



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **93401921.7**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D06P 3/66, D06P 1/673,
D06P 5/00**

㉔ Date de dépôt : **23.07.93**

③① Priorité : **29.07.92 FR 9209373**

④③ Date de publication de la demande :
02.02.94 Bulletin 94/05

⑧④ Etats contractants désignés :
DE FR IT PT

⑦① Demandeur : **MANUFACTURE DE PRODUITS
CHIMIQUES PROTEX
2, place Joffre
F-75007 Paris (FR)**

⑦② Inventeur : **Balland, Jean
Le Pré Saint Aubin
F-37110 Chateaurenault (FR)**

⑦④ Mandataire : **Colas, Jean-Pierre et al
Cabinet de Boisse 37, avenue Franklin D.
Roosevelt
F-75008 Paris (FR)**

⑤④ **Perfectionnement au procédé de teinture par des colorants réactifs avec blanchiment préalable.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de teinture de fibres cellulosiques comprenant successivement une étape (a) de blanchiment des fibres cellulosiques à l'aide d'un bain alcalin contenant de l'eau oxygénée ; une étape (b) de neutralisation de l'eau oxygénée résiduelle par un agent réducteur en excès, et une étape (c) de teinture des fibres cellulosiques à l'aide d'un colorant réactif comportant un groupe réactif sensible aux agents réducteurs, caractérisé en ce qu'après l'étape (b) et au plus tard au début de l'étape (c), on élimine l'agent réducteur résiduel par emploi d'une quantité d'un halogénite de métal alcalin ou alcalino-terreux suffisante pour le neutraliser, ce qui permet de n'effectuer aucun rinçage intermédiaire entre les étapes (a) et (c).

Application notamment à la teinture du coton.

L'invention concerne un perfectionnement au procédé de teinture par des colorants réactifs avec blanchiment préalable.

L'objet de la présente invention est de permettre de réaliser le blanchiment, puis la teinture de fibres cellulosiques à l'aide de colorants réactifs, sans rinçage intermédiaire.

La teinture de fibres cellulosiques, particulièrement de fibres de coton, par le procédé par épuisement conventionnel requiert un blanchiment préalable des fibres à l'aide d'eau oxygénée. On opère en milieu alcalin à une température qui peut être comprise entre 80 et 120°C et pendant une durée qui peut être de l'ordre de 60 minutes. Ensuite on procède à l'application du colorant réactif choisi par épuisement, habituellement en présence d'un électrolyte (par exemple ClNa) et d'un agent alcalin (par exemple CO_3Na_2) afin de favoriser, respectivement, l'épuisement du colorant et sa fixation sur les fibres.

La sensibilité des colorants réactifs à la présence d'eau oxygénée fait qu'il est indispensable, dans le processus conventionnel, d'effectuer un rinçage très soigneux entre le blanchiment et la teinture afin d'éliminer toute trace de l'agent oxydant.

Les coûts en eau, en main d'oeuvre et en appareillage, résultant des opérations de rinçage, font que l'on a recherché la possibilité de réduire, voire d'éliminer totalement les rinçages.

Différents composés possédant des propriétés réductrices ont été proposés afin de neutraliser, à la fin du processus de blanchiment, l'eau oxygénée résiduelle et permettre ainsi d'éviter tout ou partie des rinçages habituels. Ainsi, l'emploi de thiourée, d'un thiosulfate, d'un hydrosulfite, ou d'un bisulfite ou d'un autre agent réducteur est fréquemment utilisé pour réduire en fin de blanchiment la quantité résiduelle d'eau oxygénée. De nombreux colorants réactifs peuvent ainsi être appliqués après la neutralisation de l'eau oxygénée sans que se manifeste, après teinture, de différence notable quant à l'intensité ou coloris réalisé, par rapport au procédé classique avec rinçages.

Il apparaît cependant que certains colorants réactifs, en particulier ceux comportant le groupe vinyl sulfone, comme groupe réactif, dans leur molécule, présentent une sensibilité très grande à la présence de faibles quantités d'agent réducteur. Toute trace d'un des agents réducteurs précités, par exemple, cause, avec ces colorants, une diminution très importante du rendement tinctorial. Il n'est donc pas possible, avec ces colorants, d'éviter des rinçages très soigneux entre le blanchiment et la teinture.

Il serait donc très utile de disposer d'un procédé permettant de surmonter le problème ci-dessus.

Il a été observé par la Demanderesse que l'ajout d'un halogénite permet d'éviter tout effet néfaste dû à la présence d'un agent réducteur.

L'invention concerne donc un procédé de teinture

de fibres cellulosiques comprenant successivement une étape (a) de blanchiment des fibres cellulosiques à l'aide d'un bain alcalin contenant de l'eau oxygénée ; une étape (b) de neutralisation de l'eau oxygénée résiduelle par un agent réducteur en excès, et une étape (c) de teinture des fibres cellulosiques à l'aide d'un colorant réactif comportant un groupe réactif sensible aux agents réducteurs, caractérisé en ce qu'après l'étape (b) et au plus tard au début de l'étape (c), on élimine l'agent réducteur résiduel par emploi d'une quantité d'un halogénite de métal alcalin ou alcalino-terreux suffisante pour le neutraliser, ce qui permet de n'effectuer aucun rinçage intermédiaire entre les étapes (a) et (c).

Le procédé de l'invention est spécialement utile lorsque le colorant réactif est un colorant à groupe vinyl-sulfone.

Les fibres cellulosiques peuvent être du coton, du lin, de la rayonne, etc... Le procédé de l'invention est particulièrement intéressant lorsque la fibre à traiter est du coton.

L'action de l'halogénite est surprenante car d'autres composés à caractère oxydant, tels que des persels ou le métanitrobenzène sulfonate, essayés dans le même but, n'ont pas fourni de résultats positifs comparables à ceux obtenus avec les halogénites. Egalement, on a constaté, avec surprise, que l'halogénite n'avait pas d'effet nuisible sur le colorant en dépit de ses propriétés oxydantes.

Comme halogénites de métal alcalin ou alcalino-terreux, on peut citer, à titre d'exemple, le bromite de sodium, le bromite de potassium, le bromite de calcium, le bromite de magnésium, le chlorite de sodium, le chlorite de potassium, le chlorite de calcium, et le chlorite de magnésium.

On préfère le chlorite de sodium en raison de son faible coût et de sa disponibilité.

Le traitement à l'halogénite peut être réalisé dans le bain ayant servi au blanchiment après neutralisation de l'eau oxygénée résiduelle, dans un bain d'agent réducteur ayant servi à la neutralisation de l'eau oxygénée résiduelle, ou dans le bain devant servir à la teinture.

La quantité d'halogénite à mettre en oeuvre dépend bien évidemment de la quantité d'agent réducteur résiduelle à neutraliser. L'homme de l'art pourra aisément la déterminer dans chaque cas d'espèce.

Habituellement, toutefois, la quantité résiduelle d'agent réducteur à éliminer est faible et on a trouvé, dans le cas du chlorite de sodium, qu'une quantité de chlorite de sodium comprise entre 0,01 et 1 g/litre de bain, de préférence entre 0,05 et 0,2 g/litre de bain, donnait habituellement satisfaction.

L'halogénite peut être ajouté indifféremment à un bain chaud ou froid.

Les étapes de blanchiment et de teinture s'effectuent dans les conditions usuelles. En ce qui concerne la teinture, il convient de tenir compte des préco-

nisations du fabricant.

A titre purement indicatif et non limitatif, des conditions typiques sont les suivantes :

Pour le blanchiment : traitement de 45-60 minutes dans un bain aqueux à 70-120°C comprenant 3-6 cm³/litre de H₂ O₂ à 35% en poids, 2-4 cm³/litre de NaOH à 30% en poids, 2-4 cm³/litre de silicate de sodium à 40° Baumé, et 1-3 cm³/litre d'un agent mouillant.

Pour la teinture : maintien pendant 30-60 mn dans un bain aqueux à 30-80°C contenant 0,01 à 8% en poids de colorant réactif et 50-100 g/litre de NaCl, puis, après ajout de 10-30 g/litre d'un agent alcalin (CO₃Na₂, NaOH, etc...) au bain, maintien pendant 30-60 mn supplémentaires, et enfin rinçage soigneux à l'eau.

Des exemples de colorants réactifs susceptibles d'être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention sont notamment les suivants : C.I. Reactive Red 21, C.I. Reactive Orange 82, C.I. Reactive Violet 5, C.I. Reactive Blue 27, C.I. Reactive Yellow 37, C.I. Reactive Yellow 180, C.I. Reactive Blue 19, et C.I. Reactive Red 180.

Les exemples non limitatifs ci-après sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

EXEMPLE 1

On réalise le blanchiment de trois lots de fibre de coton en les traitant pendant 1 heure dans un bain aqueux, maintenu à 85°C, contenant :

4 cm³/l d'eau oxygénée à 35% en volume
3 cm³/l d'une solution aqueuse de soude à 30% en poids
2 cm³/l de silicate de sodium
2 cm³/l d'un agent mouillant constitué d'un n-nyl phénol éthoxylé contenant 10 unités d'oxyde d'éthylène.

Après le blanchiment, on traite chacun des lots comme suit :

1er lot (témoin) : on rince abondamment la fibre afin d'éliminer toute trace d'eau oxygénée puis on procède à la teinture ;

2ème lot (comparatif) : on ajoute dans le bain, à la fin du blanchiment, 4g/l de thiosulfate de sodium, et on laisse agir pendant 10 minutes à 85°C. A la fin de ce traitement, on s'assure à l'aide d'un papier indicateur de la neutralisation totale de l'eau oxygénée. On vide alors le bain, puis, sans autre rinçage, on procède à la teinture ;

3ème lot (selon l'invention) : on répète le mode opératoire décrit à propos du 2ème lot, si ce n'est que, après l'ajout du thiosulfate et l'attente de 10 minutes, on introduit dans le bain 0,2 g/l de chlorite de sodium qu'on laisse agir pendant 5 minutes à 85°C. On vide ensuite le bain, puis on procède à l'opération de teinture.

On procède à la teinture de chacun des trois lots

de fibres en le maintenant pendant 45 minutes dans un bain à 80°C contenant 2% en poids d'un colorant réactif référencé dans le Color Index sous l'appellation C.I. Reactive Red 21, et 5% en poids de NaCl destiné à accroître l'épuisement, puis en le maintenant pendant 45 minutes supplémentaires dans ledit bain porté à 85°C après ajout à celui-ci de 2% en poids de carbonate de sodium pour favoriser la fixation du colorant réactif sur la fibre. On termine par une opération de rinçage des lots teints, d'abord à l'eau froide, puis à l'eau chaude.

Après teinture, on observe comparativement les trois lots teints. On note que le 2ème lot présente un coloris moins intense que les 1er et 3ème lots qui sont tous deux similaires.

EXEMPLE 2

On traite trois lots de fibre de coton comme décrit à l'exemple 1, si ce n'est que pour le 3ème lot, après le traitement de 10 mn à 85°C par le thiosulfate de sodium, on vide le bain, puis on procède à la teinture dans un bain de teinture contenant, en outre, 0,1 g/l de chlorite de sodium.

Après teinture, une comparaison des trois lots teints obtenus fait également apparaître que le 2ème lot présente un coloris nettement moins intense que les 1er et 3ème lots qui sont tous deux similaires.

EXEMPLE 3

On blanchit trois lots de fibre de coton comme décrit à l'exemple 1. A la fin du processus de blanchiment, on traite chacun des trois lots de la façon suivante :

1er lot (témoin) : on rince abondamment la fibre, puis on procède à la teinture.

2ème lot (comparatif) : on vide le bain de blanchiment, puis on réalise la neutralisation de l'eau oxygénée. On traite pour ce faire la fibre pendant 10 minutes à 20°C dans un bain aqueux contenant 1 g par litre de métabisulfite de sodium. On vide ensuite le bain, puis on procède, sans autre rinçage, à la teinture de la fibre.

3ème lot (selon l'invention) : on répète le traitement appliqué au 2ème lot si ce n'est qu'on ajoute au bain de teinture 0,2 g par litre de chlorite de sodium.

On réalise la teinture de chacun des lots comme décrit à l'exemple 1. Après teinture, on observe que le 2ème lot présente un coloris très nettement moins intense que les 1er et 3ème lots qui sont tous deux similaires.

EXEMPLE 4

On répète le mode opératoire de l'exemple 3, si ce n'est qu'on réalise la teinture avec les colorants

suivants :

CI REACTIVE ORANGE 82
CI REACTIVE VIOLET 5
CI REACTIVE BLUE 27
CI REACTIVE YELLOW 37

Après teinture, on observe avec les quatre colorants employés des résultats identiques à ceux de l'exemple précédent.

Il va de soi que les modes de réalisation décrits ne sont que des exemples et qu'on pourrait les modifier, notamment par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

Revendications

1. Un procédé de teinture de fibres cellulosiques comprenant successivement une étape (a) de blanchiment des fibres cellulosiques à l'aide d'un bain alcalin contenant de l'eau oxygénée ; une étape (b) de neutralisation de l'eau oxygénée résiduelle par un agent réducteur en excès, et une étape (c) de teinture des fibres cellulosiques à l'aide d'un colorant réactif comportant un groupe réactif sensible aux agents réducteurs, caractérisé en ce qu'après l'étape (b) et au plus tard au début de l'étape (c), on élimine l'agent réducteur résiduel par emploi d'une quantité d'un halogénite de métal alcalin ou alcalino-terreux suffisante pour le neutraliser, ce qui permet de n'effectuer aucun rinçage intermédiaire entre les étapes (a) et (c). 20
2. Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'halogénite est un bromite ou chlorite de métal alcalin ou alcalino-terreux. 35
3. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'halogénite est choisi parmi le bromite de sodium, le bromite de potassium, le bromite de calcium, le bromite de magnésium, le chlorite de sodium, le chlorite de potassium, le chlorite de calcium, et le chlorite de magnésium. 40
4. Un procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'halogénite est le chlorite de sodium. 45
5. Un procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le chlorite de sodium est utilisé en une quantité allant de 0,01 à 1 g/litre de bain. 50
6. Un procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite quantité est comprise entre 0,05 et 0,2 g/litre. 55
7. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'halogénite est ajouté au bain ayant servi au blanchiment après

neutralisation de l'eau oxygénée résiduelle.

8. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'halogénite est ajouté à un bain d'agent réducteur ayant servi à neutraliser l'eau oxygénée résiduelle.
9. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'halogénite est ajouté au bain devant servir à la teinture.
10. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le colorant réactif comporte le groupe vinyl-sulfone dans sa molécule.
11. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les fibres cellulosiques sont des fibres de coton.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 1921

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)
Y	EP-A-0 386 583 (BASF) * le document en entier * ---	1-11	D06P3/66 D06P1/673 D06P5/00
Y	DATABASE WPIL Week 9017, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-127450 & JP-A-2 074 666 (SANTO IRON WORKS KK) 14 Mars 1990 * abrégé * -----	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D06P
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08 SEPTEMBRE 1993	Examinateur DELZANT J-F.
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 1500 03.92 (P0402)