



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: D 06 P

1/44

Demande de brevet déposée pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DE LA DEMANDE** A3

⑪

623 708 G

②① Numéro de la demande: 14671/75

⑦① Requérent(s):
Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Paris (FR)

②② Date de dépôt: 12.11.1975

⑦② Inventeur(s):
Roland Ruf, Chantilly (FR)

③③ Priorité(s): 15.11.1974 FR 74 37651

⑦④ Mandataire:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

④② Demande publiée le: 30.06.1981

④④ Fascicule de la demande
publié le: 30.06.1981

⑤⑥ Rapport de recherche au verso

⑤④ **Pâte d'impression pigmentaire.**

⑤⑦ La nouvelle pâte d'impression pigmentaire contient les constituants suivants:

- a) un additif liquide pratiquement insoluble dans l'eau, à caractère tensio-actif non ionique de poids moléculaire compris entre 1000 et 20000,
- b) un épaississant synthétique soluble dans l'eau,
- c) un pigment finement dispersé,
- d) au moins un liant sous forme de copolymérisat de monomères insaturés et
- e) un émulsionnant.

L'additif liquide est un produit de condensation d'un ou plusieurs oxydes d'alkylène sur un composé ayant un ou plusieurs atomes d'hydrogène actif ou un ester d'un tel produit de condensation. L'épaississant synthétique résulte de la polymérisation ou copolymérisation à partir de monomères acides qui peuvent être des acides dicarboxyliques tels que l'acide ou l'anhydride maléique, mais qui sont plus particulièrement l'acide acrylique ou méthacrylique ou l'anhydride maléique, et gonflé en milieu aqueux par des agents alcalins.

Pour obtenir ladite pâte l'impression on réalise l'émulsion de l'additif dans l'eau additionnée de l'agent alcalin, en présence d'un agent émulsionnant, puis on incorpore l'épaississant à la dite émulsion, et ajoute alors les autres constituants.

La pâte est utilisée pour l'impression pigmentaire sur fibres textiles.

La nouvelle pâte d'impression permet à la fois d'éviter les inconvénients de l'emploi des hydrocarbures et en même temps d'obtenir des impressions pigmentaires présentant un rendement et une vivacité du même ordre que celles mettant en oeuvre les hydrocarbures.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

14 671/75

I.I.B. Nr.:

HO 12 349

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
	<u>FR - A - 2 156 134</u> (BASF) * En particulier exemple 5 et reven- dications; page 7, ligne 15; page 4, ligne 36 * -----	I
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2) D 06 P 1/44 D 06 P 1/60 D 06 P 1/607 D 06 P 1/613		
Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument		

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches
Recherchierte Patentansprüche:

ensemble

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:

Raison:
Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

2 juin 1977

Examinateur I.I.B./I.I.B. Prüfer

REVENDECATIONS

1. Pâte d'impression pigmentaire pour fibres textiles sous forme d'émulsion de type huile-dans-l'eau, caractérisée en ce qu'elle contient

a) un additif liquide pratiquement insoluble dans l'eau, à caractère tensio-actif non ionique de poids moléculaire compris entre 1000 et 20000, qui est un produit de condensation d'un ou plusieurs oxydes d'alkylène sur un composé ayant un ou plusieurs atomes d'hydrogène actif ou un ester d'un tel produit de condensation,

b) un épaississant synthétique soluble dans l'eau qui résulte de la polymérisation ou copolymérisation d'un ou plusieurs acides carboxyliques insaturés à 3 ou 4 atomes de carbone ou de leurs anhydrides, et éventuellement d'un ou plusieurs autres monomères insaturés,

c) un agent alcalin comme agent de gonflement de l'épaississant synthétique,

d) un pigment finement dispersé,

e) au moins un liant sous forme de copolymérisat de monomères insaturés, et

f) un émulsionnant.

2. Pâte d'impression selon la revendication 1, dans laquelle l'additif à caractère tensio-actif non ionique résulte de la condensation d'oxyde de propylène et de n-butanol et présente un poids moléculaire compris entre 1000 et 5000.

3. Pâte d'impression selon la revendication 1, dans laquelle le composé à hydrogène actif de l'additif est un alcool oxo en C₁₃-C₁₅, ledit additif en résultant ayant un poids moléculaire de l'ordre de 1000 à 1500.

4. Pâte d'impression selon la revendication 1, dans laquelle le composé à hydrogène actif de l'additif est l'huile de ricin, ledit additif en résultant ayant un poids moléculaire de 2000 à 3000.

5. Pâte d'impression selon la revendication 1, comprenant en plus un composé liquide à caractère gras insoluble dans l'eau porteur d'au moins un radical aliphatique ayant au moins 8 atomes de carbone, et/ou un solvant hydrophobe de point d'ébullition compris entre 100 et 250°C en proportion comprise entre 10 et 30 parties pour 100 parties de l'additif.

6. Pâte d'impression selon la revendication 5, dans laquelle le composé à caractère gras est l'huile de ricin, l'oléine ou l'huile de paraffine.

7. Pâte d'impression selon la revendication 1, contenant l'additif à raison de 2 à 10% du poids de la pâte et de préférence de 2 à 6%.

8. Pâte d'impression selon la revendication 1, dans laquelle l'agent alcalin est l'ammoniaque ou une ou plusieurs amines ou aminoalcools aliphatiques, ayant de 2 à 8 atomes de carbone, ou leur mélange.

9. Pâte d'impression selon la revendication 1, dans laquelle l'épaississant synthétique est un latex d'un copolymère soluble dans l'eau dont la température de transition vitreuse est comprise entre 20 et 100°C, préférentiellement entre 50 et 100°C, et qui contient sous forme interpolymérisée:

a) 40 à 60% en poids d'acide acrylique, méthacrylique et/ou crotonique,

b) 10 à 30% en poids d'un ester vinylique d'un acide organique ou minéral,

c) 50 à 30% en poids d'un ou plusieurs monomères éthyléniques, autres que les esters précités, formant des homopolymères insolubles dans l'eau,

d) 0 à 5% en poids d'un ou plusieurs monomères possédant plusieurs liaisons éthyléniques,

ledit latex ayant un taux de matières sèches compris entre 30 et 50%, préférentiellement entre 35 et 45%, et un pH compris entre 2 et 5.

10. Pâte d'impression selon la revendication 1, dans laquelle l'épaississant synthétique est un copolymère à base d'éthylène-anhydride maléique.

11. Pâte d'impression selon la revendication 1, laquelle contient de 0,5 à 15%, de préférence de 1 à 8% de son poids en l'épaississant synthétique.

12. Pâte d'impression selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oxyde d'alkylène de l'additif est l'oxyde de propylène.

13. Procédé pour la fabrication de la pâte d'impression selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise l'émulsion de l'additif dans l'eau additionnée de l'agent alcalin, en présence d'un agent émulsionnant, puis on incorpore l'épaississant à ladite émulsion et ajoute alors les autres constituants d) et e) de la pâte d'impression.

14. Utilisation de la pâte selon la revendication 1 pour l'impression pigmentaire sur fibres textiles.

L'invention a pour objet une pâte d'impression contenant entre autres un additif liquide à caractère tensio-actif non ionique.

Selon le brevet français N° 1121287, on peut imprimer sur fibres textiles des émulsions de résines de type huile-dans-l'eau. Ces émulsions contiennent des teneurs élevées en hydrocarbures insolubles dans l'eau et pouvant aller jusqu'à 70% ou même au-delà. Un représentant typique de ces hydrocarbures est le white spirit.

Ces solvants présentent l'inconvénient de polluer l'atmosphère, car ils sont pratiquement rejetés dans l'atmosphère au cours du séchage ou du thermofixage du tissu imprimé.

L'emploi des solvants entraîne aussi la pollution de l'eau lors du nettoyage et rinçage du matériel d'impression.

Cet emploi présente de plus un risque d'explosion et requiert donc des précautions dans la ventilation des installations afin d'éviter l'accumulation des vapeurs dangereuses.

On peut, conformément au brevet suisse CH-B N° 586315, éviter partiellement ou totalement de faire entrer dans la composition des pâtes d'impression pigmentaires des solvants insolubles dans l'eau. Selon cette technique antérieure, on met en œuvre des épaississants synthétiques à base de copolymères solubles dans l'eau.

La présence d'épaississants synthétiques suffit en général à éviter la migration du pigment au cours du séchage. Le cas échéant, dans des applications marginales, où les quantités d'épaississants sont très faibles, on peut faire appel aux produits antimigrants utilisés en teinture tels que ceux décrits dans le brevet français N° 2156134.

On constate cependant, lorsqu'on utilise ainsi des pâtes d'impression aqueuses ne contenant pas d'hydrocarbures, qu'en dépit de sa viscosité élevée, la pâte d'impression a tendance à pénétrer dans le support textile, ce qui constitue un phénomène indésirable.

De plus, la pâte d'impression ainsi constituée montre le plus souvent une fâcheuse sensibilité à l'écrasement. Cette apparition, surtout nette en impression au rouleau, se manifeste aussi en impression au cadre rotatif en fonction de la pression de la racle.

Il résulte généralement de ces phénomènes une baisse marquée du rendement coloristique, et souvent aussi une diminution de la vivacité du pigment déposé sur le tissu.

La présente invention a pour objet de remédier à ces inconvénients de l'état de la technique.

La titulaire a découvert ce fait surprenant qu'il est possible — conformément à l'invention — à la fois d'éviter les inconvénients de l'emploi des hydrocarbures et en même temps d'obtenir des impressions pigmentaires présentant un rendement et une vivacité du même ordre, voire meilleures, que celles mettant en œuvre les

hydrocarbures, d'imprimer avec des pâtes dont la viscosité n'est pas très élevée ou souvent est même moins élevée que selon la pratique courante, et d'éviter la pollution de l'air et de l'eau. L'invention permet aussi d'obtenir dans la plupart des cas un meilleur unisson que d'après les techniques antérieures avec des solidités tout à fait du même ordre que selon les procédés connus, en mettant en œuvre un nouvel additif à une dose relativement très faible d'emploi.

Dans les explications qui suivent, les pourcentages et les parties sont exprimés en poids.

L'invention a pour objet une pâte d'impression pigmentaire pour fibres textiles sous forme d'émulsion de type huile-dans-l'eau; elle est caractérisée dans la revendication 1 précédente.

A part la pâte d'impression sont revendiqués également un procédé pour la production de cette pâte et son utilisation.

Dans le sens de l'invention, l'additif a) qui est liquide et pratiquement insoluble dans l'eau, a une solubilité dans l'eau inférieure à 2% à température ambiante et un point de fusion inférieur à 40° C.

L'oxyde d'alkylène préféré est l'oxyde de propylène qui peut être seul ou en proportion majoritaire comparé à l'autre oxyde d'alkylène mis en œuvre, généralement l'oxyde d'éthylène. Les homologues supérieurs de l'oxyde de propylène comme l'oxyde de butylène peuvent également être employés.

Les composés ayant un ou plusieurs atomes d'hydrogène actif peuvent être des monoalcools tels que méthanol, éthanol, propanols, butanols et homologues ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à 20, ces alcools pouvant être des alcools oxo, des polyalcools tels que glycol, glycérol, pentaérytrytol, et les oses ayant de 5 à 12 atomes de carbones, tels que sorbitol, saccharose, des monoacides aliphatiques ayant de 12 à 40 atomes de carbone parmi lesquels les acides gras, des polyacides aliphatiques ayant de 1 à 20 atomes de carbone, ainsi que leurs esters et éthers, des mono- ou polyamines aliphatiques ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, les polyamines ayant au plus quatre fonctions amine, tels que éthylènediamine, diéthylènediamine, diéthylènetétramine, des aminoalcools tels que mono-, di- ou triéthanol, propanol- ou butanolamines, ou éventuellement de l'eau.

La condensation peut être uniforme, par exemple avec l'oxyde de propylène employé seul. Les motifs d'oxyde d'alkylène peuvent aussi être répartis au hasard, par exemple en opérant avec un mélange d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène. Ils peuvent également être répartis en séquence, par exemple avec des mises en œuvre successives et séparées d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène.

Selon une forme particulière de l'invention, le produit à caractère tensio-actif résulte de la condensation d'oxyde de propylène et de n-butanol, et présente un poids moléculaire compris entre 1000 et 5000.

Le produit à caractère tensio-actif peut aussi résulter, par exemple, de la condensation d'oxyde de propylène contenant de 0 à 20%, plus particulièrement 10% d'oxyde d'éthylène sur le propylèneglycol.

Le composé à caractère gras, que l'on appelle aussi adoucissant, comporte de préférence de 1 à 3 radicaux aliphatiques ne portant généralement pas plus de 30 atomes de carbone. Son point d'ébullition est généralement supérieur à 180° C. L'adoucissant peut être un glycéride comme l'huile de ricin ou l'oléine, un hydrocarbure à longue chaîne linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comme l'huile de paraffine, un alcool aliphatique comme l'alcool octylique ou ses homologues, un acide gras comme l'acide octanoïque et ses homologues ou leurs dérivés tels qu'esters ou sels.

L'adoucissant est de préférence l'huile de ricin, l'oléine ou l'huile de paraffine.

La pâte d'impression peut comprendre ledit adoucissant et/ou comprendre en tant que solvant hydrophobe un hydrocarbure ou mélange d'hydrocarbures aliphatiques saturés à point d'ébullition

compris entre 140 et 200° C contenant moins de 5% d'hydrocarbures aromatiques.

L'incorporation de solvant hydrophobe à l'additif est essentiellement destinée à régler la viscosité de ce dernier de manière commode pour la pratique, et en particulier à rendre l'additif plus fluide. Selon une forme d'exécution de l'invention, l'additif contient de 20 à 50%, et de préférence de 30 à 40% de son poids en adoucissant.

Pratiquement, la pâte d'impression contient l'additif à raison de 1 à 10% du poids de cette dernière, et de préférence de 2 à 6%.

Dans le domaine de l'invention, la teneur en solvant hydrophobe de la pâte d'impression du fait de l'incorporation de l'additif est comprise entre 0 et 3% du poids de la pâte et ne dépasse pas le plus souvent 1%. A des doses aussi faibles, les inconvénients de l'emploi de solvants signalés plus haut disparaissent entièrement dans la pratique.

L'additif est généralement émulsionné à l'aide d'un émulsionnant pris parmi ceux déjà bien connus, tels que le produit de condensation d'alcool oxo en C₁₃-C₁₅ avec 6 à 40 molécules d'oxyde d'éthylène, ou d'alcool stéarylique ou oléique oxyéthylénés. L'émulsion est réalisée par les méthodes conformes à l'état de la technique, par exemple à l'aide d'un turbo-agitateur à 3000 t/mn.

Un caractère essentiel de l'épaississant synthétique utilisé dans la pâte selon l'invention est son gonflement en présence d'un agent alcalin tel que l'ammoniaque de préférence, ou une amine à caractère fortement alcalin.

Parmi ceux-ci, on peut prendre l'ammoniaque ou les amines ou aminoalcools aliphatiques ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que la mono-, di- ou triéthanolamine, le diéthylaminoéthanol, la guanidine ou leur mélange. La viscosité atteinte dans la pâte d'impression à la suite de ce traitement alcalin est généralement comprise entre 5 et 100 Po, la mesure étant effectuée à l'aide de l'appareil dénommé Rhéomat 30 (Etablissement Contraves, Suisse, avec le mobile B et la cuve B de cet appareil) à la température de 25° C, pour une vitesse du mobile de l'ordre de 9 t/mn. A une vitesse de 350 t/mn, la viscosité est de 0,5 à 10 Po.

L'épaississant synthétique utilisé pour la fabrication de la pâte offre un taux de matière sèche pouvant éventuellement dépasser 90% et peut donc se présenter sous la forme pulvérulente; mais, le plus souvent, il revêt la forme d'un latex à taux de matière d'au moins 20%.

Il est polymérisé ou copolymérisé à partir de monomères acides qui peuvent être des acides dicarboxyliques tels que l'acide ou l'anhydride maléique, mais qui sont plus particulièrement l'acide acrylique ou méthacrylique ou l'anhydride maléique. La copolymérisation désignée ci-dessus peut être effectuée à partir d'un ou plusieurs autres monomères insaturés, lesquels peuvent être des hydrocarbures insaturés ayant de préférence de 2 à 5 atomes de carbone, des acides insaturés tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs esters d'alkyle, le radical alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

Selon une modalité préférée de l'invention, l'épaississant synthétique est un latex d'un copolymère soluble dans l'eau dont la température de transition vitreuse est comprise entre 20 et 100° C, préférentiellement entre 50 et 100° C, obtenu par polymérisation en émulsion des éléments suivants:

- 40 à 60% en poids d'acide acrylique, méthacrylique et/ou crotonique,
- 10 à 30% en poids d'un ester vinylique d'un acide organique ou minéral,
- 50 à 30% en poids d'un ou plusieurs monomères éthyléniques, autres que les esters précités, formant des homopolymères insolubles dans l'eau,
- 0 à 5% en poids d'un ou plusieurs monomères possédant une liaison éthylénique et des groupes polaires,
- 0 à 5% en poids d'un ou plusieurs monomères possédant plusieurs liaisons éthyléniques,

ledit latex ayant un taux de matières sèches compris entre 30 et 50%, préférentiellement entre 35 et 45%, et un pH compris entre 2 et 5.

Selon une autre modalité avantageuse de l'invention, l'épaississant synthétique est un copolymère à base d'éthylène-anhydride maléique.

La pâte d'impression contient de 0,5 à 15%, de préférence de 1 à 8% de son poids en l'épaississant synthétique.

Parmi les autres ingrédients habituels pour les pâtes d'impression pigmentaire figure le plus souvent le fixateur, généralement de type formol/urée cyclique ou non, destiné à améliorer la solidité au lavage du tissu pigmenté, ainsi que des adjuvants divers; parmi ces derniers figure généralement un agent antimousse et/ou un agent améliorant le toucher des motifs imprimés, à base de silicone, l'un et l'autre en proportion ne dépassant pas 1%. On désigne sous le nom de liant la résine qui fixe le pigment sur la fibre textile. Le liant peut être à base de résine acrylique, de butadiène, etc. La fibre textile peut être cellulosique, animale, artificielle ou synthétique, seule ou en mélange, et constituer le tissu tissé ou non tissé sur lequel s'exerce l'impression pigmentaire.

L'invention a subsidiairement pour objet un procédé préféré pour la mise en œuvre du nouvel additif, dans lequel on réalise une émulsion de l'additif dans l'eau alcalinisée, de préférence en présence d'un agent émulsionnant, puis on incorpore l'épaississant à ladite émulsion, et ajoute alors les autres constituants de la pâte d'impression.

Selon une modalité de l'invention particulièrement commode du point de vue de l'utilisation, on peut réaliser un mélange M presque anhydre et tout prêt à l'emploi comprenant l'additif liquide, l'épaississant synthétique anhydre, l'émulsionnant anhydre ou presque anhydre, l'agent anhydre améliorant le toucher et des agents alcalins anhydre ou à l'état de solution aqueuse très concentré. La présente modalité permet de faciliter le transport des ingrédients ci-dessus en les réunissant en un mélange unique plus commode que les ingrédients séparés et moins pondéreux en raison de son caractère presque anhydre, et de faciliter également la mise en œuvre desdits ingrédients, laquelle peut être réalisée par une pesée unique au lieu des pesées multiples des ingrédients séparés.

Un produit M sensiblement anhydre contient au plus 10% et de préférence moins de 3% d'eau.

Le mélange M est dilué dans l'eau sous agitation mécanique, puis on ajoute sous agitation mécanique le ou les liants, le pigment et les autres ingrédients habituels. On obtient ainsi une pâte d'impression pigmentaire dont les résultats sur les fibres textiles sont pratiquement équivalents à ceux d'une pâte réalisée par mise en œuvre du nouvel additif et des autres composants de la pâte ajoutés séparément.

Les exemples non limitatifs ci-après ont pour objet d'illustrer l'invention. Les parties sont exprimées en poids.

Exemple 1:

Un tissu de coton à structure maille blanchi et hydrophile est imprimé à l'aide d'un cadre rotatif de 80 mesh, avec une pâte d'impression A₁ conforme à l'invention et répondant à la composition suivante:

On mélange 3 parties de n-butanol oxypropyléné à poids moléculaire compris entre 3000 et 4000 avec 2 parties d'huile de ricin dilué avec 1 partie de white spirit. Ce mélange est versé dans 63,9 parties d'eau à la température de 20°C environ. On ajoute ensuite 1 partie d'un émulsionnant constitué par une solution aqueuse à 33% du produit de condensation de 1 mol d'alcool oléique et de 25 mol d'oxyde d'éthylène, et 2 parties d'un agent alcalin formé d'ammoniaque à 22° B, ainsi que 0,1 partie d'un agent antimousse à base de silicone, efficace en phase aqueuse (silicone Rhodorsil, marque déposée, antimousse 414 de la société Rhône-Poulenc).

Le tout est agité violemment à l'aide d'un turbo-agitateur, puis on verse sous agitation 5 parties d'un latex à 35% de matières sèches tel qu'il est obtenu en copolymérisant en émulsion selon l'exemple 1 du brevet suisse CH-B N° 586315:

41% d'acide méthacrylique
42,4% d'acrylate de butyle
13,5% d'acétate de vinyle
2% de diméthacrylate d'éthylèneglycol et
1,1% de N-méthylol acrylamide (épaississant).

On ajoute ensuite 15 parties d'un liant à base de résine acrylique constitué par un latex à 40% d'un copolymère préparé à partir de:

66,6% d'acrylate de butyle
24,5% d'acrylonitrile
2% d'acide acrylique
3% de monométhacrylate de glycol
2% de diméthacrylate de glycol
2% de méthylolacrylamide

et 2 parties d'un fixateur constitué par de l'hexaméthoxyméthylmélamine à 65%. A cette pâte ainsi obtenue, on ajoute 2 parties d'un pigment bleu de phthalocyanine, N° de Colour Index 74.160, en pâte aqueuse dispersée à 50%.

La pâte d'impression A₁ selon l'invention contient donc 3% de l'additif a.

La pâte A₁ est imprimée au cadre rotatif, séchée, puis thermofixée à 170°C pendant 5 mn.

Par ailleurs, une pâte d'impression B₁ riche en hydrocarbures selon l'état antérieur de la technique et épaissie à l'aide d'une émulsion huile-dans-l'eau est préparée selon les caractéristiques suivantes:

Liant à base de résine acrylique conforme à celui employé pour A ₁	15 parties
Eau	5 parties
Emulsionnant conforme à celui employé pour A ₁	2 parties
Urée (comme moyen antiséche)	3 parties
Fixateur conforme à celui employé pour A ₁	2 parties
White spirit (q.s. pour 100 parties)	69 parties
Phosphate d'ammonium en solution aqueuse à 33% (comme catalyseur)	2 parties
Pigment conforme à celui employé pour A ₁	2 parties
Total	100 parties

D'autre part, une pâte d'impression C₁, a été réalisée comme suit, en conformité avec le brevet suisse CH-B N° 586315 déjà cité,

Eau (q.s. pour 100 parties)	73,9 parties
Agent antimousse conforme à celui employé pour A ₁	0,1 partie
Ammoniaque 22° B	2 parties
Epaississant selon l'exemple 1 du brevet suisse CH-B N° 586315 conforme à celui employé pour A ₁	5 parties
Liant conforme à celui employé pour A ₁	15 parties
Fixateur conforme à celui employé pour A ₁	2 parties
Pigment conforme à celui employé pour A ₁	2 parties
Total	100 parties

Les pâtes A₁, B₁ et C₁ ont été réalisées, imprimées, puis séchées et thermofixées, de manière strictement comparative entre elles, sur même qualité de tissu avec le même matériel.

Les résultats sont les suivants:

Les pâtes A₁ conforme à l'invention (à 1% seulement de white spirit), et B₁ selon l'état antérieur de la technique (à 69% de white spirit) donnent des motifs imprimés bleus très intenses, de vivacité remarquable, pratiquement identiques entre eux.

La pâte C₁ donne des motifs moins intenses et moins vifs.

Les mêmes opérations d'impression ont également été réalisées avec les mêmes pâtes A₁, B₁ et C₁ sur une autre qualité de tissu de coton (coton satinette) avec les mêmes résultats que sur tissu coton maille.

Exemples 2 à 6:

On reproduit les données principales de l'exemple 1 en y introduisant les variantes ci-après:

On réalise des pâtes A₂ à A₆ conformes à l'invention, que l'on compare aux pâtes B₂ à B₆ (riches en white spirit) et C₂ à C₆, respectivement. Les indices 2 à 6 se rapportent aux exemples 2 à 6.

Dans chacun des exemples 2 à 6, un pigment différent est employé. Dans chaque exemple, le même pigment est employé à la même dose aussi bien pour les pâtes de type A que de type B ou C (les pâtes A₁ à A₆, B₁ à B₆, C₁ à C₆ sont dites de type A, B ou C respectivement).

Les pâtes B₂ à B₅ et C₂ à C₅ ne diffèrent des pâtes B₁ et C₁ respectivement que par la nature du pigment. Les pâtes B₆ et C₆ en diffèrent de plus par la quantité de pigment et corrélativement par la mise au mille (quantités de solvant hydrophobe pour B ou d'eau pour C suffisantes pour amener le poids de pâte à 100 parties).

Exemple 2:

A₂ diffère de A₁ sur les points suivants:

— Le produit tensio-actif de A₂ est le même que pour A₁, sauf en ce qui concerne son poids moléculaire qui est compris entre 1900 et 2000.

— Absence de solvant hydrophobe (white spirit).

— Le pigment est un pigment minéral, à base d'oxyde ferrique, N° d'ordre du Colour Index 77.491 (pâte aqueuse dispersée à 50%).

— Le poids d'eau ajouté pour constituer A₂ (q.s. pour 100 parties) est de 67,9 parties.

On imprime au cadre plat, sur tissu de coton hydrophile satinette, ainsi que sur tissu coton maille.

Les motifs imprimés obtenus en brun-rouge intense, de bonne vivacité et de bon unisson, sont tout à fait comparables entre eux pour les pâtes A₂ et B₂, plus faibles et plus ternes pour C₂.

Exemple 3:

A₃ diffère de A₁ par l'adoucissant, qui est l'huile de paraffine, et par le pigment, qui est un pigment organique rouge azoïque N° de Colour Index 12.490 en pâte aqueuse dispersée à 50%.

Les deux tissus soumis aux traitements sont blanchis et hydrophiles, formés respectivement de coton/polyester, et de coton maille.

Les impressions ont lieu au cadre plat.

Sur l'un et l'autre tissu, A₃ et B₃ donnent des motifs imprimés rouge bleuté intense, de bonne vivacité, sont tout à fait comparables entre eux, tandis que C₃ montre une teinte plus faible et plus terne.

Exemple 4:

A₄ diffère de A₁ par les points suivants:

— Le produit tensio-actif est le même que pour A₁, sauf en ce qui concerne le poids moléculaire qui est de 2500-3000.

— On n'utilise aucun solvant hydrophobe.

— L'adoucissant est l'huile de vaseline.

— On n'utilise aucun agent antimousse.

— L'épaississant synthétique est un méthacrylate d'ammonium à 90% d'extrait sec, qui est employé à raison de 1 partie.

— On utilise le pigment organique rouge azoïque N° de Colour Index 12.370 (en pâte aqueuse dispersée à 50%).

— La quantité d'eau mise en œuvre est de 72,0 parties (nécessité de la mise au mille).

Les deux tissus soumis aux traitements sont des tissus blanchis hydrophiles de coton satinette et de coton maille.

On opère au cadre plat.

On obtient des motifs rouge vif intense de bonne vivacité, tout à fait comparables pour A₄ et B₄, mais légèrement plus faibles et plus ternes pour C₄.

Exemple 5:

A₅ diffère de A₁ par les points suivants:

— Absence d'adoucissant.

— Absence de solvant hydrophobe.

— On utilise le pigment organique jaune azoïque correspondant au N° de Colour Index 21.095 (pâte aqueuse dispersée à 50%).

— La quantité d'eau mise en œuvre est de 69,9 parties (en raison de la mise au mille).

Le tissu soumis aux traitements blanchi et hydrophile est un coton satinette.

On imprime au cadre rotatif.

On obtient des motifs imprimés en jaune intense de bonne vivacité, tout à fait comparables entre eux pour A₅ et B₅, mais légèrement plus faibles et plus ternes pour C₅.

Exemple 6:

A₆ diffère de A₁ par les points suivants:

— Absence d'adoucissant.

— Absence de solvant hydrophobe.

— Le produit tensio-actif est le même que pour A₁, sauf pour le poids moléculaire qui est 2500-3000.

— On utilise le pigment vert de phtalocyanine chlorée qui répond au N° de Colour Index 74.260 (pâte aqueuse dispersée à 50%).

— La quantité de pigment ajoutée est de 5 parties (au lieu de 2 parties pour les exemples 1 à 5).

Pour B₆ et C₆, ainsi que déjà mentionné, les nécessités de la mise au mille amènent des changements dans la quantité de white spirit pour B₆ (66,0 parties) et dans la quantité d'eau pour C₆ (70,9 parties).

Le tissu soumis aux traitements est un triacétate désencollé.

On imprime au rouleau avec une gravure à hachures de 10 centièmes de millimètre.

On obtient pour A₆ des motifs verts très intenses de vivacité remarquable, un peu supérieurs à B₆ pour l'intensité et la vivacité et supérieurs à B₆ en ce qui concerne l'unisson. C₆ donne des résultats moins bons.

Exemples 7 à 12:

On réalise des pâtes d'impressions A₇ à A₁₂ sensiblement conformes aux pâtes A₁ à A₆, respectivement, avec toutefois la variante ci-après:

Le produit tensio-actif est le produit de condensation du propylène glycol avec l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène, ce dernier étant présent dans une proportion de 10% de l'ensemble des oxydes d'alkylène, le poids moléculaire du produit tensio-actif étant compris entre 1800 et 2000.

Les pâtes A₇ à A₁₂ sont imprimées sur les mêmes tissus et avec le même matériel d'impression que les pâtes A₁ à A₆, respectivement.

Les résultats obtenus avec les pâtes A₇ à A₁₂ sont voisins de ceux réalisés avec A₁ à A₆, respectivement.

Exemple 13:

On prépare une pâte d'impression A₁₃ conforme à l'invention en se conformant au mode opératoire décrit ci-dessus pour la pâte A₁ de l'exemple 1, dans laquelle on remplace l'additif par un autre additif, c'est-à-dire par 3 parties d'alcool oxo C₁₃-C₁₅ oxypropylé à poids moléculaire compris entre 1000 et 15000. On y ajoute 1 partie d'huile de ricin. Ce mélange est versé dans 65,9 parties d'eau. Le reste de la préparation est identique à celle de la pâte A₁.

Les pâtes A₁₃, B₁ et C₁ ont été réalisées, imprimées, puis séchées et thermofixées de manière strictement comparative entre elles, sur la même qualité de tissu et avec le même matériel.

Les résultats de la pâte A₁₃ sont analogues à ceux de la pâte A₁, A₁₃ a des performances sensiblement identiques à B₁ bien que A₁₃ soit totalement exempt de white spirit. A₁₃ donne des motifs plus intenses et plus vifs que C₁.

Exemple 14:

La réalisation de la pâte d'impression A₁₄ est la même que celle de la pâte A₁₃, sauf en ce qui concerne le nouvel additif, qui est constitué uniquement par 3 parties de l'huile de ricin oxypropyléné, à poids moléculaire compris entre 2000 et 3000.

L'additif est introduit dans 66,9 parties d'eau et le pigment est celui de l'exemple 2. A ces différences près, la préparation est identique à celle de la pâte A₁₃ ou A₁.

La pâte A₁₄ a été comparée aux pâtes B₂ et C₂. Les résultats de A₁₄ se sont montrés sensiblement identiques à ceux de A₂ et supérieurs en intensité et vivacité à ceux de C₂.

Exemple 15:

Préparation de la pâte A₁₅ selon l'invention: le nouvel additif est formé par 2 parties d'un ester d'acide oléique et d'acide laurique sur diméthylol-2,2-propane oxypropyléné de poids moléculaire d'environ 15000. On y ajoute 1 partie d'huile de ricin et 1 partie de white spirit. Le mélange est versé dans 65,9 parties d'eau et le pigment est celui de l'exemple 3. A ces différences près (portant sur la constitution du nouvel additif, le nombre de parties d'eau et le choix du pigment), la préparation de la pâte A₁₅ est identique à celle des pâtes A₁₃ ou A₁.

La pâte A₁₅ a été comparée aux pâtes B₃ et C₃. Les résultats de A₁₅ se sont révélés sensiblement identiques à ceux de B₃ et supérieurs à C₃ en intensité et vivacité.

Exemple 16:

On obtient des résultats très analogues à ceux de la pâte A₁₅ en utilisant une pâte A₁₆ dans laquelle l'additif de A₁₅ est remplacé par un nouvel additif formé comme suit: 2 parties d'ester polymère issu de la réaction entre 3 molécules d'acide oléique et 2 molécules de diméthyl-2,2-propanediol-1,3 et 2 molécules d'alcool oxo en C₁₃-C₁₅ sur oxyde de propylène de poids moléculaire de l'ordre de 12000, désigné sous la marque Emkarox E 1500. A cet additif, on ajoute 1 partie d'huile de ricin et 1 partie de white spirit.

Exemple 17:

Un tissu de coton à structure maille blanchi et hydrophile est imprimé à l'aide d'un cadre rotatif de 80 mesh avec une pâte d'impression A₁₇ conforme à l'invention.

La pâte A₁₇ est préparée comme suit:

On prend on mélange M presque anhydre et tout prêt à l'emploi, tel que défini plus haut. Dans ce mélange, l'additif liquide est le même que celui de la pâte A₁ décrite dans l'exemple 1, l'épaississant synthétique anhydre est un copolymère éthylène/anhydride maléique, l'émulsionnant anhydre est le produit de condensation de l'alcool oxo C₁₃-C₁₅ avec 20 molécules d'oxyde d'éthylène, l'agent anhydre améliorant le toucher est une huile de silicone que l'on trouve sous la marque déposée huile Rhodorsil 47 V 5000, l'agent alcalin est formé par une solution aqueuse d'ammoniaque très concentrée à 30% NH₃, et de diéthylaminoéthanol à 99%. L'additif liquide représente 50% en poids du mélange, l'épaississant synthétique 20%, l'émulsionnant 5%, l'agent améliorant le toucher 10%, les agents alcalins 15% du poids du mélange dont un tiers pour la solution d'ammoniaque et deux tiers pour l'amine.

5 parties du mélange M sont diluées sous agitation avec 74 parties d'eau; on ajoute ensuite 15 parties du même liant et 2 parties du même fixateur que ceux de la pâte A₁ de l'exemple 1 et 2 parties du même pigment que celui de la pâte A₄ de l'exemple 4.

La pâte A₁₇ ainsi obtenue est imprimée au cadre rotatif, séchée et ensuite thermofixée.

La pâte A₁₇ est comparée à la pâte B₄ de l'exemple 4.

Les résultats sont les suivants: la pâte A₁₇ conforme à l'invention et la pâte B₄ riche en white spirit selon l'état antérieur de la technique donnent des motifs imprimés rouges très intenses, de vivacité remarquable, pratiquement identiques entre eux.

Exemple 18:

On reproduit les données de l'exemple 17 en y introduisant les variantes ci-après:

On prend un mélange M presque anhydre et tout prêt à l'emploi, qui est différent du mélange M de l'exemple 17 par la constitution de l'additif: ce dernier est le même que celui de l'exemple 14.

Le mélange M est alors mis en œuvre dans les mêmes conditions que le mélange M dans l'exemple 17, sauf en ce qui concerne le pigment qui est celui de l'exemple 5.

La pâte A₁₈ ainsi obtenue, conforme à l'invention, et la pâte B₅ de l'exemple 5, contenant une forte quantité de white spirit, donnent des motifs imprimés jaunes de fort rendement, pratiquement identiques entre eux.