

Ⓛ

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Ⓜ Numéro de dépôt: **88810340.5**

Ⓢ Int. Cl. 4: **D 06 P 5/20**
D 06 P 1/613, D 06 L 3/02,
D 06 L 3/12, D 06 M 10/00

Ⓝ Date de dépôt: **26.05.88**

Ⓟ Priorité: **05.06.87 CH 2146/87**

Ⓠ Date de publication de la demande:
14.12.88 Bulletin 88/50

Ⓡ Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

Ⓣ Demandeur: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

Ⓤ Inventeur: **Danel, Paul**
36, rue des Fontaines
F-92310 Sèvres (FR)

Ⓢ **Procédé de teinture ou apprêt par foulardage avec fixation à la continue de matières textiles.**

Ⓣ Procédé de teinture ou apprêt caractérisé en ce que l'on imprègne au foulard des matières textiles avec des bains de teinture ou d'apprêt aqueux, qui contiennent, en plus des polymères greffés, que l'on peut obtenir à partir d'un produit d'addition d'un oxyde d'alkylène sur un alcool aliphatique au moins trivalent ayant de 3 à 10 atomes de carbone et du méthacrylamide ou de l'acrylamide, et que l'on réalise ensuite la fixation des colorants ou de l'apprêt à la continue par un traitement aux micro-ondes pendant 5 à 30 secondes.

Le procédé permet un apport excédentaire d'eau sur toutes les matières textiles et une fixation rapide par les micro-ondes.

Description

Procédé de teinture ou apprêt par foulardage avec fixation à la continue de matières textiles

La présente invention concerne un procédé de teinture ou apprêt par foulardage de matières textiles, susceptibles d'être traités par des produits qui sont fixés à la continue par moyen de micro-ondes.

5 Le procédé est caractérisé en ce que l'on imprègne au foulard les matières textiles avec des bains de teinture ou d'apprêt aqueux, qui contiennent, en plus, des polymères greffés, que l'on peut obtenir à partir d'un produit d'addition d'un oxyde d'alkylène sur un alcool aliphatique au moins trivalent ayant de 3 à 10 atomes de carbone et du méthacrylamide ou de l'acrylamide, et que l'on réalise ensuite la fixation des colorants ou de l'apprêt à la continue par un traitement aux micro-ondes pendant 5 à 30 secondes.

10 Les polymères greffés préférés sont ceux que l'on peut obtenir par polymérisation de greffage du méthacrylamide, ou en particulier de l'acrylamide, sur un produit d'addition de 4 à 100 moles, de préférence 40 à 80 moles, d'oxyde de propylène sur des alcools ayant de 3 à 6 atomes de carbone et présentant 3 à 6 valences. Ces alcools peuvent être à chaîne droite ou ramifiée. On peut citer comme exemple le glycérol, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, l'érythritol, le pentaérythritol, le mannitol, ou le sorbitol.

15 D'autres polymères greffés appropriés sont ceux que l'on peut obtenir par greffage du méthacrylamide ou de l'acrylamide sur des produits d'addition de mélanges d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, ou bien encore de l'oxyde d'éthylène seul, sur les alcools polyvalents cités.

Se sont révélés particulièrement adaptés surtout les polymères greffés à base d'acrylamide et de produits d'addition de 40 à 80 moles d'oxyde de propylène sur 1 mole de glycérine.

20 Il est avantageux que les polymères greffés utilisés selon l'invention contiennent 2,5 à 50 % en poids du produit d'addition défini en tant que chaîne de base et 50 à 97,5 % en poids d'acrylamide ou de méthacrylamide greffé en tant que chaînes latérales.

De préférence, les polymères greffés présentent 2,5 à 30 % en poids de l'adduct d'oxyde d'alkylène selon la définition et 70 à 97,5 % en poids de méthacrylamide ou en particulier d'acrylamide. Il est encore plus préférable que le taux d'amide dans le polymère greffé s'élève à une valeur de 80 à 97,5 % en poids.

25 Parmi ces produits, on préfère en particulier ceux qui contiennent, en tant que chaîne de base, 4 à 20 % en poids du produit d'addition de 40 à 80 moles d'oxyde de propylène sur 1 mole de glycérine et 80 à 96 % en poids d'acrylamide.

Les pourcentages indiqués s'entendent par rapport au polymère greffé total.

30 La préparation du polymère greffé utilisé selon l'invention s'effectue selon les méthodes connues en soi, et de manière appropriée, de la façon suivante: on effectue la polymérisation, en présence de catalyseurs, et convenablement à une température de 40 à 100°C, de (1) un produit d'addition d'un oxyde d'alkylène sur un alcool aliphatique au moins trivalent ayant de 3 à 10 atomes de carbone, avec (2) l'acrylamide ou le méthacrylamide. On obtient ainsi, de façon prépondérante, des polymères greffés dans lesquels l'adduct d'oxyde d'alkylène forme les chaînes de base, et qui contient, greffé sur des atomes de carbone particuliers, l'acrylamide ou le méthacrylamide sous la forme de chaînes latérales.

35 En tant que catalyseurs, il est approprié d'utiliser des initiateurs, organiques ou de préférence inorganiques, formant des radicaux libres. Des initiateurs organiques appropriés pour la réalisation de polymérisation radicalaire sont par exemple les peroxydicarbonates symétriques, le peroctoate de butyle, le perbenzoate de butyle, les peracétates ou les peroxydicarbamates. Des initiateurs inorganiques appropriés sont l'eau oxygénée, les perborates, les persulfates, ou les peroxydisulfates.

L'initiateur ou activateur préféré est le peroxydisulfate de potassium.

Ces catalyseurs peuvent être introduits à raison de 0,05 à 5 % en poids, de façon avantageuse de 0,05 à 2 % en poids, et de préférence de 0,1 à 1 % en poids, par rapport au produit de départ.

45 La polymérisation par greffage est effectuée de façon avantageuse sous atmosphère inerte, par exemple en présence d'azote.

50 Les produits de polymérisation par greffage se présentent comme une masse très visqueuse. Par dissolution et dilution avec de l'eau, on peut préparer des produits gélatineux ayant une teneur à sec de, par exemple, 0,5 à 20 % en poids, de préférence 2 à 20 % en poids. Pour la conservation et/ou l'amélioration de la stabilité au stockage des solutions aqueuses de polymères greffés obtenues, on peut ajouter des agents de conservation, tels que par exemple le chloracétamide, le N-hydroxyméthylchloracétamide, des pentachlorophénolates, des nitrites de métal alcalin, la triéthanolamine, ou bien, de préférence, l'éther monométhyle d'hydroquinone, ou bien encore un agent antibactérien, tel que par exemple l'azothydure de sodium ou bien des composés d'ammonium quaternaire tensio-actifs, qui présentent un ou deux résidus alkylaliphatiques. On peut également, de façon plus avantageuse, introduire des mélanges de ces agents de conservation et de composés germicides.

55 Les solutions de polymères greffés obtenues particulièrement préférées, ayant une teneur de 2 ou 3 jusqu'à 5 %, possèdent à 25°C, une viscosité de 3 000 jusqu'à 150 000, de préférence de 20 000 jusqu'à 120 000, et en particulier de 40 000 jusqu'à 80 000 mPas (milli Pascal seconde). Les adducts d'oxyde de polyalkylène utilisés pour la préparation des polymères greffés présentent, en règle générale, un poids moléculaire compris entre 400 et 6 000, et de préférence entre 3 000 et 4 500.

60 Les quantités de polymères greffés introduites dans les bains de teinture peuvent varier dans de larges limites. C'est ainsi que se sont révélées avantageuses des quantités allant de 3 à 50 g, de préférence de 5 à 40

g et en particulier de 8 à 20 g, sous forme de solutions aqueuses en concentration allant de 3 à 10 %, par litre de bain de teinture.

Le procédé selon la présente invention est approprié pour l'application aussi bien de substances chimiques qu'également de colorants sur des substrats textiles, comme par exemple peignés, filés, tissus unis, tissus éponge, velours, tapis, tricotés ou nappes. Ces substrats englobent toutes les matières fibreuses naturelles et synthétiques habituelles, comme coton, chanvre, lin, ramie, cellulose régénérée, acétate de cellulose (2 1/2- ou triacétate), polyester, polyacrylonitrile, polyamide, laine, soie, polypropylène, ou des mélanges de diverses fibres comme les tissus mixtes polyester-cellulose ou polyester-laine.

Pour la teinture selon la présente invention, on considère toutes les classes habituelles de colorants, par exemple colorants de dispersion, colorants substantifs, colorants réactifs, colorants acides, colorants basiques, ainsi que des mélanges appropriés, usuels dans la pratique, de tels colorants. Les exemples de colorants sont décrits dans Colour Index, 3ème édition, 1971, volume 4.

Comme substances chimiques, qui peuvent être appliquées selon la présente invention, on considère toutes les substances chimiques appropriées pour leur introduction dans l'industrie textile, comme les agents d'ennoblissement, de protection, les agents liants, les agents de purification, les apprêts ainsi que les azurants optiques. Comme exemple, on considère l'application des agents antistatiques, hydrophobes, ignifuges, d'infroissabilité, pour la facilité d'entretien, d'empesage, antisouillures, ou d'élimination de la souillure.

Le procédé selon l'invention convient de préférence pour la teinture de textiles composés de cellulose ou en contenant, les matières textiles étant soumises, après l'étape de foulardage, à un procédé de traitement aux micro-ondes, afin de fixer le colorant appliqué.

La fixation du colorant est de courte durée et s'effectue à la continue au moyen de micro-ondes. Après imprégnation avec le bain de teinture et exprimage au foulard, le matériel est soumis à une irradiation dans un champ de micro-ondes pour chauffer le tissu et le maintenir à la température nécessaire pour la fixation des colorants ou autres substances chimiques sur les fibres textiles.

Ce traitement aux micro-ondes se fait dans un appareil consistant en un générateur de micro-ondes à magnétron de type connu, équipé d'un guide d'ondes en serpentins multiple terminé par une charge d'eau. Ce guide d'ondes peut être de type dit "fendu", le tissu à traiter défilant à vitesse constante à travers des fentes aménagées longitudinalement dans les parois latérales du guide d'ondes. De préférence, on utilise un guide d'ondes de type dit "à fentes-source", muni d'un système de fentes multiples dans la paroi supérieure du guide d'ondes, soit obliques, soit parallèles au guide et décalées par rapport à son axe, le tissu défilant à l'état tendu à une distance fixe du guide d'ondes, dépendant de la longueur d'onde du générateur micro-ondes, et à vitesse constante. Un dispositif de protection (circulateur) est intercalé entre la sortie du générateur et le guide d'ondes pour éviter que des ondes réfléchies viennent détériorer le magnétron. L'ensemble est entouré d'une cage de Faraday afin de protéger les opérateurs contre le rayonnement micro-ondes.

Le traitement aux micro-ondes peut durer de 5 à 30 secondes. De préférence, 5 à 18 secondes suffisent. Par micro-ondes, on désigne des ondes électromagnétiques (ondes radio) dans la plage de fréquence qui va de 300 à 30 000 MHz (méga hertz), et de préférence de 800 à 4000 MHz, et d'une puissance pouvant varier entre 0,8 et 25 kW (kilo watts) de préférence entre 800 et 3500 watts.

En tant que matière cellulosique, on envisage de telles matières constituées de cellulose régénérée ou en particulier de cellulose naturelle, telle que par exemple, la fibrane, la soie-viscose, le chanvre, le lin, le jute, ou de préférence le coton, ainsi que des mélanges de fibres, par exemple ceux constitués de polyamides/coton, ou en particulier de polyester/coton.

La matière cellulosique peut alors se présenter aux stades de traitement les plus divers, en particulier dépendant à l'état de tissu ou de tricot, comme par exemple de tricot tubulaire. On peut utiliser aussi bien un produit écri qu'un produit prétraité.

En ce qui concerne les colorants pour la teinture des matières cellulosiques, il s'agit de colorants substantifs, ou bien avant tout de colorants réactifs, utilisés habituellement pour la teinture de matières textiles cellulosiques.

Comme colorants substantifs, sont appropriés les colorants directs usuels, par exemple ceux qui figurent dans "Colour Index", 3ème édition (1971) tome 2, pages 2005-2478, sous le nom de "Direct Dyes".

Par colorants réactifs, on entend les colorants usuels qui engendrent avec la cellulose une liaison chimique, par exemple ceux qui figurent dans "Colour Index", dans le tome 3 (3ème édition, 1971), pages 3391-3560, et dans le tome 6 (3ème édition revue, 1975), pages 6268-6345, sous l'appellation "Reactive Dyes".

La quantité de colorants est en général déterminée d'après l'intensité désirée et s'élève convenablement à une valeur comprise entre 0,1 et 100 g par litre de bain, de préférence entre 5 et 60 g/l de bain.

On introduit, en tant que composés réactifs alcalins pour la fixation du colorant, par exemple du carbonate de sodium, du bicarbonate de sodium, de l'hydroxyde de sodium, du phosphate disodique, du phosphate trisodique, du borax, de l'ammoniac aqueux, ou bien un produit engendrant un alcali, tel que le trichloracétate de sodium. En qualité d'alcali, s'est avéré en particulier très bon un mélange constitué d'une solution aqueuse de silicate de sodium et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30 %. La valeur du pH du bain de teinture contenant l'alcali est en règle générale de 7,5 à 13,2, de préférence de 10,5 à 12,5.

Les matières textiles peuvent aussi être des polyamides naturels ou synthétiques tels que la laine, la soie, le nylon 6, 66 et leur mélanges, y compris les polyamides à affinité modifiée.

Ces matières polyamidiques sont susceptibles d'être teintées par des colorants anioniques. Pour ces colorants il s'agit par exemple de sels de colorants monoazoïques, disazoïques, ou polyazoïques, y compris

les colorants formazan, contenant des métaux lourds ou de préférence non métallés, ainsi que des colorants anthraquinones, xanthènes, nitrés, triphénylméthanes, naphthoquinone-imines et phtalocyanines. Le caractère anionique de ces colorants peut être dû à la seule formation de complexes métalliques et/ou de préférence à la présence de substituants acides, formant des sels, tels que les groupes carboxyliques, les groupes esters sulfuriques et esters phosphoniques, les groupes acides phosphoniques ou les groupes acides sulfoniques. Ces colorants peuvent également présenter dans leur molécule ce que l'on appelle des groupes réactifs, qui forment une liaison covalente avec le matériau à teindre. On préfère ceux que l'on appelle les colorants acides non métallés. Ces derniers ne contiennent de préférence qu'un seul groupe sulfonique, et éventuellement un autre groupe hydrosolubilisant, mais ne formant pas de sels, comme les groupes amide ou alkylsulfonyle.

Les colorants à complexe métallique 1:1, ou de préférence 1:2, sont également particulièrement intéressants. Les colorants à complexe métallique 1:1 présentent de préférence un ou deux groupes acide sulfonique. Comme métal, ils contiennent un atome de métal lourd, tel que par exemple le cuivre, le nickel, ou en particulier le chrome.

Les colorants à complexe métallique 1:2 contiennent, comme atome central, un atome de métal lourd, tel que par exemple un atome de cobalt ou en particulier un atome de chrome. A l'atome central sont liés deux composants complexants, dont au moins l'un est une molécule de colorant, mais de préférence, les deux sont des molécules de colorant. Dans ce cas, les deux molécules de colorant prenant part à la formation d'un complexe peuvent être identiques ou différentes l'une de l'autre. Les colorants à complexe métallique 1:2 peuvent par exemple contenir deux molécules d'azométhine, une molécule de colorant disazoïque et une molécule de colorant monoazoïque, ou de préférence, deux molécules de colorant monoazoïque. Les molécules de colorants azoïques peuvent présenter des groupes hydrosolubilisants, comme par exemple des groupes amide, des groupes alkylsulfonyle, ou les groupes acides mentionnés plus haut. On préfère les complexes 1:2 de cobalt ou de chrome de colorants monoazoïques, qui présentent des groupes amide, alkylsulfonyle, ou bien au total un seul groupe acide sulfonique.

On peut également utiliser des mélanges de colorants anioniques. Des mélanges d'au moins deux ou trois colorants anioniques sont particulièrement avantageux pour la préparation de teintures unies en dichromie ou en trichromie.

La quantité de colorant anionique ajouté au bain est déterminée par l'intensité désirée des couleurs. En général, on recommande des quantités comprises entre 0,01 et 25, en particulier entre 0,1 et 15 g/litre de bain.

Les bains de teinture peuvent contenir des acides minéraux, comme l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique; des acides organiques, avantageusement des acides carboxyliques aliphatiques inférieurs, comme par exemple l'acide formique, l'acide acétique, ou l'acide oxalique, et/ou des sels, comme par exemple l'acétate d'ammonium, le sulfate d'ammonium, l'hydrogénophosphate de sodium, l'hydrogénophosphate de potassium, l'acétate de potassium, l'acétate de sodium. Les acides servent avant tout à l'ajustement du pH des bains utilisés conformément à l'invention, pH qui se situe en général entre 4 et 7,5, de préférence entre 4,5 et 6,5.

En outre, les bains de teinture peuvent encore contenir les électrolytes, dispersants, agent anti-mousse et agents mouillants habituels.

L'objet de la présente invention est aussi un procédé de teinture de matériaux textiles synthétiques avec des colorants cationiques ou dispersés. Les matériaux textiles synthétiques qui peuvent être teints selon l'invention sont par exemple les fibres d'esters de cellulose, comme les fibres 2 1/2 acétate ou triacétate de cellulose, les fibres polyamides synthétiques, p.ex. celles à base de ϵ -caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylènediamine, d'acide ω -aminoundécane; les fibres polyamides aromatiques, qui dérivent de poly-(métaphénylèneisophtalamide), les fibres polyacrylonitriles y compris les fibres "Modacryl", les fibres polyester acides modifiées, et en particulier les fibres polyester linéaires. Parmi celles-ci les fibres d'esters de cellulose, de polyamides et de polyester sont teintes de préférence avec des colorants dispersés et les fibres de polyacrylonitrile, les fibres de polyester acides modifiées et les fibres de polyamides aromatiques sont teintes de préférence avec des colorants cationiques.

Sous le terme de fibres de polyester linéaires il faut comprendre les fibres de synthèse, qui sont obtenues par condensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol ou le butylène glycol ou de l'acide isophtalique ou téréphtalique avec le 1,4-Bis-(hydroxyméthyl)-cyclohexane ainsi que les copolymères des acides téréphtaliques et isophtaliques et de l'éthylène glycol. Le polyester linéaire utilisé jusqu'ici presque exclusivement dans l'industrie textile se compose d'acide téréphtalique et d'éthylène glycol. Les types du commerce de polymères et de copolymères d'acrylonitrile font partie des fibres acryliques qui peuvent être teintes par le procédé selon l'invention. Dans le cas des copolymères d'acrylonitrile, la teneur convenable d'acrylonitrile est au moins de 80 pour cent en poids, rapporté au poids du copolymère. Les fibres polyester acides modifiées sont par exemple des produits de polycondensation de l'acide téréphtalique ou de l'acide isophtalique, d'éthylène glycol et de 1,2- ou 1,3-dihydroxy-3-(3-sodiumsulfopropoxy)-propane, 2,3-diméthylol-1-(sodiumsulfopropoxy)-butane, 2,2-bis-(3-sodiumsulfopropoxyphényl)-propane ou acide 3,5-dicarboxy-benzènesulfonique ou acide téréphtalique sulfoné, acide 4-méthoxybenzène carboxylique sulfoné ou acide diphenyl-4,4'-dicarboxylique sulfoné.

Les matériaux de fibres peuvent être mélangés entre eux au tissage ou avec d'autres fibres et être utilisés comme tels, p.ex. les mélanges de polyacrylonitrile/polyester, polyamide/polyester, polyester/coton, polyester/viscose et polyester/laine.

Les colorants cationiques qui conviennent au procédé selon l'invention peuvent appartenir à différentes

classes de colorants. En particulier il s'agit des sels usuels, par exemple chlorures, sulfates ou halogénures métalliques, comme p.ex. sels doubles au chlorure de zinc de colorants cationiques, dont le caractère cationique est apporté p.ex. par groupe carbonium, oxonium, sulfonium ou surtout ammonium. Des exemples de tels systèmes chromophores sont les colorants azoïques, surtout les colorants monoazoïques ou d'hydrazone, les colorants du diphénylméthane, triphénylméthane, méthiniques ou azométhiniques, les colorants de coumarine, cétonimine, cyanine, azine, xanthène, oxazine ou thiazine. Enfin on peut utiliser aussi des sels colorés de la série des phtalocyanines ou des anthraquinones à groupe onium externe, par exemple un groupe alkylammonium ou cycloammonium ainsi que des sels colorés du benzo-1,2-pyrane qui contiennent des groupes cycloammonium. 5

Les colorants dispersés à utiliser, qui sont très peu solubles dans l'eau et qui se présentent dans le bain pour la plus grande partie sous forme d'une fine dispersion, peuvent appartenir aux classes de colorants les plus diverses, par exemple les colorants d'acridone, azoïques, d'antraquinone, de coumarine, méthine, périnone, naphthoquinoneimine, quinophtalone, styryle ou nitrés. 10

Selon l'invention on peut utiliser des mélanges de colorants cationiques ou dispersés.

Les colorants cationiques et dispersés sont utilisés de préférence en quantité de 0,5 g à 50 g par litre de bain. 15

Le procédé de teinture selon l'invention peut aussi être utilisé pour l'azurage des matériaux textiles non teints avec des azurants optiques appropriés pour tous les substrats indiqués ci-dessus. Dans ce cas sont traités de préférence des matériaux de fibres polyester ou cellulosiques avec des azurants optiques dispersés ou solubles dans l'eau, selon la nature du substrat à traiter. L'azurage peut être combiné avec un procédé de blanchiment. 20

Les azurants optiques peuvent être anioniques ou cationiques ou dispersable dans l'eau et appartenir à n'importe quelle classe d'azurants. En particulier il s'agit de coumarine, triazolcoumarine, benzocoumarine, oxazine, pyrazine, pyrazoline, diphénylpyrazoline, stilbène, styrylstilbène, triazolylstilbène, bisbenzoxazolyléthylène, stilbène-bis-benzoxazoles, phénylstilbène-benzoxazoles, thiophène-bis-benzoxazoles, naphthalène-bis-benzoxazoles, benzofuranne, benzimidazoles et naphthalimides. 25

On peut aussi utiliser des mélanges d'azurants optiques selon l'invention.

Il s'est souvent avéré avantageux d'ajouter au bain de teinture ou d'apprêt, en plus des produits de polymérisation par greffage, des agents mouillants commerciaux, stables vis-à-vis des alcalis, par exemple des sulfonates d'ester d'acide polycarboxylique tels que le sulfosuccinate de dihexyle ou le sulfosuccinate de dioctyle; des alkylarylsulfonates possédant une chaîne alkylrique droite ou ramifiée d'au moins 6 atomes de carbone, tels que par exemple des dodécylbenzènesulfonates, ou bien de préférence des alkylsulfonates dont la chaîne alkylrique contient de 8 à 20 atomes de carbone, tels que par exemple des dodécylsulfonates ou des pentadécylsulfonates. Les sulfonates cités comme agents mouillants sont en règle générale présents sous forme de sels de métaux alcalins, en particulier cependant sous forme de sels de sodium ou bien de sels d'ammonium. 30 35

Les quantités d'agents mouillants ajoutés au bain de foulardage varient au mieux entre 1 et 10 g, de préférence entre 1,5 et 5 g, par litre de bain.

Les bains de foulardage sont au mieux préparés à l'avance par dissolution ou dispersion du colorant et par addition du produit de polymérisation par greffage. Selon le colorant utilisé, les bains de teinture peuvent contenir d'autres additifs usuels, par exemple des électrolytes, tels que par exemple du chlorure de sodium ou du sulfate de sodium, de l'alcali ou l'acide ainsi que de l'urée, des oxydants, de la glycérine, agents d'égalisation, agents de réticulation et agents antimousse habituels et/ou du formiate de sodium. Eventuellement, ils peuvent également contenir un agent épaississant, tel que par exemple des alginates, de l'éther d'amidon, l'acide polyacrylique ou bien de l'éther de farine de caroube. 40 45

Avec le procédé selon l'invention, on atteint une augmentation de l'absorption du bain de teinture pouvant aller jusqu'à 40 %, et il s'ensuit une fixation rapide par les micro-ondes et également une augmentation des rendements tinctoriaux. Déjà, en ajoutant des faibles quantités du produit de polymérisation par greffage selon la définition, on obtient une augmentation du taux d'emport de bain et ensuite des rendements tinctoriaux significativement meilleurs. 50

On obtient en outre des échantillons de teintures uniformes et intenses, qui se caractérisent par un aspect régulier du tissu. En outre, les solidités des teintures, telles que par exemple la solidité à la lumière, la solidité au frottement et la solidité à l'humidité, ne sont pas influencées négativement par l'introduction du produit de polymérisation par greffage défini.

L'objet de la présente invention est aussi un procédé de blanchiment de préférence pour le coton avec un bain aqueux de foulardage contenant le produit de polymérisation par greffage, un peroxyde, l'hydroxyde d'un métal alcalin, un tensio-actif et au moins un stabilisateur caractérisé par le fait que l'on imprègne le coton avec le bain de blanchiment et l'on soumet le coton imprégné au traitement au moyen de micro-ondes. 55

Les bains de blanchiment utilisés tant dans les procédés conventionnels de blanchiment que dans le procédé de blanchiment selon la présente invention sont en soi connus et décrits p.ex dans le brevet européen 0 082 823 et dans les demandes de brevet suisses Nos 3141/85-7 et 3142/85-9. Ils contiennent généralement 60

(A) un agent d'oxydation inorganique comme p. ex. un peroxyde, des persels tels que le persulfate de sodium, cependant de préférence l'eau oxygénée, notamment sous forme commerciale de solutions aqueuses concentrées,

(B) l'hydroxyde d'un métal alcalin, de préférence de l'hydroxyde de potassium ou de sodium, 65

(C) un ou plusieurs tensio-actifs généralement non-ioniques, éventuellement en mélange avec un ou plusieurs tensio-actifs anioniques tels que des produits d'addition d'alcools gras et/ou d'alkyl-phenols sur un alkylène-oxyde,

5 (D) au moins un stabilisateur de peroxyde choisi dans le groupe des esters éventuellement oligomères de l'acide hydroxyethane-1,1-diphosphonique, d'acides aminopoly(alkylène-phosphoniques), d'acides alkane-polyphosphoniques ou d'acides polyaminocarboxyliques comme p.ex. l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique et ses sels, en particulier ses sels de magnésium, de composés polyhydroxylés tels que l'acide gluconique et ses sels de métal alcalin ou son γ -lactone et d'un silicate de métal alcalin tel que le silicate de sodium.

10 En outre, les bains de blanchiment peuvent avantageusement contenir en tant que composants facultatifs un agent hydrotrope, p.ex. de l'urée, un sel de magnésium, p.ex. $MgCl_2$ éventuellement sous forme d'hexahydrate, un inhibiteur de précipitation de sels alcalino-terreux, p.ex. un acide polymaléique éventuellement partiellement hydrolysé, un antimousse ou agent de désaération tels que des alcools supérieurs, en particulier l'isopropanol, le n-octanol, un éthyl-hexanol ou triméthyl-hexanol et/ou des huiles de silicone commerciales.

15 Les quantités des préparations des agents de blanchiment que l'on peut ajouter au bain de foulardage varient au mieux entre 2 et 30 g par litre de bain, de préférence entre 5 et 20 g/l.

20 Dans les modes de préparation et exemples suivants, les pourcentages, quand il n'y a pas d'autre indication, sont donnés en poids. Les quantités se rapportent, pour les colorants, à des produits commerciaux, c'est-à-dire coupés, et pour les adjuvants, aux substances pures. Les numéros à cinq chiffres du Colour-Index (C.I.) sont tirés de la 3ème édition du Colour-Index.

Modes de préparations

25 Mode opératoire 1:

Une solution de 22,5 g d'acrylamide, 2,5 g d'un produit d'addition de 52 moles d'oxyde de propylène sur 1 mole de glycérine, et 0,04 g de peroxydisulfate de potassium, dans 200 g d'eau, est chauffée à 50°C, sous agitation et sous balayage d'azote, et maintenue pendant 3 heures à cette température. On y laisse tomber goutte à goutte une solution de 0,03 g de peroxydisulfate de potassium dans 40 g d'eau pendant 60 minutes, et on dilue la solution très visqueuse par addition de 300 ml d'eau en l'espace de 30 minutes. Puis on maintient le mélange réactionnel pendant 5 heures à 50°C, ensuite on y ajoute 0,6 g d'éther monométhylque d'hydroquinone et 0,12 g d'azothhydrure de sodium, puis on refroidit à température ambiante tout en agitant. On obtient 565 g d'un gel dont la teneur en polymère est de 4,4 %. Ce gel présente une viscosité, mesurée à 25°C, de 112957 mPas.

35

Mode opératoire 2:

On prépare une solution de 71,25 g d'acrylamide, 3,75 g d'un adduct d'oxyde de propylène et de glycérine possédant un poids moléculaire moyen de 4200, et 0,09 g de peroxydisulfate de potassium dans 600 g d'eau, on chauffe cette solution à 50°C sous agitation et sous balayage d'azote, et on maintient pendant 3 heures à 50°C. La viscosité de la solution augmente progressivement. On y laisse tomber goutte à goutte une solution de 0,06 g de peroxydisulfate de potassium dans 120 g d'eau en l'espace de 60 minutes. Environ 10 minutes après le début du goutte à goutte, la viscosité de la solution devient si élevée que, pendant les 20 minutes suivantes, on doit y ajouter 600 g d'eau. Après la fin de l'addition goutte à goutte de la solution de peroxydisulfate de potassium, on maintient encore la solution, dont la viscosité continue d'augmenter, à 50°C pendant 5 heures, tout en diluant avec 400 g d'eau supplémentaire ajoutée par portions. On ajoute 1,7 g d'éther monométhylque d'hydroquinone, on refroidit à température ambiante tout en agitant, et on obtient 1794 g d'un gel, s'écoulant librement, qui possède une teneur en polymères de 4,3 %. Ce gel présente une viscosité, mesurée à 25°C, de 64202 mPas.

50 Mode opératoire 3:

Une solution de 71,25 g d'acrylamide, 3,75 g d'un adduct d'oxyde de propylène et de pentaérythritol possédant un poids moléculaire moyen de 3550, et 0,09 g de peroxydisulfate de potassium, dans 600 g d'eau est chauffée à 50°C, sous agitation et sous balayage d'azote, et maintenue à 50°C pendant 3 heures. La viscosité de la solution augmente progressivement. On laisse tomber goutte à goutte en l'espace de 60 minutes, une solution de 0,06 g de peroxydisulfate de potassium dans 120 g d'eau. Pendant environ 30 minutes après la fin de l'addition goutte à goutte, la viscosité de la solution augmente. On y ajoute donc pendant les 20 minutes suivantes 600 g d'eau. Puis on maintient encore la solution, dont la viscosité augmente régulièrement, pendant 4 heures à 50°C, on la dilue ensuite avec 400 g d'eau supplémentaire, on y ajoute 3,4 g de triéthanolamine, on la refroidit à température ambiante tout en agitant, et l'on obtient 1793 g d'un gel encore fluide, possédant une teneur en matière solide de 4,0 %. Ce gel présente une viscosité, mesurée à 25°C, de 75300 mPas.

65 Mode opératoire 4:

Une solution de 17,8 g d'acrylamide, 0,94 g d'un produit d'addition de 70 moles d'oxyde de propylène et 6 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de glycérine, et 0,025 g de peroxydisulfate de potassium, dans 250 g

d'eau, est chauffée à 50°C, sous agitation et sous balayage d'azote, et maintenue pendant 3 heures à cette température. On élève la température de la solution en l'espace de 20 minutes à 60 - 63°C, jusqu'à ce que la viscosité augmente significativement, et on refroidit ensuite à 55°C. On maintient la solution, dont la viscosité devient de plus en plus élevée, pendant 5 heures à 55°C. On ajoute ensuite à la solution visqueuse une solution de 0,45 g de chloracétamide et 0,45 g d'éther monométhyle d'hydroquinone dans 177 g d'eau, et on obtient 446 g d'un gel, dont la teneur en produit de polymérisation par greffage est de 4,2 %. Ce gel présente une viscosité, mesurée à 25°C, de 96750 mPas. 5

Mode opératoire 5:

Si l'on remplace dans le mode opératoire 4 le produit d'addition indiqué par un autre produit d'addition de 53 moles d'oxyde de propylène sur 1 mole de triméthylolpropane, on obtient ainsi 446 g d'un gel possédant une teneur en produit de polymérisation par greffage de 4,2 %. Ce gel présente une viscosité, mesurée à 25°C, de 19500 mPas. 10

Mode opératoire 6:

Une solution de 17,24 g d'acrylamide, 4,31 g d'un produit d'addition de 70 moles d'oxyde de propylène sur 1 mole de glycérine, et 0,035 g de peroxydisulfate de potassium, dans 200 g d'eau, est chauffée à 50°C, sous agitation et sous balayage d'azote, et maintenue à cette température pendant 4 heures. La solution, dont la viscosité continue d'augmenter, est ensuite chauffée à 55°C pendant 5 heures. On ajoute au gel une solution de 0,4 g de chloracétamide et 0,4 g d'éther monométhyle d'hydroquinone dans 291 g d'eau, et on obtient 513 g d'un gel possédant une teneur en polymère de 4,2 %. Ce gel présente une viscosité, mesurée à 25°C, de 25750 mPas. 15 20

Mode opératoire 7:

Un mélange de 15,1 g d'acrylamide, 6,5 g d'un produit d'addition de 70 moles d'oxyde de propylène sur 1 mole de glycérine, et 0,025 g de peroxydisulfate de potassium, dans 200 g d'eau, est chauffé à 50°C, sous agitation et sous balayage d'azote, et maintenu pendant 3 heures à cette température. La solution, dont la viscosité continue d'augmenter, est ensuite chauffée à 55°C pendant 5 heures. On ajoute au gel une solution de 0,4 g de chloracétamide et 0,4 g d'éther monométhyle d'hydroquinone dans 291 g d'eau, et l'on obtient 512 g d'un gel possédant une teneur en polymère de 4,2 %. Ce gel présente une viscosité, mesurée à 25°C, de 16300 mPas. 25 30

Mode opératoire 8:

Un mélange de 13 g d'acrylamide, 8,7 g d'un produit d'addition de 70 moles d'oxyde de propylène sur 1 mole de glycérine, et 0,015 g de peroxydisulfate de potassium, dans 150 g d'eau, est chauffé, sous agitation et sous balayage d'azote, à 50°C, et maintenu à cette température pendant 4 heures. La solution, qui devient de plus en plus visqueuse, est ensuite chauffée pendant 2 heures à 65°C, et encore pendant 3 heures à 60°C. On ajoute au gel une solution de 0,4 g de chloracétamide et 0,4 g d'éther monométhyle d'hydroquinone dans 347 g d'eau, et on obtient 519 g d'un gel qui possède une teneur en polymère de 4,2 %. Ce gel présente une viscosité, mesurée à 25°C, de 15582 mPas. 35 40

Exemples d'application

Exemple 1: Teinture du coton

Un tissu de velours côtelé en coton d'un poids de 280 g/m² est imprégné au foulard à 25°C avec une solution aqueuse contenant par litre: 45

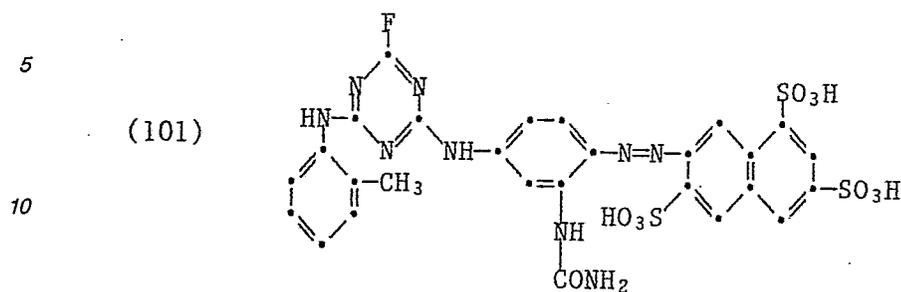
50

55

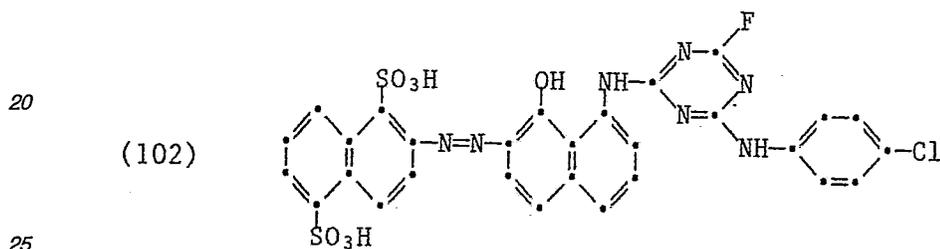
60

65

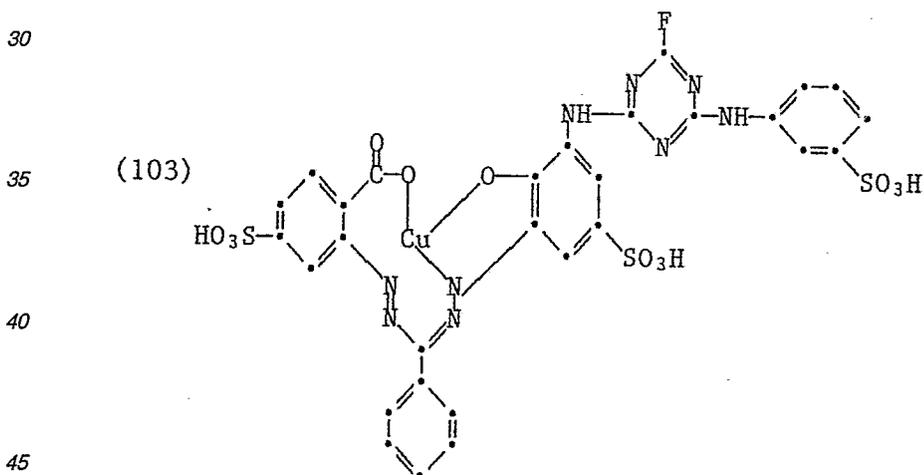
8 g du colorant de formule



12 g du colorant de formula



9 g du colorant de formule



10 g d'un produit de polymérisation par greffage préparé selon le mode opératoire 2,

2 g d'un agent mouillant,

60 g de sulfate de sodium anhydre

15 g de bicarbonate de sodium

5 g d'acide méta-nitrobenzènesulfonique (sel de sodium)

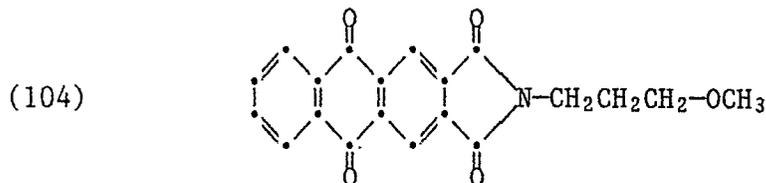
Pour un temps d'immersion de 1.6 seconde et une pression de cylindres de 1.8 bar, on obtient un taux d'emport de 102 %.

Le substrat est ensuite soumis à l'action du champ micro-ondes d'un guide d'ondes à fentes-source alimenté par un générateur de micro-ondes à magnétron d'une fréquence de 2450MHz (méga hertz) et d'une puissance de 2500 watts. La bande de tissu imprégnée de bain de teinture défile à une distance de 12,2 cm du guide d'ondes, la vitesse de défilement étant réglée de manière à réaliser un temps de résidence dans le champ de micro-ondes de 12 secondes. Après lavage, rinçage et séchage, on obtient une teinture de nuance bordeaux caractérisée par l'aspect régulier de sa nappe.

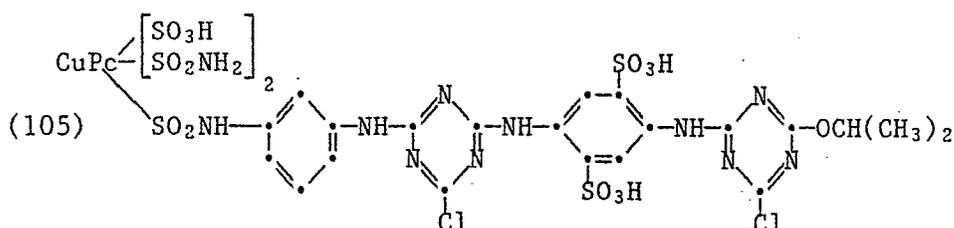
Exemple 2: Teinture du PES/CO >

Un tissu gabardine de polyester/coton mercerisé (50:50) d'un poids de 160 g/m² est imprégné au foulard à 25°C avec un bain qui contient, par litre:

15 g du colorant de formule



14 g du colorant de formula



0,2 g du colorant de formule (103)

10 g d'un produit de polymérisation par greffage préparé selon le mode opératoire 2

3 g d'un agent mouillant

10 g d'un agent épaississant à base d'acide polyacrylique

50 g d'urée

15 g de bicarbonate de sodium

Pour un temps d'imprégnation de 2 secondes et une pression de cylindres de 1.8 bar, on obtient un taux d'absorption de bain égale à 95%.

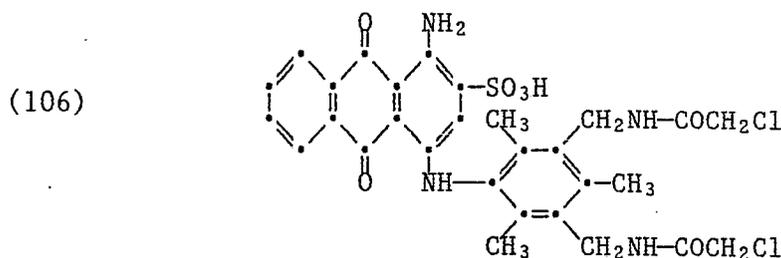
Le tissu est ensuite irradié à la continue à l'aide de micro-ondes de puissance 2500 watts (fréquence de 2450 MHz) pendant 9 secondes. Après ce traitement, le substrat est rincé à froid puis lavé à 85°C puis de nouveau rincé à froid.

On obtient une teinture de nuance turquoise très brillante caractérisée par un très bon unisson.

Exemple 3: Teinture de la laine

Un tissu de laine est imprégné au foulard à 25°C avec un bain, qui contient, par litre

15 g du colorant de formule



10 g d'un produit de polymérisation par greffage préparé selon le mode opératoire 2

50 g d'urée

5 g d'un agent épaississant de commerce à base d'acide polyacrylique.

Le pH est fixé à 6,5 au moyen d'acide acétique.

Le taux d'emport obtenu est de 110 % calculé sur le poids du tissu sec (pression de cylindres: 1.5 bar).

Le tissu est ensuite irradié à la continue pendant 12 secondes à l'aide de micro-ondes de puissance 2500

watts (fréquence 2450 MHz), puis rincé et séché.

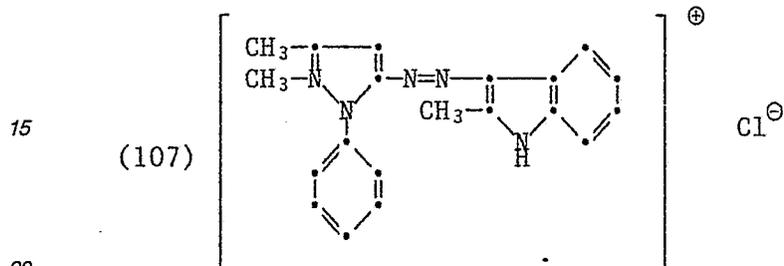
On obtient une coloration bleue intense caractérisée par son très bon unisson.

Exemple 4: Teinture des fibres polyacryliques

5 Un tricot de fibres polyacryliques est imprégné au foulard à 25°C à l'aide d'une solution aqueuse, qui contient par litre

12 g du colorant de formule

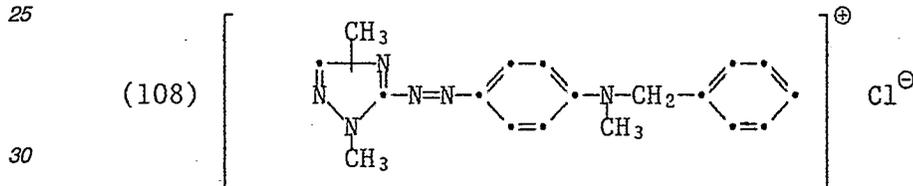
10



20

11 g du colorant de formule

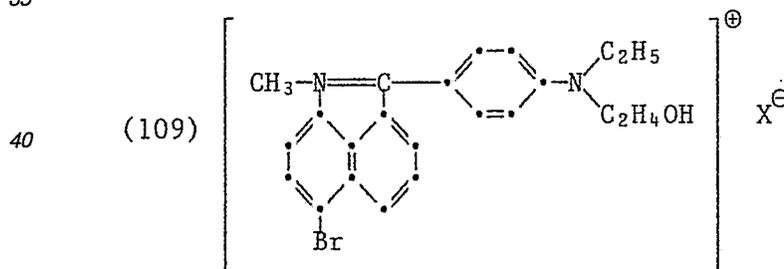
25



30

10 g du colorant de formule

35



45

50

10 g d'un produit de polymérisation par greffage préparé selon le mode d'opération 2

10 g d'un agent épaississant du commerce

5 g de diéthanolamide d'acides gras du coprah

Le pH est amené à 4,5 au moyen d'acide acétique.

55

Pour un temps d'immersion de 2 secondes et une pression de cylindres de 1.8 bar, le taux d'absorption du bain est égale à 108 %.

Le tissu est ensuite soumis à la continue à un traitement de micro-ondes de puissance 2500 watts (fréquence 2450 MHz) pendant 14 secondes puis lavé à 70°C et ensuite rincé à froid.

On obtient une très belle coloration brune caractérisée par son très bel unisson et son aspect régulier.

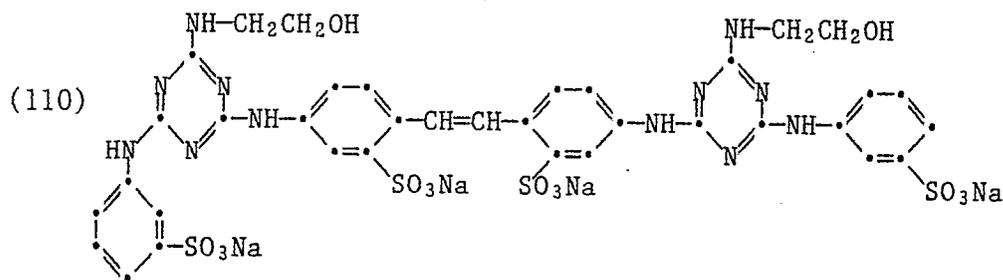
60

Exemple 5: Azurage du coton dans le bain de blanchiment.

Un tissu de coton ayant au préalable subi un traitement de débouillissage est imprégné au foulard à 25°C avec un bain qui contient, par litre

65

2 g d'un azurant optique de formule



8 g d'un produit de polymérisation par greffage préparé selon le mode opératoire 2

2 g de silicate de sodium

8 g de soude caustique

40 g d'eau oxygénée 35 %,

5 g d'un mélange d'esters monomères et oligomères méthyliques de l'acide hydroxyéthane-1,1-diphosphonique (solution aqueuse à 50 %).

Le taux d'absorption du bain calculé sur le poids de matière sèche est de 103 % pour une pression de cylindres de 1.2 bar et un temps d'imprégnation de 2 secondes.

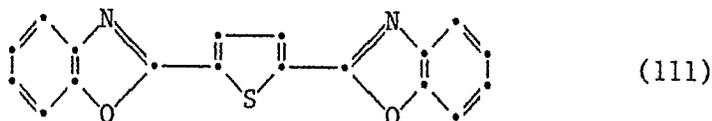
Le tissu imprégné est ensuite irradié à la continue pendant 12 secondes à l'aide de micro-ondes de puissance 2500 watts (fréquence 2450 MHz). Suite à ce dernier traitement, le tissu est rincé à 50°C puis à 25°C est ensuite séché.

On obtient un très bon effet d'azurage optique.

Exemple 6: Azurage du polyester

Un tissu de polyester est imprégné au foulard à 25°C à l'aide d'un bain qui contient, par litre

8 g d'un azurant optique de formule



5 g d'un produit de polymérisation par greffage préparé selon le mode opératoire 2

10 g d'un produit de copolymérisation constitué d'amide acrylique et l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (1:1)

5 g du sel d'ammonium de l'ester sulfate acide du produit d'addition de 2 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole de nonylphénol.

Le taux d'emport calculé sur le poids de matière sèche est de 80 % pour un temps d'immersion de 1.2 seconde.

Le substrat est ensuite traité à la continue au moyen de micro-ondes de puissance 2500 watts (fréquence 2450 MHz) pendant un temps de 17 secondes, puis rincé et séché.

On obtient un très bel effet d'azurage optique.

Exemple 7: Blanchiment du coton

Un tricot de coton tubulaire écri d'un poids de 280 g/m² est imprégné au foulard à l'aide d'un bain aqueux, qui contient par litre

8 g d'un produit de polymérisation par greffage préparé selon le mode opératoire 2

5 g d'un mélange d'esters monomères et oligomères méthyliques de l'acide hydroxyéthane-1,1-diphosphonique (solution aqueuse à 50 %)

2 g de silicate de sodium

8 g de soude caustique et

40 g d'eau oxygénée 35 %

Pour un temps d'imprégnation de 2.5 secondes et une pression de cylindre de 2.0 bars, on obtient un taux d'absorption de bain de 130 % (calculé sur le poids de la matière sèche).

Le tissu imprégné est ensuite soumis à la continue pendant 15 secondes à une irradiation de micro-ondes (fréquence 2450 MHz/puissance 2500 watts).

Après rinçage à 95° puis 25°C, le tissu est séché.
On obtient un très bon effet de blanchiment.

Exemple 8: Apprêt sur coton

5 Une popeline de coton mercerisé est imprégnée à 25° C au foulard avec un bain aqueux qui contient par litre
50 g de N,N'-diméthylol-dihydroxyéthylène-urée
2,0 g d'un mélange constitué par une cire de polyéthylène et d'un dérivé ethoxylé d'une amine grasse
18 g Catalyseur constitué de chlorure de magnésium
10 g d'un produit de polymérisation, par greffage préparé selon le mode opératoire 2
10 10 g du sel d'ammonium de l'ester sulfate acide du produit d'addition de 2 moles d'oxyde d'éthylène sur 1 mole
de nonylphenol.

Pour un temps d'immersion de 1.8 seconde et une pression de cylindres de 1.4 bar, on obtient un taux
d'absorption de bain égale à 98 % calculé sur le poids de matière sèche.

15 Le substrat ainsi imprégné est soumis ensuite à la continue à un traitement à l'aide de micro-ondes de
puissance 2500 watts (fréquence 2450 MHz) pendant un temps de 25 secondes.
On obtient un très bon effet d'infroissabilité.

20 Revendications

1. Procédé pour la teinture ou d'apprêt de matériaux textiles, caractérisé en ce que l'on imprègne au
25 foulard les matières textiles avec un bain de teinture ou d'apprêt aqueux, qui contient, en plus, un produit
de polymérisation par greffage obtenu à partir d'un produit d'addition d'un oxyde d'alkylène sur un alcool
aliphatique au moins trivalent possédant de 3 à 10 atomes de carbone et d'acrylamide ou de
méthacrylamide, et en ce que l'on opère ensuite la fixation du colorant ou de l'apprêt à la continue par un
traitement aux micro-ondes pendant 5 à 30 secondes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain de foulardage contient un produit de
30 polymérisation par greffage obtenu à partir d'un produit d'addition de 4 à 100 moles d'oxyde de propylène
sur un alcool trivalent à hexavalent, possédant de 3 à 6 atomes de carbone, et d'acrylamide ou de
méthacrylamide.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le produit de polymérisation par
35 greffage contient de 2,5 à 50 % en poids du produit d'addition défini et de 50 à 97,5 % en poids
d'acrylamide ou de méthacrylamide greffé, rapporté au produit de polymérisation par greffage.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le produit de polymérisation par greffage
contient de 2,5 à 30 % en poids du produit d'addition et de 70 à 97,5 % en poids d'acrylamide greffé,
rapporté au produit de polymérisation par greffage.

40 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le bain de foulardage contient un
produit de polymérisation par greffage obtenu à partir d'acrylamide et d'un produit d'addition de 40 à 80
moles d'oxyde de propylène sur 1 mole de glycérine.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le produit de polymérisation par greffage
contient de 4 à 20 % en poids du produit d'addition de 40 à 80 moles d'oxyde de propylène sur 1 mole de
45 glycérine et 80 à 96 % en poids d'acrylamide greffé, rapporté au produit de polymérisation par greffage.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le bain de foulardage contient le
produit de polymérisation par greffage à raison de 5 à 40 g, de préférence de 8 à 20 g, par litre, sous la
forme d'une solution aqueuse de 3 à 10 %.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la fixation du colorant ou de
l'apprêt, effectuée au moyen de micro-ondes, a une durée de 5 à 18 secondes.

50 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on teint des matières textiles
constituées totalement ou partiellement de fibres de cellulose avec des colorants substantifs ou de
préférence réactifs.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le bain de foulardage contient, en plus du
produit de polymérisation par greffage, un agent mouillant stable aux alcalis.

55 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on teint des matières textiles
constituées totalement ou partiellement de fibres de polyamides naturels ou synthétiques avec des
colorants anioniques.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on teint des matières textiles
constituées totalement ou partiellement de polyesters avec des colorants dispersés.

60 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'on teint des matières textiles
constituées totalement ou partiellement de fibres de polyacrylonitrile avec des colorants cationiques.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que le taux d'absorption du bain
dans l'étape du foulardage est compris entre 60 et 200 %, de préférence 85 et 140 %.

65 15. Procédé de blanchissement de préférence pour coton caractérisé par le fait que l'on imprègne le
substrat textile par foulardage avec un bain aqueux, qui contient un agent d'oxydation inorganique, de

0 295 205

préférence un peroxyde, un produit de polymérisation par greffage obtenu à partir d'un produit d'addition d'un oxyde d'alkylène sur un alcool aliphatique au moins trivalent possédant de 3 à 10 atomes de carbone et d'acrylamide ou de méthacrylamide, l'hydroxyde d'un métal alcalin, un tensio-actif et au moins un stabilisateur, et en ce que on effectue ensuite à la continue un traitement du substrat textile aux micro-ondes pendant 5 à 30 secondes.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65