



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94402088.2**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C08L 33/02, C08L 1/28,
D06P 1/52**

㉔ Date de dépôt : **20.09.94**

③① Priorité : **29.09.93 FR 9311590**

④③ Date de publication de la demande :
29.03.95 Bulletin 95/13

⑧④ Etats contractants désignés :
DE GB IT NL

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

⑦② Inventeur : **Mallo, Paul
15, avenue Victor Hugo
F-78400 Chatou (FR)
Inventeur : Fietier, Isabelle
5, avenue du 25 Août 1944
F-94600 Choisy le Roi (FR)
Inventeur : Karsunky, Ulrich
Holunderweg 1
D-65597 Hunfelden (DE)**

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

⑤④ **Dispersions eau dans huile épaississantes, leur procédé de préparation et leur application en impression textile.**

⑤⑦ Dispersions eau dans huile, stables, auto-réversibles, miscibles à l'eau, constituées par une phase huile, une phase aqueuse et au moins deux agents émulsifiants dont au moins un est de type eau dans huile, et au moins un est du type huile dans eau, qui contiennent de 20 à 50 % en poids d'un mélange constitué par un polymère anionique, hydrosoluble, appartenant au groupe des carboxyméthylcelluloses (C), et par un polymère anionique synthétique, réticulé, insoluble dans l'eau mais gonflable à l'eau (P), à base d'acide acrylique (AA), partiellement salifié avec un métal alcalin (M), éventuellement copolymérisé avec de l'acrylamido-2 méthyl-2 propanesulfonate de métal alcalin M (AMPSM), réticulé avec un acide carboxylique diéthylénique et dans lequel le rapport molaire des fonctions acides salifiées sur l'ensemble des fonctions acides libres ou salifiées est compris entre environ 0,6 et environ 0,9, le rapport pondéral C/P+C étant compris entre 0,01 et 0,4, procédé de préparation et utilisation pour l'obtention d'une pâte d'impression.

La présente demande concerne des dispersions eau dans huile épaississantes, leur procédé de préparation et leur application en impression textile.

Dans l'industrie textile, les tissus imprimés connaissent actuellement un développement important. Ils sont généralement obtenus par des techniques d'impression utilisant notamment des pâtes d'impression contenant soit des pigments, soit des colorants réactifs et présentant des propriétés rhéologiques bien définies en fonction de l'article souhaité et du type de colorant utilisé. Ces propriétés rhéologiques sont obtenues par l'emploi d'agents épaississants. Si dans l'impression pigmentaire, il est connu depuis quelques années d'utiliser des épaississants polymériques synthétiques à base d'acide acrylique (demandes de brevet européen N° 161 038, 169 674, 186 361, 197 635, 325 065 et 343 840) l'impression par colorant réactif plus délicate à mettre en oeuvre, réalisée dans des milieux très alcalins en présence d'une forte concentration en électrolyte, exige l'emploi d'épaississants particuliers issus de produits naturels tels que l'alginate de sodium ou des gommes de guar avec tous les inconvénients inhérents à ce type de produits naturels : fluctuation des cours, difficultés d'approvisionnement, variations des qualités.

Afin d'obvier à ces inconvénients, la demanderesse a découvert des compositions épaississantes, utilisables dans l'impression des textiles avec des solvants réactifs, stables, miscibles à l'eau et conduisant à des impressions de bonne qualité avec un bon rendu coloristique, un toucher agréable et un unisson très satisfaisant.

Les compositions selon l'invention sont des dispersions eau dans huile, stables, autoréversibles, miscibles à l'eau, constituées par une phase huile, une phase aqueuse et au moins deux agents émulsifiants dont au moins un est de type eau dans huile, et au moins un est du type huile dans eau, caractérisées par le fait qu'elles contiennent de 20 à 50 % en poids d'un mélange constitué par un polymère anionique, hydrosoluble, appartenant au groupe des carboxyméthylcelluloses, désigné C, et par un polymère anionique synthétique, réticulé, insoluble dans l'eau mais gonflable à l'eau, désigné P, à base d'acide acrylique, désigné AA, partiellement salifié avec un métal alcalin, désigné M, éventuellement copolymérisé avec de l'acrylamido-2 méthyl-2 propanesulfonate de métal alcalin M, désigné AMPSM, réticulé avec un acide carboxylique diéthylénique et dans lequel le rapport molaire des fonctions acides salifiées sur l'ensemble des fonctions acides libres ou salifiées est compris entre environ 0,6 et environ 0,9, le rapport pondéral C/P+C étant compris entre 0,01 et 0,4.

L'expression "métal alcalin M" désigne le sodium ou le potassium. Par la suite, l'acide acrylique est désigné AA, son sel de métal alcalin AAM, son sel de sodium AANA, et son sel de potassium AAK, l'acide acrylamido-2 méthyl-2 propanesulfonique est désigné AMPS, son sel de métal alcalin AMPSM, son sel de sodium AMPSNa et son sel de potassium AMPK.

L'expression "acide carboxylique diéthylénique" désigne un monomère de réticulation, désigné R, polymérisable avec l'acide acrylique et possédant une fonction carboxyle et deux fonctions éthyléniques tel que l'acide bisacrylamidoacétique, désigné ABAA, l'acide diallyloxyacétique, désigné DALLA.

Par "agent émulsifiant du type eau dans huile", on désigne des agents émulsifiants possédant une valeur HLB (hydrophile-lipophile balance, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3^{ème} édition, volume 8, page 910) suffisamment faible pour fournir des émulsions eau dans huile tels que les esters de sorbitan comme les sesquioléates de sorbitan, le monooléate de sorbitan.

Par "agent émulsifiant du type huile dans eau", on désigne des agents émulsifiants possédant une valeur HLB suffisamment élevée pour fournir des émulsions huile dans eau tels que les nonylphénols éthoxylés, les esters de sorbitan éthoxylés comme l'hexaoléate de sorbitan éthoxylé avec 50 moles d'oxyde d'éthylène.

Par "polymère réticulé", on désigne un polymère non linéaire se présentant à l'état d'un réseau à trois dimensions insoluble dans l'eau mais gonflable à l'eau.

L'expression "groupe des carboxyméthylcellulose" désigne les produits issus de la réaction de Williamson avec le chloroacétate de sodium sur une alcali-cellulose (cf Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^{ème} édition, volume A5, pages 477-488) tels que les produits commercialisés par la demanderesse sous la désignation de TYLOSE® C. Ces produits présentent une plage de viscosité de 100 à 4000 mPa.s. déterminée avec un viscomètre à chute de bille, HÖPLER, à une température de 20°C, en solution à 2 % en poids dans l'eau. Ainsi la TYLOSE® C 1 000 désigne une carboxyméthylcellulose sodique présentant dans les conditions définies ci-dessus une viscosité moyenne de 1000 mPa.s.. Préférentiellement, on utilise une carboxyméthylcellulose à l'état de poudre fine.

L'invention a plus particulièrement pour objet les compositions telles que définies ci-dessus caractérisées par le fait qu'elles contiennent de 20 à 50 % en poids d'un mélange de polymères anioniques constitués par 10 à 50 % en poids d'une carboxyméthylcellulose, C, et par 90 à 50 % en poids d'un polymère réticulé, P, AA-AAM-AMPSM contenant en proportions molaires de 0 à 30 % d'AMPSM et de 100 à 70 % d'un mélange AA et AAM contenant en proportions molaires de 20 à 40 % d'AA et de 80 à 60 % d'AAM, réticulé avec de 0,01 à 0,06 % en proportions molaires par rapport aux monomères mis en oeuvre, d'un acide carboxylique diéthylénique choisi dans le groupe constitué par l'ABAA et le DALLA.

Parmi ces dernières compositions, l'invention a notamment pour objet les compositions telles que définies ci-dessus dans lesquelles le polymère P est réticulé par l'ABAA.

Parmi ces dernières compositions, on peut citer plus particulièrement les compositions telles que définies ci-dessus dans lesquelles le polymère P est choisi parmi les polymères réticulés suivants :

- 5 - AA-AAM-AMPSM, contenant en proportions molaires de 10 à 30 % d'AMPSM et de 90 à 70 % d'acide acrylique dont 60 à 80 % sont sous la forme d'un acrylate de métal alcalin.
- AA-AAM, contenant en proportions molaires de 30 à 40 % en poids d'AA et de 70 à 60 % d'AAM.

Préférentiellement, les compositions de l'invention contiennent de 10 à 20 % en poids d'une carboxyméthylcellulose sodique et de 20 à 30 % en poids d'un polymère P, tel que défini précédemment.

- 10 Les compositions selon l'invention contiennent généralement de 2 à 10 % en poids d'un mélange d'agents émulsifiants, et avantageusement de 3 à 8 % en poids par rapport au poids total de la composition, dont 40 à 60 % sont constitués par un plusieurs agents émulsifiants du type eau dans huile et 60 à 40 % sont constitués par un plusieurs agents émulsifiants du type huile dans eau.

- 15 La phase huile des compositions représente de 15 à 35 % en poids, et avantageusement de 20 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition. Cette phase huile est constitué par une huile minérale commerciale contenant des hydrocarbures saturés du type paraffinique, isoparaffinique, naphténique ou cycloparaffinique, présentant une densité à 15°C d'environ 0,7 à environ 0,9 et un point d'ébullition supérieur à 180°C, telle que les huiles blanches commercialisées par la Société SHELL ou l'ISOPAR®, commercialisée par la Société EXXON.

- 20 Les compositions selon l'invention contiennent de 25 à 60 % d'eau dans laquelle le mélange de polymère P est partiellement soluble. Les compositions selon l'invention peuvent contenir également divers additifs tels que des agents chélatants, des agents de transfert. Avantageusement, les compositions selon l'invention contiennent de 0,01 à 0,10 % en poids d'un agent chélatant, et avantageusement de 0,02 à 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition de diéthylènetriaminepentaacétate de sodium, désigné DTPANa.

- 25 L'invention a également pour objet un procédé de préparation des compositions définies ci-dessus.

- 30 Selon l'invention, les compositions définies ci-dessus peuvent être préparées par un procédé caractérisé en ce que l'on effectue une réaction de polymérisation radicalaire en émulsion eau dans huile, à partir d'une solution aqueuse contenant les monomères constitutifs du polymère P, et éventuellement un agent chélatant, qui est émulsionnée dans une phase huile en présence d'un ou plusieurs agents émulsifiants du type eau dans huile, la réaction de polymérisation étant amorcée par l'introduction dans l'émulsion de départ d'un produit générant des radicaux libres tel que les dérivés azoïques comme l'azobisisobutyronitrile, désigné AIBN, ou d'un couple Redox comme le couple hydroperoxyde de cumène - disulfite de sodium, puis, lorsque la réaction de polymérisation est terminée, que l'on introduit dans la dispersion obtenue, à une température inférieure à 30°C, un ou plusieurs agents émulsifiants du type huile dans eau et la quantité désirée de polymère anionique C.

- 35 De manière classique, la réaction de polymérisation est effectuée sous agitation, en atmosphère inerte, à partir d'un milieu réactionnel parfaitement désoxygéné.

Dans des conditions préférentielles de mise en oeuvre de l'invention, le procédé ci-dessus décrit est réalisé de la manière suivante :

- 40 - la polymérisation est amorcée par un couple Redox, à une température inférieure ou égale à 10°C, puis elle est conduite de manière quasi adiabatique jusqu'à une température supérieure ou égale à 60°C,
- le couple Redox utilisé est le couple hydroperoxyde de cumène - disulfite de sodium, à la dose de 10 à 100 ppm molaire par rapport aux monomères d'hydroperoxyde de cumène et de 20 à 100 ppm molaire par rapport aux monomères de disulfite de sodium.

- 45 Les compositions selon l'invention présentent d'intéressantes propriétés rhéologiques qui sont mises en évidence en déterminant, avec un rhéomètre du type BOHLIN VOR, le module complexe, G^* , le module de conservation (storage modulus) G' , l'angle de perte (loss angle), δ , de milieux aqueux les contenant.

- 50 Ces intéressantes propriétés justifient leur application dans l'industrie textile pour la préparation de pâtes d'impression contenant des colorants réactifs. Dans les tableaux suivants on mentionne les diverses caractéristiques rhéologiques ainsi que les propriétés des tissus imprimés avec des pâtes d'impression obtenues à partir des compositions selon l'invention. Ces pâtes d'impression sont obtenues en mélangeant 40 g de rouge RB 25 REMAZOL® commercialisé par la demanderesse, 10 g d'hydrogènocarbonate de sodium, 50 g d'urée, la quantité nécessaire d'une dispersion selon l'invention pour apporter 10,6 g de mélange de polymères anioniques et la quantité nécessaire d'eau pour obtenir 500 g de pâte d'impression (la pâte d'impression contient en conséquence 2,12 % en poids de mélange de polymères anioniques). La pâte d'impression de référence
- 55 est préparée en mélangeant 40 g de rouge RB 25 REMAZOL®, 10 g d'hydrogène-carbonate de sodium, 50 g d'urée, 15 g d'alginate de sodium et la quantité nécessaire d'eau pour obtenir 500 g de pâte d'impression.

Avec des pâtes d'impression, on imprime des tissus 100 % coton, puis on détermine visuellement sur les tissus imprimés, le toucher, désigné To, l'unisson, désigné Un, et le rendement coloristique, désigné Re. On

détermine également les caractéristiques rhéologiques de ces pâtes avec un rhéomètre BOHLIN VOR à la température ambiante, sur une prise d'essai de 7,5 g, avec un cylindre coaxial C 25HS, dans les conditions suivantes :

- (i) Flow oscillation (précisaillement à $1\ 000\ s^{-1}$ pendant 5 minutes, suivi d'une analyse dynamique pendant 0,5 s à 20 Hz) conditionnement de la pâte suivie d'une reprise de structure instantanée,
 - (ii) oscillation (analyse dynamique à 1Hz pendant 1 000 s), reprise de structure jusqu'à l'équilibre,
 - (iii) strain sweep test (analyse dynamique à 1Hz par balayage en déformation), détermination du domaine linéaire de viscoélasticité.
- Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1

On prépare une solution aqueuse contenant :

- 146 g (2,026 moles) d'acide acrylique,
- 74,2 g (0,358 mole) d'acide acrylamido-2 méthyl-2 propanesulfonique,
- 286,9 g d'une solution aqueuse contenant 96,6 g (1,776 mole) d'hydroxyde de potassium,
- 0,9 g d'une solution aqueuse contenant 0,36 g (0,751 mmole) de diéthylènetriaminepentaacétate de sodium,
- 0,142 g (0,715 mmole) d'acide bisacrylamidoacétique et
- 191,8 g d'eau.

Cette solution aqueuse est homogénéisée dans une phase huile contenant 250 g d'huile SHELL S 8515 et 25 g de sesquioléate de sorbitane pendant 20 minutes avec un mixer SILVERSON de manière à obtenir une émulsion eau dans huile présentant une viscosité Brookfield de 3 500 mPa.s. déterminée à 10°C (axe 2, vitesse 20 tr/mn, modèle LVT).

L'émulsion ainsi obtenue est transférée dans un polymériseur, puis elle est désaérée par un barbotage d'azote et sa température est ajustée à environ 8°C. La polymérisation est amorcée sous agitation par l'introduction en 2 minutes de 0,009 g (0,0473 mmole) d'hydroperoxyde de cumène à 80 % (soit 20 ppm molaire par rapport aux monomères) dissous dans 8 g d'huile S 8515, puis après 4 minutes, par l'introduction en 40 minutes de 0,0136 g (0,0715 mmole) de disulfite de sodium dissous dans 20 g d'eau, soit 30 ppm molaire par rapport aux monomères. La polymérisation démarre à la température du milieu réactionnel s'élève jusqu'à 55°C, température que l'on maintient ensuite pendant 1 heure.

Le milieu réactionnel est ensuite refroidi progressivement. A 30°C, on introduit 20 g de nonylphénol éthoxylé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène (à ce stade, la dispersion obtenue est désignée D₂₁), puis à 20°C, on introduit 117,6 g de carboxyméthylcellulose (TYLOSE® C 1 000 - HOECHST). On obtient ainsi 1 140,6 g d'une dispersion stable, autoréversible, miscible à l'eau, eau dans huile contenant pondéralement 37,9 % d'eau, 22,6 % d'huile, 3,95 % de tensioactifs et 35,6 % d'un mélange de polymères anioniques contenant pondéralement 29 % de carboxyméthylcellulose et 71 % d'un copolymère AA-AAK-AMPSK, 25,5 - 59,5 - 15 en proportions molaires, réticulé avec 300 ppm molaire d'ABAA. Cette dispersion est désignée D₁ et ses caractéristiques rhéologiques et applicatives sont mentionnées dans les tableaux suivants.

EXEMPLE 2

On prépare une solution aqueuse contenant 220 g (3,053 mole) d'acide acrylique, 0,9 g d'une solution aqueuse contenant 0,36 g (0,715 mmole) de diéthylènetriaminepentaacétate de sodium, 0,109 g (0,55 mmole) d'acide bisacrylamidoacétique, 85,5 g (2,137 mole) d'hydroxyde de sodium et 393,5 g d'eau.

Cette solution aqueuse est homogénéisée dans une phase huile contenant 250 g d'huile SHELL S 8515 et 25 g de sesquioléate de sorbitane comme dans l'exemple 1, puis l'émulsion obtenue est polymérisée comme dans l'exemple 1, en utilisant d'une part 0,0348 g (0,183 mmole) d'hydroperoxyde de cumène à 80 % dissous dans 8 g d'huile S 8515, soit 60 ppm molaire par rapport aux monomères et 0,029 g (0,153 mmole) de disulfite de sodium dissous dans 20 g d'eau, soit 50 ppm molaire par rapport aux monomères. En fin de réaction de polymérisation, dans le milieu réactionnel refroidi à 30°C, on introduit sous agitation 20 g de nonylphénol éthoxylé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène. On obtient ainsi une dispersion désignée D₂₂, dans laquelle on introduit à la température ambiante, sous agitation comme dans l'exemple 1, 117,6 g de carboxyméthylcellulose (TYLOSE® C 1 000 - HOECHST). On obtient ainsi 1 140,6 g d'une dispersion stable, autoréversible, miscible à l'eau, eau dans huile contenant pondéralement 22,62 % d'huile, 3,94 % de tensioactifs, 39,7 % d'eau et 33,73 % d'un mélange de polymères anioniques contenant pondéralement 30,57 % de carboxyméthylcellulose et 69,43 % d'un copolymère AA-AANA, 30 - 70 en proportions molaires, réticulé avec 180 ppm molaire d'ABAA. Cette dispersion est désignée D₂ et ses caractéristiques rhéologiques et applicatives sont mention-

nées dans les tableaux suivants. Dans un autre essai, on remplace la TYLOSE® C 1 000 par de la TYLOSE® C 300, on obtient la dispersion désignée D₃₂.

EXEMPLE 3

5

On prépare une solution aqueuse contenant 165,25 g (2,2932 moles) d'acide acrylique, 52,79 g (0,2547 mole) d'acide acrylamido-2 méthyl-2 propanesulfonique, 104,25 (1,858 mole) d'hydroxyde de potassium, 0,9 g d'une solution aqueuse contenant 0,36 g (0,751 mmole) de diéthylènetriaminepentaacétate de sodium, 0,151 g (0,7619 mmole) d'acide bisacrylamidoacétique et 386,7 g d'eau. Cette phase aqueuse d'un poids total de 710 g est homogénéisée dans une phase huile constituée par 240 g d'huile ISOPAR® M (d = 0,79, Eb = 206-250°C) et 24 g de sesquioléate de sorbitan comme dans l'exemple 1, puis l'émulsion obtenue est polymérisée comme dans l'exemple 1, en utilisant d'une part, 0,01 g (0,0525 mmole) d'hydroperoxyde de cumène à 80 % dissous dans 8 g d'huile ISOPAR® M, soit 20 ppm molaires par rapport aux monomères, et 0,0145 g (0,0763 mmole) de disulfite de sodium dissous dans 20 g d'eau, soit 30 ppm molaire par rapport aux monomères. En fin de réaction de polymérisation, dans le milieu réactionnel refroidi à 30°C, on introduit sous agitation 20 g de nonylphénol éthoxylé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène. On obtient ainsi une dispersion désignée D₂₃, dans laquelle on introduit à la température ambiante, sous agitation, 117,5 g de TYLOSE® C 1 000. On obtient ainsi 1 139,5 g d'une dispersion stable, autoréversible, miscible à l'eau, eau dans huile, contenant pondéralement 21,76 % d'huile, 3,86 % de tensioactifs, 38,72 % d'eau et 35,66 % d'un mélange de polymères anioniques contenant pondéralement 28,9 % de carboxyméthylcellulose et 71,1 % d'un polymère AA-AAK-AMPSK, 27 - 63 - 10 en proportions molaires, réticulé avec 300 ppm molaire par rapport aux monomères d'ABAA. Cette dispersion est désignée D₃ et ses caractéristiques rhéologiques et applicatives sont mentionnées dans les tableaux suivants. Dans un autre essai, on remplace la TYLOSE® C 1 000 par de la TYLOSE® C 300, on obtient ainsi une dispersion désignée D₃₃.

25

EXEMPLE 4

On reproduit l'exemple 2, au départ d'une solution aqueuse contenant 220 g (3,053 mole) d'acide acrylique, 0,9 g d'une solution aqueuse contenant 0,36 g (0,715 mole) de diéthylènetriaminepentaacétate de sodium, 0,109 g (0,550 mmole) d'acide bisacrylamidoacétique, 73,27 g (1,832 mole) d'hydroxyde de sodium et 405,7 g d'eau. On obtient ainsi 1 140,6 g d'une dispersion stable, autoréversible, miscible à l'eau, eau dans huile, contenant pondéralement 22,62 % d'huile, 3,94 % de tensioactifs, 40,31 % d'eau et 33,13 % d'un mélange de polymères anioniques contenant pondéralement 31,12 % de carboxyméthylcellulose et 68,88 % d'un copolymère AA-AANA, 40 - 60 en proportions molaires, réticulé avec 240 ppm molaire par rapport aux monomères d'ABAA. Cette dispersion est désignée D₄; la dispersion intermédiaire obtenue avant l'introduction de la carboxyméthylcellulose est désignée D₂₄. Les caractéristiques rhéologiques et applicatives de ces dispersions sont mentionnées dans les tableaux suivants.

35

EXEMPLE 5

40

On reproduit l'exemple 1, en utilisant d'une part 0,012 g (0,565 mmole) d'ABAA (240 ppm molaire par rapport aux monomères), et d'autre part une phase aqueuse contenant au total 424 g d'eau au lieu de 432 g. On obtient ainsi, après addition de 116,7 g de TYLOSE® C 1 000, 1 131,7 g d'une dispersion désignée D₅, contenant pondéralement 4 % de tensioactifs, 22,8 % d'huile, 37,5 % d'eau et 35,8 % d'un mélange de polymères anioniques contenant pondéralement 28,8 % de carboxyméthylcellulose et 71,2 % d'un copolymère AA-AAK-AMPSK, 25,5 - 59,5 - 15 en proportions molaires, réticulé avec 240 ppm molaire d'ABAA. La dispersion intermédiaire avant l'introduction de la carboxyméthylcellulose est désignée D₂₅. Dans un autre essai, on utilise 165,4 g de TYLOSE® C 1 000 au lieu de 116,7 g. On obtient ainsi 1 189,4 g d'une dispersion, désignée D₄₅. Les caractéristiques rhéologiques et applicatives de ces dispersions sont mentionnées dans les tableaux suivants.

50

EXEMPLE 6

On reproduit l'exemple 2, en utilisant d'une part, 0,145 g (0,7316 mmoles) d'ABAA (240 ppm molaire par rapport aux monomères) et d'autre part une phase huile contenant 225 g d'huile S 8515 et 22,5 g de sesquioléate de sorbitan. On obtient ainsi après addition de 114,5 g de TYLOSE® C 1 000, 1 110 g d'une dispersion désignée D₆, la dispersion intermédiaire avant l'introduction de la carboxyméthylcellulose est désignée D₂₆. Dans un autre essai, on introduit dans la dispersion D₂₆, 229 g de TYLOSE® C 1 000 et l'on obtient 1 224,5

55

g d'une dispersion désignée D₄₆. Les caractéristiques rhéologiques et applicatives de ces dispersions sont mentionnées dans les tableaux suivants.

Dans les tableaux I à III, les abréviations utilisées ont les significations suivantes :

- Ex : exemple.
 - ABAA % ppm : indique le nombre de moles d'ABAA pour 106 moles de monomères.
 - C : polymère anionique, du type des carboxyméthylcelluloses sodiques, C 1000 indique la TYLOSE® C 1 000 et C 300 indique la TYLOSE® C 300, commercialisées par la demanderesse ; leur pourcentage en poids est calculé par rapport au poids total de la composition selon l'invention.
 - Les pourcentages pondéraux des polymères présents dans la composition de l'invention sont exprimés en sec. Ainsi, 35,6 indiqué pour la dispersion D₁, du tableau I, signifie que la composition contient 35,6 % d'un mélange de polymères anioniques, dont 10,31 % par rapport au poids total de la composition de la TYLOSE® C 1 000, et en conséquence 35,6 - 10,3 = 25,3 % d'un polymère AA-AAK-AMPSK, 25,5 - 59,5 - 15.
 - T.A : tensioactifs présents dans la composition.
 - Ref : indique une pâte d'impression préparée avec de l'alginate de sodium comme indiqué dans la présente description.
 - Les caractéristiques des impressions sont notées de 0 à 5, de mauvaise à excellente, la note 3 est la qualité obtenue avec une pâte conventionnelle préparée avec de l'alginate de sodium.
 - G* : module complexe, il est exprimé en Pascal.
 - δ : angle de perte, il est exprimé en degré et il est calculé par la relation : $\tan \delta = G''/G'$ où G' représente le module de conservation (storage modulus) et G'' le module de perte (loss modulus).
 - Les dispersions D₂₁, D₂₂, D₂₃, D₂₄, D₂₅ et D₂₆ sont des dispersions utilisées pour préparer les compositions de l'invention ; leurs caractéristiques sont indiquées à titre de comparaison.
- L'analyse du tableau III permet de constater que les pâtes d'impression réalisées avec les compositions de l'invention présentent des propriétés applicatives supérieures ou égales à celles obtenues par l'emploi de pâtes d'impression préparées soit de manière conventionnelle avec de l'alginate de sodium, soit uniquement avec des polymères synthétiques à base d'acide acrylique.

TABEAU I

N°		Composition molaire de P				C		Composition pondérale de la dispersion			
		Nature	% molaires	ABAA % ppm	Nature	% en poids		Huile	Eau	T.A	Polymère
Ex 1	D ₂₁	AA-AAK-AMPSK	25,5 - 59,5 - 15	300	0	0		25,2	42,2	4,4	28,1
	D ₁	AA-AAK-AMPSK	25,5 - 59,5 - 15	300	C 1000	10,31		22,6	37,9	3,9	35,6
Ex 3	D ₂₃	AA-AAK-AMPSK	27 - 63 - 10	300	0	0		24,3	43,1	4,3	28,3
	D ₃	AA-AAK-AMPSK	27 - 63 - 10	300	C 1000	10,31		21,8	38,7	3,9	35,7
	D ₃₃	AA-AAK-AMPSK	27 - 63 - 10	300	C 300	10,31		21,8	38,7	3,9	35,7
Ex 5	D ₂₅	AA-AAK-AMPSK	25,5 - 59,5 - 15	240	0	0		25,4	41,8	4,4	28,4
	D ₅	AA-AAK-AMPSK	25,5 - 59,5 - 15	240	C 1000	10,31		22,8	37,4	4,0	35,8
	D ₄₅	AA-AAK-AMPSK	25,5 - 59,5 - 15	240	C 1000	14,02		21,9	35,9	3,8	38,4

TABLEAU II

N°		Composition molaire de P				C		Composition pondérale de la dispersion			
Exemple	D	Nature	% molaires	ABAA % ppm	Nature	% en poids	Huile	Eau	T.A	Polymère	
Ex 2	D ₂₂	AA-AANA	30 - 70	180	0	0	25,2	44,3	4,4	26,1	
	D ₂	AA-AANA	30 - 70	180	C 1000	10,31	22,6	39,7	3,9	33,7	
	D ₃₂	AA-AANA	30 - 70	180	C 300	10,31	22,6	39,7	3,9	33,7	
Ex 4	D ₂₄	AA-AANA	40 - 60	180	0	0	25,2	44,9	4,4	25,4	
	D ₄	AA-AANA	40 - 60	180	C 1000	10,31	22,6	40,3	3,9	33,1	
Ex 6	D ₂₆	AA-AANA	30 - 70	240	0	0	23,4	45,5	4,3	26,8	
	D ₆	AA-AANA	30 - 70	240	C 1000	10,31	21	40,8	3,8	34,4	
	D ₄₆	AA-AANA	30 - 70	240	C 1000	18,7	19	37	3,5	40,5	

TABLEAU III

N°	Rhéologie		Caractéristiques des impressions		
	G*(Pa)	δ (°)	To	Re	Un
Ref	7	85	3	3	3
D ₂₁	56	10	3	3	3
D ₁	12	37	3	4	3
D ₂₂	16	28	3	3	3
D ₂	7	44	3	5	3
D ₃₂	6	50			
D ₂₃					
D ₃	8	37	3	4	3
D ₃₃	16	29	3	4	3
D ₂₄	6	73	3	3	3
D ₄	4	70	3	5	3
D ₂₅	86	12			
D ₅	12	38	3	4	3
D ₄₅	13	40	3	4	3
D ₂₆	10	42	3	3	3
D ₆	7	52	3	4	3
D ₄₆	5	56	3	5	3

Revendications

1. Dispersions eau dans huile, stables, auto-réversibles, miscibles à l'eau, constituées par une phase huile, une phase aqueuse et au moins deux agents émulsifiants dont au moins un est de type eau dans huile, et au moins un est du type huile dans eau, caractérisées par le fait qu'elles contiennent de 20 à 50 % en poids d'un mélange constitué par un polymère anionique, hydrosoluble, appartenant au groupe des carboxyméthylcelluloses, désigné C, et par un polymère anionique synthétique, réticulé, insoluble dans l'eau mais gonflable à l'eau, désigné P, à base d'acide acrylique, désigné AA, partiellement salifié avec un métal alcalin, désigné M, éventuellement copolymérisé avec de l'acrylamido-2 méthyl-2 propanesulfonate de métal alcalin M, désigné AMPSM, réticulé avec un acide carboxylique diéthylénique et dans lequel le rapport molaire des fonctions acides salifiées sur l'ensemble des fonctions acides libres ou salifiées est compris entre environ 0,6 et environ 0,9, le rapport pondéral C/P+C étant compris entre 0,01 et 0,4.
2. Dispersions selon la revendication 1, caractérisées par le fait qu'elles contiennent de 20 à 50 % en poids d'un mélange de polymères anioniques constitué par 10 à 50 % en poids d'une carboxyméthylcellulose, C, et par 90 à 50 % en poids d'un polymère réticulé, P, AA-AAM-AMPSM contenant en proportions molaires de 0 à 30 % d'AMPSM et de 100 à 70 % d'un mélange AA et AAM contenant en proportions molaires de 20 à 40 % d'AA et de 80 à 60 % d'AAM, réticulé avec de 0,01 à 0,06 % en proportions molaires par rapport aux monomères mis en oeuvre, d'un acide carboxylique diéthylénique choisi dans le groupe constitué par l'acide bisacrylamidoacétique et l'acide diallyloxyacétique.
3. Dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisées par le fait que le polymère P est réticulé par de l'acide bisacrylamidoacétique.

4. Dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées par le fait que le polymère P est un polymère réticulé, AA-AAM-AMPSM, contenant en proportions molaires de 10 à 30 % d'AMPSM et de 90 à 70 % d'acide acrylique dont 60 à 80 % sont sous la forme d'un acrylate de métal alcalin.
- 5 5. Dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées par le fait que le polymère P est un polymère réticulé, AA-AAM, contenant en proportions molaires de 30 à 40 % d'AA et de 70 à 60 % d'AAM.
6. Dispersions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées par le fait qu'elles contiennent pondéralement de 10 à 20 % d'une carboxyméthylcellulose sodique et de 20 à 30 % d'un polymère P.
- 10 7. Procédé d'obtention d'une dispersion selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on effectue une réaction de polymérisation radicalaire en émulsion eau dans huile, à partir d'une solution aqueuse contenant les monomères constitutifs du polymère P, et éventuellement un agent chélatant, qui est émulsionnée dans une phase huile en présence d'un ou plusieurs agents émulsifiants du type eau dans huile, la réaction de polymérisation étant amorcée par l'introduction dans l'émulsion de départ d'un produit générant des radicaux libres ou un couple Redox, puis, lorsque la réaction de polymérisation est terminée, que l'on introduit dans la dispersion obtenue, à une température inférieure à 30°C, un ou plusieurs agents émulsifiants du type huile dans eau et la quantité désirée de polymère anionique C.
- 15 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que la polymérisation est amorcée par un couple Redox, à une température inférieure ou égale à 10°C, puis elle est conduite de manière quasi adiabatique jusqu'à une température supérieure ou égale à 60°C.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé par le fait que la réaction de polymérisation est amorcée par un couple Redox hydroperoxyde de cumène - disulfite de sodium, à la dose de 10 à 100 ppm molaires par rapport aux monomères d'hydroperoxyde de cumène et de 20 à 100 ppm molaire par rapport aux monomères de disulfite de sodium.
- 25 10. Utilisation, dans l'industrie textile, d'une dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour l'obtention d'une pâte d'impression contenant un ou plusieurs colorants réactifs.
- 30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 2088

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.6)
Y	RESEARCH DISCLOSURE, vol.307, no.26, Novembre 1989, HAVANT GB page 789 CIBA-GEIGY AG 'Verdickungsmittel für Druckpasten zum Bedrucken von farbstoffaffinen Materialien' * le document en entier *	1-10	C08L33/02 C08L1/28 D06P1/52
D,Y	EP-A-0 186 361 (SCOTT BADER COMPANY LIMITED) * revendications *	1-10	
A	US-A-4 585 815 (YOSHIAKI ONO ET LA.) * colonne 5, ligne 1 - colonne 6, ligne 33; revendications; exemples Sample-3; tableau 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08L D06P
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 2 Novembre 1994	Examineur DE LOS ARCOS, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)