



⑪ Numéro de publication : **0 569 266 A1**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **93401048.9**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06M 15/423**

㉔ Date de dépôt : **22.04.93**

③① Priorité : **07.05.92 FR 9205653**

④③ Date de publication de la demande :
10.11.93 Bulletin 93/45

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE ES GB IT LI NL SE

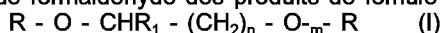
⑦① Demandeur : **SOCIETE FRANCAISE HOECHST
TOUR ROUSSEL HOECHST 1 Terrasse Bellini
F-92800 Puteaux (FR)**

⑦② Inventeur : **Wilhelm, Didier**
8 sentier des Tricots
F-92130 Issy les Moulineaux (FR)
Inventeur : **Gelabert, Antonio**
9 allée Denis Papin
F-95570 Bouffemont-Moisselles (FR)

⑦④ Mandataire : **Rinuy, Santarelli**
14, avenue de la Grande Armée
F-75017 Paris (FR)

⑤④ **Application de diesters de polyalcoylèneglycols à titre de capteurs de formaldéhyde et procédé d'ennoblissement pour l'industrie textile.**

⑤⑦ Utilisation à titre de capteurs de formaldéhyde des produits de formule (I)



dans laquelle R représente un groupement acétoacétyle ou dioxo-3,5 hexanoyle, R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, m est égal à 1, 2, 3 ou 4 et n est soit égal à 1 lorsque R₁ représente un radical méthyle soit égal à 1, 2 ou 3 lorsque R₁ représente un atome d'hydrogène, et procédé d'ennoblissement des tissus à base de fibres cellulosiques au moyen d'une résine aminoplaste contenant à l'état libre ou combiné du formaldéhyde mettant en oeuvre à titre de capteur de formaldéhyde, un produit de formule I.

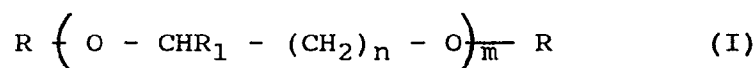
La présente invention concerne l'application de diesters de polyalcoylèneglycols à titre de capteurs de formaldéhyde et un procédé d'ennoblissement pour l'industrie textile.

Le formaldéhyde est largement utilisé dans la préparation de résines aminoplastes diverses, notamment pour l'obtention de résines destinées à l'ennoblissement des fibres textiles telles que les résines urées-glyoxal-formaldéhyde. Malgré le soin apporté à leur préparation, ces résines contiennent très souvent de faibles traces de formaldéhyde et, sous certaines conditions, notamment lors de leur application sur les tissus, elles libèrent du formaldéhyde. Or, le formaldéhyde est un gaz d'odeur piquante, très pénétrante, peu agréable ; aussi a-t-on cherché très tôt divers moyens pour le fixer et/ou limiter son dégagement. Ainsi, comme capteur de formaldéhyde, il a été proposé divers carbonyles possédant en position alpha un groupe méthyle ou méthylène tels que l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acétylacétone, des esters éther de l'acide acétylacétique et même plus généralement des composés de méthylène actif comme les nitroalcane, les malonates de dialcanol (brevet français N° 989465 et 2575754, demande de brevet européen N° 2596, brevet anglais N° 2058099, brevet polonais N° 72885, demande de brevet japonais N° 73-17755, demande de brevet PCT N° WO88/09323 et C.TO-MASINO et al, Textile Chemists and Colorists, 1984, 16, (12), 33-38).

Toutefois, ces divers produits quoique actifs, ne donnent pas entière satisfaction à l'homme du métier.

Or, la demanderesse a découvert avec étonnement que certains diesters des polyalcoylèneglycols avec l'acide di- ou triacétique présentent d'excellentes propriétés pour capter le formaldéhyde présent dans les tissus à base de fibres cellulosiques ennoblis avec des résines aminoplastes contenant à l'état libre ou combiné du formaldéhyde.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet l'utilisation des produits de formule (I)



dans laquelle R représente un groupement acétoacétyle ou dioxo-3,5 hexanoyle, R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, m est égal à 1, 2, 3 ou 4, et n est soit égal à 1 lorsque R_1 représente un radical méthyle, soit égal à 1, 2, 3 lorsque R_1 représente un atome d'hydrogène, à titre de capteurs de formaldéhyde.

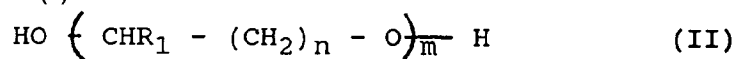
L'invention a plus particulièrement pour objet, l'utilisation à titre de capteurs de formaldéhyde, des produits tels que définis ci-dessus, caractérisés en ce que dans la formule (I), R et R_1 ont la signification donnée précédemment, n est égal à 1 et m est égal à 1 ou 2.

Parmi ces derniers produits, l'on peut utiliser notamment à titre de capteurs de formaldéhyde, les produits de formule générale (I) ci-dessus, caractérisés en ce que R représente le groupement acétoacétyle, R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, n est égal à 1 et m est égal à 1 ou 2.

Parmi ces derniers produits, on peut citer plus particulièrement :

- le bis(acétoacétate) d'éthylène,
- le bis(acétoacétate) d'oxydiéthylène.

Les diesters de l'éthylèneglycol, du diéthylèneglycol, et du butanediol-1,4 avec l'acide acétoacétique (acide diacétique) sont connus : Beil.III, 4ème supplément, page 1543 et T.R.PATTERSON et al, J.Amer.Chem. Soc., 1959, 81, 4213-17. Ils peuvent être préparés notamment selon les méthodes décrites par R.J CLEMENS, Chem. Rev., 1986, 86, 250 et J.Org.chem., 1985, 50, 2431-35. Plus généralement, les diesters des polyalcoylèneglycols de formule générale (II)



dans laquelle R_1 , m et n ont la signification donnée précédemment, avec les acides acétylacétiques et l'acide dioxo-3,5 hexanoïque peuvent être obtenus par transestérification soit de l'acétoacétate d'éthyle, soit du dioxo-3,5 hexanoate d'éthyle avec le polyalcoylèneglycol de formule (II) correspondant selon la méthode citée par T.R.PATTERSON et al (loc.citée).

Comme on l'a dit précédemment, les produits de formule (I) présentent de très intéressantes propriétés comme capteurs de formaldéhyde, et notamment, ils permettent d'abaisser très considérablement les doses de formaldéhyde libre présent et/ou libéré par les tissus à base de fibres cellulosiques, apprêtés avec des résines aminoplastes contenant à l'état libre ou combiné du formaldéhyde.

Dans leur application dans le domaine de l'ennoblissement des tissus à base de fibres cellulosiques avec des résines aminoplastes couramment utilisées pour conférer aux tissus des propriétés d'infroissabilité telles que les résines classiques urée-glyoxal-formaldéhyde, éthérifiées ou non avec un alcool tel que le méthanol, on utilise les produits de formule (I) définie ci-dessus, en solution dans le bain d'apprêtage de préférence à la dose de 0,001 à 2 moles par litre de bain d'apprêtage (dit aussi d'ennoblissement) et l'on effectue ensuite l'ap-

prêtage dans les conditions habituelles. Après traitement, les tissus ainsi apprêtés ne contiennent pratiquement plus de formaldéhyde libre et /ou susceptible de se libérer.

C'est pourquoi la présente demande a aussi pour objet un procédé d'ennoblissement des tissus à base de fibres cellulosiques au moyen d'une résine aminoplaste contenant à l'état libre ou combiné du formaldéhyde dans lequel on place les tissus dans un bain d'ennoblissement, caractérisé en ce que l'on utilise dans ledit-bain d'ennoblissement, à titre de capteurs de formaldéhyde, un produit de formule (I) tel que défini ci-dessus, notamment le bis(acétoacétate) d'éthylène ou le bis (acétoacétate) d'oxydiéthylène.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif ; ils permettent de mieux comprendre l'invention mais ils n'en limitent pas la portée.

Sauf indications contraires, les parties et pourcentages sont donnés en poids. Le test de défroissabilité est réalisé selon la norme AATCC 66-1972, la défroissabilité est exprimée par la somme des angles de défroissement obtenus en sens chaîne et en sens trame. La résistance à la traction des échantillons, exprimée en daN, en sens chaîne plus en sens trame est réalisée selon la norme AFNOR G 07.001. Le jaunissement des tissus, réalisé sur un appareil FIXOTEST à 185 °C pendant 30 secondes et les blancheurs, exprimées en degré Berger, sont mesurées avec un spectrophotomètre.

Les taux de formaldéhyde, exprimés en ppm, sont déterminés selon la norme AATCC 112-1984, désignée ci-après AATCC 112.

Le bis (acétoacétate) d'éthylène, a été préparé selon T.R.PATTERSON et al (loc. citée). 11 se présente sous la forme d'un liquide présentant un point d'ébullition sous 0,7 mbar de 150-152°C. Le bis (acétoacétate) d'oxydiéthylène a également été préparé selon T.R.PATTERSON et al. Il se présente sous la forme d'un liquide présentant un point d'ébullition sous 1,2 mbar de 178-180°C.

EXEMPLES 1-4

On imprègne au foulard un tissu de popeline 100% coton, débouilli et blanchi, d'un poids d'environ 130g par mètre carré avec un taux d'exprimage de 75 % dans un bain aqueux, dont le pH est indiqué dans le tableau I, contenant en solution :

- 55g/l d'une résine commerciale vendue par la demanderesse sous la désignation ARKOFIX[®] NFL Conc. qui est une résine urée-glyoxal-formaldéhyde faiblement étherifiée au méthanol,
- 15 g/l d'un catalyseur commercialisé par la demanderesse sous la désignation catalyseur 3282,
- 2 g/l d'un agent mouillant : le nonylphénol éthoxylé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène,
- 100 mmoles/l soit de bis (acétoacétate) d'éthylène (exemple 1), soit de bis (acétoacétate) d'oxydiéthylène (exemple 2).

Le tissu est ensuite séché pendant 45 secondes à 120°C, puis il est soumis sur une rame de laboratoire à un traitement thermique de 35 secondes à 180°C.

On détermine ensuite sur des échantillons du tissu traité :

- la défroissabilité,
- la résistance à la traction, désignée ci-après Rt,
- la blancheur, désignée ci-après B,
- le jaunissement, désigné ci-après J,
- le taux de formaldéhyde libre, exprimé en ppm, désigné ci-après F.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I en comparaison avec un tissu non traité (exemple 3) et un tissu traité de manière conventionnelle en l'absence d'un capteur de formaldéhyde (exemple 4).

L'examen du tableau I permet de constater que les tissus apprêtés en présence d'un capteur de formaldéhyde selon la présente invention ne contiennent pratiquement plus de formaldéhyde.

EXEMPLES DE COMPARAISON C1 ET C2

On reproduit l'exemple 1 en remplaçant le bis (acétoacétate) d'éthylène par 200 mmoles par litre de bain d'acétoacétate d'hydroxy-2 éthyle préparé selon l'exemple 1 de la demande de brevet PCT WO88/09323 (exemple C1).

De même, on reproduit l'exemple 1 en remplaçant le bis (acétoacétate) d'éthylène par 200 mmoles par litre de bain de malonate de di(hydroxy-2 éthoxyéthyle) préparé selon l'exemple 2 de la demande de brevet PCT WO88/09323 (exemple C2).

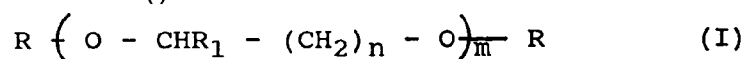
Les résultats obtenus dans ces deux exemples de comparaison sont donnés dans le tableau I. On constate que les produits selon la présente invention donnent de bien meilleurs résultats en ce qui concerne les taux de formaldéhyde dosés sur les tissus ainsi traités.

TABLEAU I

EXEMPLES	1	2	3	4	C1	C2
ARKOFIX NFL Conc (g/l)	55	55	0	55	55	55
Catalyseur 3282 (g/l)	15	15	0	15	15	15
pH	3,8	3,7		4,1	2,5	3,8
Défroissabilité	274	272	204,5	262	279,5	277,5
Rt	67,3	67,8	105	71,4	50,3	61,2
B	69,4	69,1	71,3	72,3	61,5	72,1
J	66,1	66,7	70,5	70,2	56,8	68,2
F (ppm)	2	2	0	200	20	17

Revendications

1. Utilisation des produits de formule (I)



dans laquelle R représente un groupement acétoacétyle ou dioxo-3,5 hexanoyle, R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, m est égal à 1, 2, 3 ou 4 et n est soit égal à 1 lorsque R₁ représente un radical méthyle soit égal à 1, 2 ou 3 lorsque R₁ représente un atome d'hydrogène, à titre de capteurs de formaldéhyde.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise des produits de formule (I) dans laquelle R représente un groupement acétoacétyle ou dioxo-3,5 hexanoyle, R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, m est égal à 1 ou 2 et n est égal à 1.
3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'on utilise des produits de formule (I) dans laquelle R représente le groupement acétoacétyle, R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, m est égal à 1 ou 2 et n est égal à 1.

4. Utilisation du bis (acétoacétate) d'éthylène à titre de capteur de formaldéhyde.
5. Utilisation du bis (acétoacétate) d'oxydiéthylène à titre de capteur de formaldéhyde.
- 5 6. Procédé d'ennoblissement des tissus à base de fibres cellulosiques au moyen d'une résine aminoplaste contenant à l'état libre ou combiné du formaldéhyde dans lequel on place les tissus dans un bain d'ennoblissement, caractérisé en ce que l'on utilise dans ledit bain d'ennoblissement, à titre de capteur de formaldéhyde, un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
- 10 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise de 0,001 à 2 moles par litre de bain d'ennoblissement, à titre de capteur de formaldéhyde, un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
- 15 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de capteur de formaldéhyde, le bis (acétoacétate) d'éthylène.
9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de capteur de formaldéhyde, le bis (acétoacétate) d'oxydiéthylène.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 1048

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)
D,A	WO-A-8 809 323 (WEST POINT PEPPERELL, INC.) * le document en entier *	1-9	D06M15/423
A	WPI, FILE SUPPLIER, DERWENT PUBLICATIONS LTD.; LONDON, GB.; AN=74-27755V & JP-A-48 085 741 (NIPPON SYNTHETIC CHEM. INC.) 13-11-1973 * abrégé en entier *	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D06M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 JUIN 1993	Examinateur BLAS V.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.92 (P0402)