

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Numéro de publication:

**0 403 336
A1**

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21

Numéro de dépôt: **90401561.7**

51

Int. Cl.⁵: **D06M 23/12, D06M 15/356**

22

Date de dépôt: **08.06.90**

Le titre de l'invention a été modifié (Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB, A-III, 7.3)

30

Priorité: **16.06.89 FR 8907971**

43

Date de publication de la demande:
19.12.90 Bulletin 90/51

84

Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71

Demandeur: **CECA S.A.**
22, Place des Vosges
F-92400 Courbevoie(FR)

72

Inventeur: **Mestach, Dirk**
Vredestraat 88
B-9219 Gentbrugge(BE)
Inventeur: **Goethals, Eric**
Huisgaverstraat 52
B-9761 Ouwegem-Zingem(BE)
Inventeur: **van Parijs, Marc**
Ketelstraat 40
B-9806 Deinze(BE)

54

Composition pour le traitement antifeutrant de la laine et procédé d'ennoblissement.

57

L'invention concerne une composition réticulable pour le traitement antifeutrant de la laine comprenant d'une part entre 5 et 20 % en poids de microparticules et d'autre part entre 80 et 95 % d'eau additionnée de stabilisants. La surface des microparticules est constituée d'un copolymère contenant une forte proportion en poids d'unités acrylate de N-alkylazétidinyle et/ou d'unités méthacrylate de N-alkylazétidinyle, alors que l'intérieur des microparticules est constitué d'un copolymère contenant une faible proportion en poids d'unités acrylate de N-alkylazétidinyle et/ou d'unités méthacrylate de N-alkylazétidinyle.

EP 0 403 336 A1

**COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT ANTIFEUTRANT DE LA LAINE ET PROCEDE D'ENNOBLISSEMENT
LA METTANT EN OEUVRE**

L'invention a pour objet une composition pour le traitement antifeutrant de la laine.

Les articles en laine peuvent subir lors de processus humides successifs tels que le lavage ou les teintures, à l'usage ou lors d'opérations d'entretien un rétrécissement irréversible provoqué par le feutrage. Ce rétrécissement est dû à la nature même des fibres qui constituent la laine. Ces fibres à base de kératine
5 sont en effet composées d'une multitude d'écaillés qui, lors d'opérations mécaniques répétées, sont amenées à se chevaucher. Il apparaît alors une force de friction entre les écaillés des fibres qui a pour effet de diminuer les dimensions de l'article fini.

Tous les procédés industriels de traitement antifeutrage de la laine sont basés sur des moyens permettant de diminuer les forces de friction. Certains de ces traitements sont basés sur la dégradation des
10 écaillés des fibres constituant la laine généralement par action de moyens oxydants. Les moyens oxydants les plus fréquemment utilisés sont le chlore, sous forme de gaz ou d'acide hypochlorique, et le sel de sodium de l'acide dichlorocyanurique. Ces traitements oxydants présentent l'inconvénient majeur d'altérer la fibre et donc son aspect et de diminuer les qualités de la laine.

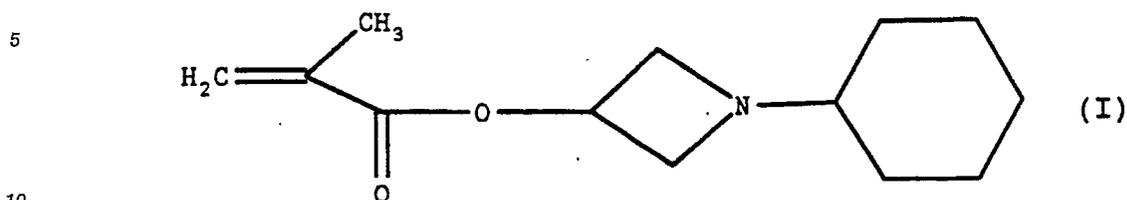
Les autres traitements antifeutrans de la laine consistent à appliquer sur les fibres un polymère. En effet, lorsqu'un film de résine est déposé sur les fibres de laine, la structure en écaille de celle-ci est
15 masquée. Ainsi, de très nombreux polymères ont été appliqués au traitement antifeutrant de la laine dans le but d'améliorer la résistance de celle-ci au rétrécissement. Certaines méthodes ont consisté à former directement le polymère sur la surface de la fibre. Ces méthodes présentent l'inconvénient de provoquer un grand nombre de liaisons entre les différentes fibres. Le plus, la quantité de polymère utilisé est importante
20 et augmente le coût de l'opération.

Des techniques plus récentes ont consisté à appliquer sur la laine des polymères préformés. Dans le but de maintenir le polymère sur la fibre, on a utilisé, entre autres, des polymères comportant des groupements réactifs. Ainsi, le brevet allemand DE 2342083 déposé par BASF, décrit l'utilisation dans les
25 compositions antifeutrantes de dispersion de polymères acryliques et de méthylolurées. Le brevet GB 2017179 déposé par Hercules décrit l'utilisation d'un produit de condensation acide adipique-diéthylènetriamine-épichlorhydrine (par exemple, Hercosett 57®).

Ces polymères doivent posséder un certain nombre de qualités et en particulier il doivent présenter une résistance au lavage, au séchage et une permanence lors de la simple utilisation de la fibre sur laquelle ils sont appliqués (solidité au frottement, à la sueur, à la lumière). Ils doivent, en outre, ne pas altérer la qualité
30 intrinsèque de la laine lors de leur application. Le principal inconvénient de nombreux produits commerciaux est de rendre rêches les laines sur lesquelles ils sont appliqués: la fibre devient dure et difficile à porter. Ce phénomène est dû à la température de transition vitreuse élevée du polymère. Afin d'obtenir un compromis entre les qualités antifeutrantes et la douceur de la laine, le polymère devra posséder une température de transition vitreuse relativement basse. Le polymère doit également être capable de recouvrir
35 complètement la fibre. En conséquence, la surface de la fibre doit être complètement mouillée par la composition contenant le polymère. Bien que l'on puisse augmenter la mouillabilité de la laine par différents procédés, la composition contenant le polymère devra posséder une tension superficielle suffisamment basse pour arriver à ce but. Par ailleurs, la composition utilisée devra posséder une souplesse d'utilisation permettant d'effectuer un traitement en continu ou en discontinu sur des rubans de laine peignés, des
40 tissus ou bien des tricots. Elle doit enfin pouvoir être employée à une concentration en produit actif permettant de limiter le coût de l'opération. Les compositions antifeutrantes de la laine de l'état de la technique ne présentent pas simultanément ces différentes propriétés.

On a montré plus récemment l'intérêt potentiel que présentaient pour le traitement antifeutrant de la laine les polyacrylates de N-alkylazétidine (voir Goethals et coll., Polymer preparation Am. Chem. Soc.,
45 Div. Polym. Chem., 22(1), pp. 126-127, 1981). On a maintenant trouvé que pour que le traitement soit efficace, il fallait utiliser des copolymères de (méth)acrylates de N-alkylazétidine sous forme de latex dont les microparticules offraient une structure particulière. L'invention concerne ainsi une composition pour le traitement antifeutrant de la laine comprenant d'une part entre 5 et 20 % en poids de microparticules constituées par un copolymère d'unités monomériques acryliques et/ou méthacryliques, et d'autre part
50 entre 80 et 95 % d'eau additionnée de stabilisants, dans laquelle les microparticules possèdent une surface constituée d'un copolymère contenant une forte proportion en poids d'unités acrylate de N-alkylazétidinyle et/ou d'unités méthacrylate de N-alkylazétidinyle, l'intérieur desdites microparticules étant constitué d'un copolymère contenant une faible proportion en poids d'unités acrylate de N-alkylazétidinyle et/ou d'unités méthacrylate de N-alkylazétidinyle.

Préférentiellement, la surface des microparticules est constituée par un copolymère contenant une forte proportion en poids d'unités méthacrylate de N-cyclohexylazétidinyle (I),



l'intérieur des microparticules étant constitué d'un copolymère contenant une faible proportion en poids d'unités méthacrylate de N-cyclohexylazétidinyle.

15 Egalement préférentiellement, les microparticules sont constituées d'unités méthacrylate de N-cyclohexylazétidine et d'unités monomériques acryliques ou méthacryliques choisies dans le groupe constitué par le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylonitrile. Une variante avantageuse de l'invention consiste à utiliser une composition dans laquelle les microparticules sont constituées d'un terpolymère de méthacrylate de N-cyclohexylazétidinyle, de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle.

20 Les microparticules pour le traitement antifeutrante de la laine selon l'invention peuvent se présenter sous différentes formes.

Selon une variante, les microparticules présentent une structure en gradient: la concentration en unités méthacrylate de N-cyclohexylazétidinyle dans le copolymère constituant les microparticules décroît de la surface vers le centre des microparticules.

25 Selon une approche particulièrement intéressante, les microparticules peuvent également présenter une structure "coeur-écorce", structure permettant de distinguer au moins deux couches de copolymère ayant une composition différente: une première couche située en surface appelée "écorce" et constituée d'un copolymère contenant une forte proportion en poids d'unités méthacrylate de N-alkylazétidinyle et/ou d'unités acrylate de N-alkylazétidinyle et au moins une seconde couche appelée "coeur" constituée d'un copolymère contenant une faible proportion en poids d'unités méthacrylate de N-alkylazétidinyle et/ou d'unités acrylate de N-alkylazétidinyle.

30 Ainsi selon cette seconde structure "coeur-écorce", il est particulièrement intéressant de mettre en oeuvre une composition selon l'invention possédant des microparticules constituées d'une écorce contenant entre 50 et 95 % en poids, préférentiellement entre 85 et 95 % en poids d'unités méthacrylate de N-alkylazétidinyle et/ou acrylate de N-alkylazétidinyle et d'un "coeur" contenant entre 5 et 50 %, préférentiellement entre 10 et 20 % d'unités méthacrylate de N-alkylazétidinyle et/ou acrylate de N-alkylazétidinyle, le pourcentage en poids global des microparticules en unités de N-alkylazétidinyle étant de 10 à 50 %, préférentiellement de 20 à 30 %.

35 La composition réticulable pour le traitement antifeutrante de la laine selon l'invention peut être réalisée selon une voie de synthèse connue de l'état de la technique telle que la polymérisation en émulsion ou toute autre méthode permettant la formation des microparticules. Elle propose de nombreux avantages techniques et permet de réaliser en continu et en discontinu le traitement de la laine de façon à la rendre irrétrécissable.

40 Cette composition peut être utilisée de façon à mettre en oeuvre une concentration faible de produit actif (environ 0,5 % à 1 % de produit sec par rapport au poids de laine traité contre 1 à 2 % pour les produits de l'état de la technique) et présente ainsi un caractère économique très intéressant pour son application industrielle. Elle préserve les qualités intrinsèques de la laine, laquelle tout en acquérant des qualités d'inféutrabilité, conserve son aspect naturel.

45 Un autre avantage consiste dans le fait que la composition peut être appliquée sur la laine selon des méthodes douces abaissant les coûts énergétiques. Elle peut être appliquée à de nombreux types de laine: brute, tissée, tricotée, produits finis ou non, etc... Elle présente par ailleurs une grande flexibilité d'application permettant de l'utiliser à n'importe quelle étape d'un procédé d'ennoblissement après l'étape classique de chlorage. Lors du traitement antifeutrante avec la composition selon l'invention, l'utilisation d'un adoucissant n'est plus indispensable.

50 L'invention concerne également un procédé d'ennoblissement de la laine comportant une phase de traitement antifeutrante à l'aide des compositions ci-dessus, qui peut être combinée avec une grande flexibilité avec les phases de teinture et de chlorage classiques. Il est possible d'effectuer le traitement antifeutrante avant, après ou partiellement avant et partiellement après l'étape de teinture pour peu que

l'étape de préchloration classique ait déjà été effectuée.

Ainsi, on pourra employer quatre séquences:

1. préchloration, teinture, traitement antifeutrant;
 2. préchloration, traitement antifeutrant partiel, teinture, traitement antifeutrant partiel;
 - 5 3. préchloration, traitement antifeutrant, teinture;
 4. teinture, préchloration, traitement antifeutrant, la composition selon l'invention, une fois appliquée sur la laine devant être portée à une température supérieure à 50 ° C pour permettre l'ouverture des cycles azétidines et leur réticulation. La mise en oeuvre peut en être effectuée selon tout procédé de traitement continu ou discontinu.
- 10 L'invention sera plus facilement comprise grâce à l'exemple non limitatif de réalisation qui suit. L'exemple décrit la réalisation d'une composition antifeutrante contenant des microparticules présentant une structure "cœur-écorce" en plusieurs couches et constituées d'un terpolymère "méthacrylate de N-cyclohexylazétidinyle, méthacrylate de méthyle, acrylate de 2-éthylhexyle" et montre une utilisation de cette composition au cours d'un procédé antifeutrant. La composition présente le grand avantage de ne pas
- 15 être réactive à température ambiante et de posséder une durée de vie en pot importante.

20

25

30

35

40

45

50

55

1° Préparation des mélanges d'unités monomériques

On prépare les mélanges 1, 2 et 3 selon le tableau suivant:

Mélanges	Méthacrylate de N-cyclohexylazétidine	Méthacrylate de Méthyle	Méthacrylate de 2-éthylhexyle
I	19	73	8
II	13	12	75
III	89	2	9

2° Synthèse par polymérisation en émulsion

Cette synthèse permet d'obtenir un latex de microparticules structurées ayant une écorce correspondant à la polymérisation du mélange III et un coeur constitué de deux couches: une première couche centrale obtenue par polymérisation du mélange I, une seconde couche obtenue par polymérisation du mélange II.

Dans un réacteur à double enveloppe de 6 litres muni d'un agitateur, d'un condenseur et d'un système d'injection d'azote, on introduit 5 litres d'eau déminéralisée, puis 19 grammes de tétraborate de sodium. La température est maintenue à 50 °C et un barbotage d'azote a lieu pendant une heure. On introduit ensuite dans le réacteur 50 grammes d'un émulsifiant non ionique (Tween 60 ® Atlas).

Formation du "coeur". On introduit dans le réacteur 560 grammes du mélange I de monomères. En agitant à 250 tours par minute, une émulsion stable est obtenue. Une solution d'amorceur de 507 grammes de persulfate d'ammonium dissous dans 5 ml d'eau est introduite dans le réacteur. La polymérisation dure deux heures.

Formation de la couche intermédiaire. On additionne ensuite 350 grammes du mélange II de monomères à l'aide d'une pompe doseuse pendant une heure. A la fin de l'addition, une solution de 5 grammes de persulfate d'ammonium dans 5 ml amorce la polymérisation. Celle-ci dure deux heures.

Formation de la couche extérieure de l'écorce. L'écorce est polymérisée de la même manière à l'aide du mélange de monomères III. Pendant toute la polymérisation, l'agitation est maintenue à 25 tours par minute et un courant d'azote balaie le haut du réacteur. A la fin de la polymérisation de l'écorce, le latex est refroidi lentement jusqu'à la température ambiante.

3° Mise en oeuvre de la composition réticulable au cours d'un procédé de traitement antifeutrant

Une première partie de la composition est mise en oeuvre au cours d'un procédé continu de traitement antifeutrant de la laine et une seconde partie au cours d'un procédé discontinu.

A - Procédé continu

Le procédé de traitement antifeutrant utilisé est un procédé industriel continu classique. La laine arrive sous forme d'un ruban à une lisseuse composée d'une succession de bacs contenant les différentes solutions nécessaires au traitement. Par un système de rouleaux, le ruban de laine est successivement plongé dans chacun de ces bacs.

La première étape est une étape classique de chlorage. Cette étape permet d'augmenter la tension de surface de la laine pour améliorer l'adhésion et la répartition de polymère sur les fibres par incorporation de groupements RSO_3H et RCOOH . Ce préchlorage est effectué en trempant la laine dans un bain de NaOCl , d'acide sulfurique et d'agent mouillant à un pH de 1,5 à 2,0 et à une température de 15 à 20 °C.

La laine est ensuite rincée à une température de 20 à 30 °C afin d'éliminer les produits de réaction de l'étape de préchlorage.

L'étape suivante consiste à déchlorer la laine. Ce déchloration est effectué à un pH de 8,5 à 9,5 et à une température de 20 à 35 °C grâce à une solution de bisulfite de sodium. Cette opération améliore l'effet antifeutrante et éclaircit la laine. La laine est ensuite rincée à 20-35 °C puis traitée avec la composition antifeutrante obtenue au paragraphe 2, à raison de 0,5 à 1 % en poids de matière active par rapport au poids de la laine traitée. La température est maintenue entre 20 et 30 °C et le pH est amené à une valeur comprise entre 4 et 5 par addition d'acide, par exemple d'acide acétique, à la composition.

La laine est ensuite séchée à 60-80 °C pendant 10 minutes environ. C'est durant cette dernière étape qu'a lieu la réticulation des groupements azetidines sur les fibres.

10

B - Le procédé discontinu

Le procédé discontinu utilisé est un procédé au plongé et par épuisement du bain.

La première étape consiste en une étape classique de chlorage effectuée en trempant la laine pendant 30 à 35 minutes à froid dans une solution aqueuse contenant 1g/l d'agent mouillant et 2 à 3 % en poids de chloroisocyanurate de sodium (par exemple le Basolan DC ® commercialisé par BASF), par rapport au poids de laine traitée (pH = 3,5 - 4).

La laine est ensuite rincée 10 minutes à l'eau froide, puis déchlorée dans le même bain avec 2 % en poids de bisulfite pendant 10 à 15 minutes à froid (pH = 3,5 - 4).

La laine est de nouveau rincée 10 minutes à froid, puis traitée à température ambiante par une solution contenant 0,5 à 1 % en poids de la composition obtenue au paragraphe A.2, le pH de la solution étant fixé entre 4 et 5 par addition d'acide acétique, et enfin séchée comme précédemment à 60-80 °C pendant 10 minutes environ.

25

4°/ Résultats

Afin d'évaluer l'efficacité de la composition, on a mesuré le taux de rétrécissement AFS (Aera Felting Shrinkage), selon la méthode d'essai N° 31 extraite de l'International Wool Standart, après plusieurs lavages de la laine traitée. Les résultats obtenus ont été comparés aux résultats obtenus avec des lots de laine traités selon un procédé identique mettant en oeuvre un produit polymère d'acide adipique-diéthylènetriamine-épichlorhydrine de l'état de la technique, le Hercosett ® 125 (Hercules). Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

35

Polymère	% en poids	AFS
Hercosett 125	2%	6,5
Composition selon l'invention	0,5%	5,6
Non traité	--	54,3

40

On constate qu'en présence d'une quantité minimale de matière active (0,5 % en poids par rapport au poids de laine traitée), les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus avec un pourcentage plus élevé de produit de l'état de la technique. Le pouvoir antifeutrante de la composition selon l'invention est quatre fois plus élevé que celui de l'état de la technique.

50

Revendications

1) Composition réticulable pour le traitement antifeutrante de la laine comprenant d'une part entre 5 et 20 % en poids de microparticules constituées par un copolymère d'unités monomériques acryliques et/ou méthacryliques, et d'autre part entre 80 et 95 % d'eau additionnée de stabilisants, caractérisée en ce que lesdites microparticules ont une surface constituée d'un copolymère contenant une forte proportion en poids d'unités acrylate de N-alkylazetidinyne et/ou d'unités méthacrylate de N-alkylazetidinyne, l'intérieur desdites microparticules étant constitué d'un copolymère contenant une faible proportion en poids d'unités acrylate de N-alkylazetidinyne et/ou d'unités méthacrylate de N-alkylazetidinyne.

55

2) Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la surface des microparticules est constituée par un copolymère contenant une forte proportion d'unités méthacrylate de N-cyclohexylazétidinyle, le reste desdites microparticules étant constitué d'un copolymère contenant une faible proportion d'unités méthacrylate de N-cyclohexylazétidinyle.

5 3) Composition selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les microparticules sont constituées d'unités méthacrylate de N-cyclohexylazétidinyle et d'unités monomériques acryliques ou méthacryliques choisies dans le groupe constitué par le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylonitrile.

10 4) Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que les microparticules sont constituées d'un terpolymère de méthacrylate de N-cyclohexylazétidinyle, de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle.

5) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les microparticules présentent une structure coeur-écorce constituée de couches polymériques distinctes.

15 6) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les microparticules présentent une structure en gradient.

7) Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que les microparticules sont constituées d'une écorce contenant entre 50 et 95 % en poids d'unités méthacrylate de N-cyclohexylazétidinyle et/ou acrylate de N-cyclohexylazétidinyle, le pourcentage en poids global d'unités de N-cyclohexylazétidinyle étant de 10 à 50 % .

20 8) Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que les microparticules sont constituées d'une écorce comprenant 85 à 95 % en poids d'unités monomériques méthacrylate de N-alkylazétidinyle et d'un coeur constitué d'un copolymère comprenant de 10 à 20 % en poids d'unités méthacrylate de N-alkylazétidinyle, le pourcentage en poids global de N-alkylazétidinyle étant de 20 à 30 % .

25 9) Procédé d'ennoblissement de la laine comportant dans un ordre indéterminé les étapes de préchlorage, teinture et traitement antifeutrante, caractérisé en ce que le traitement antifeutrante comporte l'immersion de la laine dans une composition selon l'une des quelconques revendications 1 à 8 et son séchage à une température de 60 à 80 °C, la composition antifeutrante étant utilisée à raison de 0,5 à 1% en poids de microparticules par rapport à la laine.

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 40 1561

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	FR-A-2395141 (CENTRE TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE DES PAPIERS, CARTONS ET CELLULOSES) * revendications 1-10 *	1	D06M23/12 D06M15/356
D,A	DE-A-2342083 (BASF) * revendication 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D06M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03 AOUT 1990	Examinateur HELLEMANS W. J. R.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		1 : théorie ou principe à la base de l'invention F : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons * : membre de la même famille, document correspondant	
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			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)