analogues, on observe, par rapport à des agents anti-taches connus, essentiellement des modifications moindres quant aux nuances de la couleur, un jaunissement moindre sous l'effet de la lumière et une meilleure résistance à l'oxyde d'azote. Vis-
- 15 à-vis des agents connus d'après le EP-A-235 980 et le US-A-4.822.373, les agents selon l'invention manifestent une résistance améliorée au shampooing. Vis-à-vis des agents connus d'après le US-A-4.937.123, conformément à l'invention, on obtient également une résistance améliorée
- 20 au shampooing et, en outre, un meilleur effet anti-taches.

Exemples**Exemple A1:**

5 On mélange 423 parties de dihydroxydiphénylsulfone avec
162 parties d'acide phénolsulfonique (solution aqueuse à
65%) et 558 parties d'eau à 80°C, puis on ajoute 151 parties
de lessive de soude (à 45%). On ajoute ensuite 136 parties
de formaldéhyde (à 30%) et on agite la charge dans un
10 autoclave fermé pendant 8 heures à une température de 115 à
120°C. Après le refroidissement, on relâche la tension dans
l'autoclave. On obtient environ 1200 parties du produit de
condensation sous forme d'une solution à 45%.

15 Exemple A2:

A la température ambiante et en agitant vigoureusement, on
ajoute 21 parties de naphthalène à 24 parties d'acide
sulfurique (à 96%). Après avoir fermé le récipient
20 réactionnel, on agite pendant 3 heures à 135°C. Ensuite, on
refroidit à une température de 70-80°C et on ajoute
4 parties d'eau à cette température. Ensuite, on ajoute
33 parties de dihydroxydiphénylsulfone et enfin 15 parties
de formaldéhyde (à 37%) et on agite la charge pendant
25 6 heures à 105°C.

Après le refroidissement à 70°C, on ajoute 36 parties d'eau
et 15 parties d'ammoniac aqueux concentré, puis on règle le
pH à 3-4 avec de l'acide formique. Tout en agitant, on
introduit alors environ 50 parties d'eau et on obtient
30 environ 190 parties du produit de condensation sous forme
d'une solution à environ 40%.

Exemple A3:

Conformément aux conditions indiquées à l'exemple A1, on fait réagir 227 parties de dihydroxydiphénylsulfone en présence de 360 parties d'eau et de 150 parties de lessive de soude (à 45%) avec 162 parties d'acide phénolsulfonique (à 65%) et 136 parties de formaldéhyde (à 30%). On obtient environ 1030 parties du produit de condensation sous forme d'une solution à environ 40%.

10

Exemple A4:

Dans un autoclave, on dissout 125 parties de dihydroxydiphénylsulfone dans 52 parties de lessive de soude (à 45%) et dans 260 parties d'eau à 80°C. On y ajoute ensuite 18,5 parties de sulfite de sodium et 59 parties de formaldéhyde (à 30%) et on agite pendant 8 heures à 130°C après avoir refermé l'autoclave. Après le refroidissement, on obtient environ 500 parties du produit de condensation sous forme d'une solution à environ 34%.

20

Exemple A5:

Dans un autoclave, on dissout 112 parties de dihydroxydiphénylsulfone, 70 parties d'acide phénolsulfonique (à 65%) et 93 parties de lessive de soude (à 45%) à 80°C, puis on y ajoute 56 parties de formaldéhyde à 30%. Après avoir refermé l'autoclave, on agite la charge pendant 5 heures à 110-115°C. On obtient le produit de condensation sous forme d'une solution claire d'environ 38%

30

Exemple A6:

Pendant 1 heure, à 95-100°C, on agite 54 parties d'anisol avec de l'acide sulfurique concentré. Ensuite, on abaisse la
5 pression à 15 mbar et on agite pendant 1 heure supplémentaire à 95-100°C. On refroidit le mélange réactionnel à 40°C et on dissout avec 50 parties d'eau. Ensuite, on ajoute 100 parties de la 4,4'-
10 dihydroxydiphénylsulfone et 65 parties d'une solution de formaline à 30%. On chauffe le mélange à 100-115°C et on le maintient pendant 4 heures à cette température. On dissout le mélange semi-solide avec 375 parties d'eau et 112 parties de lessive de soude à 45% à une température de 70-80°C. On obtient 785 parties d'une solution claire de couleur brune
15 ayant une teneur en produits solides de 30%.

Exemple A7:

On mélange lentement 59 parties de diphényl'éther avec
20 41 parties d'acide sulfurique concentré et ensuite, on chauffe pendant 4 heures à 130-135°C. Après refroidissement à 40-50°C, on ajoute 75 parties d'eau, 62,5 parties de 4,4'-dihydroxydiphénylsulfone et 49 parties d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 30% et on agite le mélange pendant
25 6 heures à 100-105°C. Ensuite, on dilue la solution claire visqueuse avec 100 parties d'eau et on neutralise avec 91 parties d'une lessive de soude aqueuse à 25%. On obtient 478 parties d'une solution claire jaunâtre possédant une teneur en produits solides de 38%.

Exemple A8:

On chauffe 55,5 parties de 4,4'-dihydroxydiphénylsulfone avec 40 parties d'acide sulfurique concentré pendant 5 heures sous une pression de 15 mbar, à une température de 115-120°C. Ensuite, on ajoute 27 parties d'eau, 22 parties de 4,4'-dihydroxydiphénylsulfone et 17,6 parties d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 30%. On agite ensuite le mélange pendant 5 heures à 100-105°C, on dilue avec 10 50 parties d'eau et on neutralise avec 130 parties d'une lessive de soude aqueuse à 25%. On obtient 342 parties d'une solution possédant une teneur en produits solides de 41% et une viscosité de 40,4 mPa.s à 20°C.

15 **Exemples pour des acides polyacryliques mis en oeuvre**
(produits disponibles dans le commerce) :

- B1 solution à 45% du sel de sodium d'un acide polyacrylique (poids molaire 1000-1500)
- 20 B2 solution à 35% d'un acide polyacrylique (poids molaire environ 200 000)
- B3 solution à 35% d'un acide polyacrylique (poids molaire 90 000 - 100 000)
- B4 solution à 50% d'un copolymère de l'acide acrylique avec de l'acide maléique dans le rapport pondéral de 25 80:20 (poids molaire 30 000)
- B5 solution à 30% du sel de sodium d'un acide polyacrylique (poids molaire 30 000)

Exemple C1:

On mélange 118 parties du produit décrit à l'exemple A3 avec 454 parties d'un acide polyacrylique selon l'exemple B2 et
5 425 parties d'eau, et on dilue à la température ambiante jusqu'à ce que l'on obtienne une solution du produit de couleur brun clair à environ 20%.

Exemple C2:

10

A 60 parties du produit selon l'exemple A2, on ajoute 0,7 partie d'acide hydroxyéthanediphosphonique et 0,7 partie d'hydroxyméthanesulfinat de sodium, on chauffe à 60°C pendant 0,5 heure et, après le refroidissement, on dilue
15 avec 285 parties d'un acide polyacrylique selon l'exemple B3 et avec 68 parties d'eau. On obtient une solution du produit à 30% pratiquement incolore.

Exemple C3:

20

A 103 parties du produit décrit à l'exemple A5, on ajoute 0,5 partie d'acide aminoéthanephosphonique et 1,0 partie de dithionite de sodium, on chauffe à 90°C pendant 10 minutes et, après le refroidissement à la température ambiante, on
25 ajoute 325 parties d'un acide polyacrylique selon l'exemple B5 et 330 parties d'eau. On obtient 760 parties d'une solution du produit à environ 20%.

Exemple C4:

30

A 104 parties du produit décrit à l'exemple A3, on ajoute 0,7 partie d'hydroxyméthanesulfinat d'ammonium et 0,25 partie d'acide hydroxyéthanediphosphonique, on chauffe pendant 0,5 heure à 50-60°C et, après refroidissement à la
35 température ambiante, on ajoute 230 parties d'un acide

polyacrylique selon l'exemple B3 et 146 parties d'eau. On obtient 480 parties d'une solution à environ 25% pratiquement incolore.

5 **Exemple C5:**

On mélange 100 parties du produit décrit à l'exemple A6 avec 260 parties d'un polyacrylate de sodium selon l'exemple B1 et avec 140 parties d'eau à la température ambiante. On
10 obtient une solution brun clair transparente avec une teneur en produits solides d'environ 30%.

Exemple C6:

15 A 60 parties du produit décrit à l'exemple A8, on ajoute 0,9 partie d'acide hydroxyéthanediphosphonique et 1,0 partie d'hydroxyméthanesulfinate de sodium, et on chauffe pendant 0,5 heure à 50-60°C. Après refroidissement à 25°C, on ajoute
20 au produit 215 parties d'eau et 205 parties d'un acide polyacrylique selon l'exemple B3, et on agite jusqu'à ce que l'on obtienne une solution homogène légèrement jaune avec une teneur en produits solides d'environ 20%.

Exemple D1:

25

On imprègne une matière pour tapis constituée par un tissu de base en PP avec un poil "tufted" en fibres PA 6,6 avec un poids de poils de 600 g, coloré avec une combinaison de

30 0,015% de jaune clair TELON K-RLN 200%
0,0035% de rouge clair TELON FRL 200%
0,0033% de bleu clair TELON K-GGL 200%

avec un bain qui contient 32 g/l du produit selon l'exemple C1. On règle la valeur de pH du bain à 3 avec de l'acide citrique. Ensuite, on élimine en exprimant pour obtenir une absorption de bain de 100%. La vaporisation ultérieure a lieu
5 dans la vapeur saturée à 102°C pendant 15 heures. Ensuite, on rince et on sèche.

Evaluation:

Valeur de souillure : 5 d'après l'échelle de gris de la
10 souillure.

Valeur de souillure après une extraction aqueuse-alcaline :
3.

On détermine, par voie colorimétrique, la modification de
nuance de couleur apportée par l'apprêtage et on la calcule
15 comme ΔE conformément à CIELAB : valeur 0,8.

On évalue le jaunissement après éclairage au fadéomètre
d'après la norme AATCC-16 pendant 24 heures conformément à
la mesure de gris vis-à-vis de la modification de la nuance
de couleur. Valeurs 1-5, 5 signifiant aucun jaunissement, 1
20 signifiant un jaunissement net. Valeur : 4-5.

Essai NOX : 5.

Exemple D2:

25 On imprègne une matière de tapis de même type et de la même
coloration qu'en D1 avec un bain qui contient 24 g/l du
produit selon l'exemple C3. On règle la valeur de pH du bain
à 5 avec de l'acide citrique. Ensuite, on exprime pour
obtenir une absorption de bain de 100%. Le fixage a lieu
30 sans séchage intermédiaire pendant 10 minutes à 140°C.

Evaluation:

Valeur de souillure : 4-5 d'après l'échelle de gris de la souillure.

Valeur de souillure après une extraction aqueuse-alkaline :

5 3-4.

On détermine, par voie colorimétrique, la modification de nuance de couleur apportée par l'apprêtage et on la calcule comme ΔE conformément à CIELAB : valeur 1,3.

On évalue le jaunissement après éclairage au fadéomètre
10 d'après la norme AATCC-16 pendant 24 heures conformément à la mesure de gris vis-à-vis de la modification de la nuance de couleur. Valeurs 1-5, 5 signifiant aucun jaunissement, 1 signifiant un jaunissement net. Valeur : 4.

15 **Exemple D3:**

On pulvérise des découpes ayant des dimensions de 20 x 30 cm d'un tapis "tufting" constitué par un tissu de base en PP, des poils de PA 6,6 avec un poids de poils de 600 g, coloré
20 avec des colorants acides pour obtenir une nuance de couleur beige clair et muni d'une enduction dorsale au latex, avec 12 ml d'un bain qui contient 150 g/l du produit selon l'exemple C2 et dont la valeur de pH est réglée à 5 avec de l'acide citrique. Le séchage des découpes de tapis a lieu
25 la température ambiante. L'évaluation des découpes a lieu 24 heures après l'application.

Evaluation:

Valeur de souillure : 4-5.

30 On détermine, par voie colorimétrique, la modification de nuance de couleur apportée par l'apprêtage et on la calcule comme ΔE conformément à CIELAB : valeur 0,3.

On évalue le jaunissement après éclairage au fadéomètre
d'après la norme AATCC-16 pendant 24 heures conformément à
35 la mesure de gris vis-à-vis de la modification de la nuance

de couleur. Valeurs 1-5, 5 signifiant aucun jaunissement, 1 signifiant un jaunissement net. Valeur : 5.

Exemple D4:

5

On pulvérise des découpes ayant des dimensions de 20 x 30 cm d'un tapis "tufting" constitué par un tissu de base en PP, des poils de PA 6,6 avec un poids de poils de 600 g, coloré avec des colorants acides pour obtenir une nuance de couleur
10 beige clair et muni d'une enduction dorsale au latex, avec 12 ml d'un bain qui contient 150 g/l du produit selon l'exemple C4 et dont la valeur de pH est réglée à 5 avec de l'acide citrique. Le séchage des découpes de tapis a lieu à la température ambiante. L'évaluation des découpes a lieu
15 24 heures après l'application.

Evaluation:

Valeur de souillure : 5.

20 **Exemple D5:**

On imprègne une matière de tapis de même type et de la même coloration qu'en D1 avec un bain qui contient 24 g/l du produit selon l'exemple C4. On règle la valeur de pH du bain
25 à 3 avec de l'acide amidosulfonique. Ensuite, on exprime pour obtenir une absorption de bain de 100%. Le fixage a lieu sans séchage intermédiaire pendant 10 minutes à 140°C.

Evaluation:

30 Valeur de souillure : 5 d'après l'échelle de gris de la souillure.

Valeur de souillure après une extraction aqueuse-alcaline : 4.

On détermine, par voie colorimétrique, la modification de nuance de couleur apportée par l'apprêtage et on la calcule comme ΔE conformément à CIELAB : valeur 1,1.

On évalue le jaunissement après éclairage au fadéomètre
5 d'après la norme AATCC-16 pendant 24 heures conformément à la mesure de gris vis-à-vis de la modification de la nuance de couleur. Valeurs 1-5, 5 signifiant aucun jaunissement, 1 signifiant un jaunissement net. Valeur : 5.

10 **Exemple D6:**

On colore de la matière de tapis constituée par un tissu de base en PP avec des poils "tufted" en fibres de PA 6,6 avec un poids de poils de 600 g, respectivement un fil de tapis
15 de PA 6,6 avec une combinaison de

0,015% de jaune clair TELON K-RLN 200%

0,0035% de rouge clair TELON FRL 200%

0,0033% de bleu clair TELON K-GGL 200%

20

pendant 30 minutes à 95°C et à un pH de 6; ensuite, on rince à chaud et on traite sur un bain frais avec 2,4% du produit décrit à l'exemple C4, pendant 20 minutes à 70°C. On règle la valeur de pH à 3 avec de l'acide citrique. Ensuite, on
25 rince et on sèche.

Evaluation:

Valeur de souillure : 5 d'après l'échelle de gris de la souillure.

30 Valeur de souillure après une extraction aqueuse-alkaline : 3-4.

On obtient des résultats analogues lorsqu'au lieu du produit indiqué, on met en oeuvre 0,8% du produit selon l'exemple 7,
35 respectivement 1,6% du produit selon l'exemple B1.

Exemple D7:

On imprègne une matière de tapis de même type et de la même coloration qu'en D1 avec un bain qui contient 4,3 g/l du produit selon l'exemple A4 et 16,5 g/l du produit selon l'exemple B4. On règle la valeur de pH du bain à 5 avec de l'acide citrique. Ensuite, on exprime pour obtenir une absorption de bain de 100%. Le fixage a lieu sans séchage intermédiaire pendant 10 minutes à 140°C.

10

Evaluation:

Valeur de souillure : 5 d'après l'échelle de gris de la souillure.

Valeur de souillure après une extraction aqueuse-alkaline : 3-4.

On détermine, par voie colorimétrique, la modification de nuance de couleur apportée par l'apprêtage et on la calcule comme ΔE conformément à CIELAB : valeur 1,6.

On évalue le jaunissement après éclairage au fadéomètre d'après la norme AATCC-16 pendant 24 heures conformément à la mesure de gris vis-à-vis de la modification de la nuance de couleur. Valeur : 4.

On obtient des résultats analogues lorsqu'à la place du produit indiqué, on met en oeuvre 5,5 g/l du produit selon l'exemple A8 et 16 g/l du produit selon l'exemple B5 ou encore 24 g/l du produit selon l'exemple C5.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour l'apprêtage anti-taches de matières fibreuses contenant du polyamide, caractérisé en ce qu'on
5 traite des matières fibreuses de ce type avec un produit de condensation de formaldéhyde aromatique contenant des groupes acides sulfoniques, en combinaison avec de l'acide polyacrylique, dans lequel le traitement avec le produit de condensation de formaldéhyde et l'acide polyacrylique a lieu
10 dans n'importe quel ordre ou simultanément.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à des fins de traitement, on utilise un mélange préparé à l'avance, constitué par le produit de condensation de
15 formaldéhyde et par l'acide polyacrylique.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les produits de condensation de formaldéhyde contiennent, à l'état condensé, des dérivés du benzène ou du naphtalène ou
20 encore un mélange de plusieurs d'entre eux, qui sont substitués de 1 à 3 fois par un groupe hydroxyle, par un groupe alkyle en C₁-C₄, par un groupe cyclopentyle, par un groupe cyclohexyle, par un groupe alcoxy en C₁-C₄, par un groupe hydroxyalcoxy en C₁-C₄, par un groupe phényle, par un
25 groupe phénoxy, par un groupe benzyle, par un groupe benzyloxy, par un groupe carboxyle, par un groupe alcoxy(en C₁-C₄)carbonyle, par un groupe phénylcarbonyle, par un groupe phénylsulfonyle ou par plusieurs de ces radicaux, dans lequel, dans les condensats, de 10 à 100% de tous les
30 dérivés de benzène, respectivement de naphtalène, portent des groupes acides sulfoniques.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on prépare les produits de condensation à partir de la dihydroxydiphénylsulfone avec du formaldéhyde et de l'acide phénolsulfonique, de l'acide naphthalènesulfonique, des
5 acides naphhtolsulfoniques ou des sulfites de métaux alcalins (alcalino-terreux) ou encore à partir de dihydroxydiphénylsulfone-acide mono- ou disulfonique avec du formaldéhyde, dans lequel de préférence, sur 35-65% de tous les dérivés de benzène/naphthalène, sont présents des groupes acides
10 sulfoniques et sur 65-35% de tous les dérivés, sont présents des groupes sulfone.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que, dans les produits de condensation de formaldéhyde, est
15 présent un rapport molaire de composés aromatiques au formaldéhyde = 1-2:1, de préférence caractérisé par un rapport molaire de (a) acide phénolsulfonique, (b) dihydroxydiphénylsulfone et (c) CH_2O , a:b:c qui s'élève à 1:0,7-2,5:0,85-3,5.

20

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide polyacrylique contient au moins 70 moles %, de préférence au moins 90 moles % d'acide acrylique incorporé par polymérisation, dans lequel le reste des comonomères
25 sont choisis parmi le groupe comprenant l'acide maléique, l'acétate de vinyle, de l'amide de l'acide acrylique, l'ester alkylique en $\text{C}_1\text{-C}_4$ de l'acide acrylique, le styrène ou des oléfines en $\text{C}_2\text{-C}_6$, dans lequel l'acide polyacrylique présente des poids molaires dans le domaine de 1.000-
30 500.000, de préférence de 4.000 à 100.000.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les condensats et l'acide polyacrylique sont présents dans un rapport pondéral de 1:1-20, de préférence de 1:1-10, de
35 manière particulièrement préférée de 1:2-6.

8. Agents pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, dans sa variante préférée selon la revendication 2, constitué par un mélange préparé à l'avance à partir du produit de condensation de formaldéhyde et de l'acide polyacrylique.

9. Agent selon la revendication 5, constitué par

- 1 - 15% en poids de condensats,
- 10 2 - 45% en poids d'acide polyacrylique,
- 0 - 2% d'un agent de réduction et
- 0 - 2% en poids d'un formateur de complexes (le reste étant de l'eau),

15 de préférence constitué par

- 2 - 10% en poids d'un produit de condensation soluble dans le domaine de pH de 2-5 de dioxydiphénylsulfone avec du formaldéhyde et de l'acide phénolsulfonique, de l'acide naphthalènesulfonique ou des sulfites de métaux alcalins,

- 8 - 40% en poids d'un polymère d'acide acrylique possédant une fraction d'acide acrylique à concurrence d'au moins 90 moles %,

- 0 - 1,5% en poids d'un formateur de complexes choisi parmi le groupe comprenant l'acide nitrilotriacétique, l'acide éthylène-diamine tétracétique, l'acide hydroxy-éthanediphosphonique et des acides aminométhylènegosphoniques, et

0 - 1,5% en poids d'un agent de réduction choisi parmi le groupe comprenant les hydroxyméthane-sulfinates ou les dithionites de métaux alcalins ou d'ammonium et le dioxyde de thio-urée.

5

10. Matières fibreuses contenant du polyamide à concurrence de 50-100% en poids de la matière fibreuse totale, apprêtées conformément au procédé selon la revendication 1, de

10 préférence pour la fabrication de matières destinées à des tapis, ainsi que des matières de tapis préparées de la sorte.



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

Numero de la demande
nationale

BO 5429
BE 9500039

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.6)
X	EP-A-0 433 017 (MINNESOTA MINING & MFG) 19 Juin 1991 * page 2, ligne 33 - page 3, ligne 15; exemples 2,6 *	1-10	D06M15/263 D06M15/41

D,X	US-A-4 822 373 (OLSON MAYNARD H ET AL) 18 Avril 1989 * colonne 4, ligne 15 - colonne 5, ligne 43 * * colonne 6, ligne 39 - ligne 61; revendications *	1-10	

X	WO-A-90 12917 (PEACH STATE LABS INC) 1 Novembre 1990 * page 9, ligne 5 - page 11, ligne 28 *	1-10	

X	WO-A-91 02116 (DU PONT) 21 Février 1991 * le document en entier *	1-10	

X	WO-A-91 19849 (DU PONT) 26 Décembre 1991 * revendication 3 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)

A	EP-A-0 322 995 (CROMPTON & KNOWLES CORP) 5 Juillet 1989 * le document en entier *	1-10	D06M

Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 Mars 1996		Blas, V	
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	

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

B0 5429
BE 9500039

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.

21-03-1996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0433017	19-06-91	US-A- 5074883	24-12-91
		AU-B- 632641	07-01-93
		AU-B- 6686290	13-06-91
		CA-A- 2029812	12-06-91
		JP-A- 4146274	20-05-92

US-A-4822373	18-04-89	AU-B- 2962289	14-09-89
		CA-A- 1328716	26-04-94
		DE-D- 68920172	09-02-95
		DE-T- 68920172	22-06-95
		EP-A- 0332343	13-09-89
		JP-A- 2084571	26-03-90

WO-A-9012917	01-11-90	US-A- 4940757	10-07-90
		US-A- 5061763	29-10-91
		AT-T- 109490	15-08-94
		AU-B- 632561	07-01-93
		AU-B- 5414790	16-11-90
		CA-A- 2029894	21-10-90
		DE-D- 69011281	08-09-94
		DE-T- 69011281	19-01-95
		EP-A- 0428639	29-05-91
		GR-A- 90100293	27-09-91
		JP-T- 3506049	26-12-91
		US-A- 5464911	07-11-95
		US-A- 5015259	14-05-91
		US-A- 5223340	29-06-93
		US-A- 5310828	10-05-94

WO-A-9102116	21-02-91	US-A- 5057121	15-10-91
		AT-T- 118834	15-03-95
		AU-B- 632159	17-12-92
		AU-B- 6163290	11-03-91
		CA-A- 2037930	05-02-91
		DE-D- 69017181	30-03-95
		DE-T- 69017181	28-09-95
		EP-A- 0437583	24-07-91
JP-T- 4501147	27-02-92		

WO-A-9119849	26-12-91	AU-B- 646269	17-02-94

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

**B0 5429
BE 9500039**

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.

21-03-1996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
W0-A-9119849		AU-B- 8084491	07-01-92
		CA-A- 2084091	13-12-91
		DE-D- 69101241	31-03-94
		DE-T- 69101241	14-07-94
		EP-A- 0533737	31-03-93

EP-A-0322995	05-07-89	US-A- 4865885	12-09-89
