

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 645 429 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
02.12.1998 Bulletin 1998/49

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

(21) Numéro de dépôt: **94402088.2**

(22) Date de dépôt: **20.09.1994**

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

Wasser-in-Öl Verdickungsdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Bedrucken von Textilien

Water-in-oil thickening dispersions, process for their preparation and their use in textile printing

(84) Etats contractants désignés:
DE GB IT NL

(30) Priorité: **29.09.1993 FR 9311590**

(43) Date de publication de la demande:
29.03.1995 Bulletin 1995/13

(73) Titulaire: **SOCIETE FRANCAISE HOECHST
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Mallo, Paul**
F-78400 Chatou (FR)
- **Fietier, Isabelle**
F-94600 Choisy le Roi (FR)

- **Karsunky, Ulrich**
D-65597 Hunfelden (DE)

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

(56) Documents cités:
EP-A- 0 186 361 **US-A- 4 585 815**

- **RESEARCH DISCLOSURE, vol.307, no.26,**
Novembre 1989, HAVANT GB page 789
CIBA-GEIGY AG 'Verdickungsmittel für
Druckpasten zum Bedrucken von
farbstoffaffinen Materialien'

EP 0 645 429 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

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.

Research Disclosure vol. 307 N° 26, Novembre 1989 décrit page 789, un mélange d'un homopolymère et/ou d'un copolymère d'acide acrylique ou d'acrylamide plus un éther ou un ester de la cellulose de masse moléculaire comprise entre 1.10^4 et 1.10^6 , dénué de propriétés thixotropes et d'une fluidité adaptée pour avoir une impression régulière.

EP-A-186 361 décrit l'utilisation d'un polymère hydrosoluble en émulsion eau dans huile comme épaississant pour pâte d'impression textile de viscosité élevée, même en présence de grandes quantités d'électrolytes.

Afin d'obvier à ces inconvénients, la demanderesse a découvert des compositions épaississantes, utilisables dans l'impression des textiles avec des colorants 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+M étant compris entre 0,01 et 0,5.

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 AMPSK.

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 :

- 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.

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.

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 de préférence constituée par une huile minérale commerciale contenant des hydrocarbures saturés du type paraffinique, isoparaffinique, naphénique 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.

Les compositions selon l'invention contiennent de 25 à 60 % d'eau dans laquelle le mélange de polymères 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.

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

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.

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 :

- 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.

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.

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 disper-

sion 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 est préparée en mélangeant 40 g de rouge RB 25 REMA-ZOL®, 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 1 Hz pendant 1 000 s), reprise de structure jusqu'à l'équilibre,
- (iii) strain sweep test (analyse dynamique à 1 Hz 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 sorbitan 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 désoxygénée 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 au 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, auto-réversible, 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 sorbitan 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 1140,6 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 mentionnées 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

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.

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.

EXEMPLE 5

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.

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 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.

TABLEAU I

Exemple	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

Exemple	N°	Composition molaire de P			C		Composition pondérale de la dispersion			
		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 que par rapport au poids total des dispersions la phase huile représente pondéralement 15 à 35% et l'eau 25 à 60%, 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+M étant compris entre 0,01 et 0,5, M étant choisi parmi le sodium et le potassium.
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. 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.
7. Dispersions selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisées en ce qu'elles contiennent pondéralement par rapport au poids total des dispersions de 2 à 10 % en poids d'un mélange d'agents émulsifiants, dont 40 à 60 % sont constitués par un ou plusieurs agents émulsifiants du type eau dans huile et 60 à 40 % sont constitués par un ou plusieurs agents émulsifiants du type huile dans eau.
8. Procédé d'obtention d'une dispersion selon l'une des revendications 1 à 7, 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.
9. Procédé selon la revendication 8 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.
10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, 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.
11. Utilisation, dans l'industrie textile, d'une dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour l'obtention d'une pâte d'impression contenant un ou plusieurs colorants réactifs.

Patentansprüche

1. Stabile, selbst-reversible, wassermischbare Wasser-in-Öl-Dispersionen, gebildet aus einer Ölphase, einer wäßrigen Phase und mindestens zwei Emulgatoren, von denen mindestens einer vom Wasser-in-Öl-Typ und mindestens einer vom Öl-in-Wasser-Typ ist, dadurch gekennzeichnet, daß, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersionen, die Ölphase 15 bis 35 Gew.-% und das Wasser 25 bis 60 Gew.-% ausmacht, daß sie 20 bis 50 Gew.-% einer Mischung enthalten, gebildet aus einem anionischen, wasserlöslichen zur Gruppe der Carboxymethylcellulosen gehörenden, mit C bezeichneten Polymer und einem anionischen, synthetischen, vernetzten, in Wasser unlöslichen, jedoch mit Wasser quellbarem, mit P bezeichneten Polymer auf Basis von mit AA bezeichneter Acrylsäure, die mit einem mit M bezeichneten Alkalimetall partiell als Salz vorliegt und gegebenenfalls mit einem mit AMPSM bezeichneten 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonat des Alkalimetalls M copolymerisiert ist, das mit einer Diethylencarbonsäure vernetzt ist und worin das molare Verhältnis der als Salz vorliegenden Säurefunktionen zu der Gesamtheit der freien oder als Salz vorliegenden Säurefunktionen von etwa 0,6 bis etwa 0,9 beträgt, wobei das Gewichtsverhältnis C/P+M von 0,01 bis 0,5 beträgt und M aus Natrium und Kalium ausgewählt ist.
2. Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 bis 50 Gew.-% einer Mischung anionischer Polymere enthalten, gebildet aus 10 bis 50 Gew.-% einer Carboxymethylcellulose C und 90 bis 50 Gew.-% eines vernetzten AA-AAM-AMPSM-Polymers P, das in molaren Anteilen 0 bis 30% AMPSM und 100 bis 70% einer Mischung AA und AAM enthält, die in molaren Anteilen 20 bis 40% AA und 80 bis 60% AAM enthält, vernetzt mit 0,01 bis 0,06% in molaren Anteilen, bezogen auf die verwendeten Monomeren, einer Diethylencarbonsäure, ausgewählt aus der aus Bisacrylamidoessigsäure und Diallyloxyessigsäure bestehenden Gruppe.
3. Dispersionen nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer P mit Bisacryl-

amidoessigsäure vernetzt ist.

4. Dispersionen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer P ein vernetztes Polymer AA-AAM-AMPSM ist, das in molaren Anteilen 10 bis 30% AMPSM und 90 bis 70% Acrylsäure enthält, von der 60 bis 80% in form eines Alkalimetallacrylates vorliegen.
5. Dispersionen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer P ein vernetztes Polymer AA-AAM ist, das in molaren Anteilen 30 bis 40% AA und 70 bis 60% AAM enthält.
6. Dispersionen nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 20 Gew.-% einer Natriumcarboxymethylcellulose und 20 bis 30 Gew.-% eines Polymers P enthalten.
7. Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersionen, 2 bis 10 Gew.-% einer Mischung von Emulgatoren enthalten, von denen 40 bis 60% aus einem oder mehreren Emulgatoren des Wasser-in-Öl-Typs und 60 bis 40% aus einem oder mehreren Emulgatoren des Öl-in-Wasser-Typs bestehen.
8. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Radikalpolymerisationsreaktion in Wasser-in-Öl-Emulsion durchführt, ausgehend von einer wäßrigen Lösung, die konstituierende Monomeren des Polymers P und gegebenenfalls ein Chelatierungsmittel enthält, die in einer Öphase in Gegenwart von einem oder mehreren Emulgatoren des Wasser-in-Öl-Typs emulgiert ist, wobei die Polymerisationsreaktion eingeleitet wird, indem man in die Ausgangsemulsion ein Radikale bildendes Produkt oder ein Redox-Paar einführt, worauf, nach beendeter Polymerisationsreaktion, in die erhaltene Dispersion bei einer Temperatur von weniger als 30°C ein oder mehrere Emulgatoren des Öl-in-Wasser-Typs und die gewünschte Menge an anionischem Polymer C eingeführt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation durch ein Redox-Paar bei einer Temperatur von weniger als oder gleich 10°C eingeleitet wird worauf sie in nahezu adiabatischer Weise bis zu einer Temperatur von mehr als oder gleich 60°C fortgesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationsreaktion durch ein Redox-Paar aus Cumolhydroperoxid/Natriumdisulfit bei einer Menge von 10 bis 100 Mol-ppm bezogen auf die Cumolhydroperoxidmonomeren, und 20 bis 100 Mol-ppm bezogen auf die Natriumdisulfitmonomeren, eingeleitet wird.
11. Verwendung einer Dispersion nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7 in der Textilindustrie zur Erzielung einer Druckpaste, die einen oder mehrere Reaktivfarbstoffe enthält.

Claims

1. Self-reversible, stable, water-in-oil dispersions, miscible with water, constituted by an oil phase, an aqueous phase and at least two emulsifying agents of which at least one is of water-in-oil type, and at least one is of oil-in-water type, characterized in that, in relation to the total weight of dispersions, the oil phase represents 15 to 35% by weight and the water 25 to 60%, and in that they contain 20 to 50% by weight of a mixture constituted by a hydro-soluble anionic polymer belonging to the group of carboxymethylcelluloses, designated C, and by a cross-linked, synthetic anionic polymer, insoluble in water but water-swellable, designated P, based on acrylic acid, designated AA, partially salified with an alkali metal, designated M, optionally copolymerized with 2-acrylamido 2-methyl propanesulphonate of the alkali metal M, designated AMPSM, cross-linked with a diethylenic carboxylic acid and in which the molar ratio of the salified acid functions to the total number of free or salified acid functions is comprised between about 0.6 and about 0.9, the ratio by weight C/P+M being comprised between 0.01 and 0.5, M being chosen from sodium and potassium.
2. Dispersions according to claim 1, characterized in that they contain from 20 to 50% by weight of a mixture of anionic polymers constituted by 10 to 50% by weight of a carboxymethylcellulose, C, and by 90 to 50% by weight of a cross-linked polymer, P, AA-AAM-AMPSM containing in molar proportions 0 to 30% of AMPSM and 100 to 70% of an AA and AAM mixture containing in molar proportions 20 to 40% of AA and 80 to 60% of AAM, cross-linked with 0.01 to 0.06% in molar proportions relative to the monomers used, of a diethylenic carboxylic acid

chosen from the group constituted by bisacrylamidoacetic acid and diallyloxyacetic acid.

3. Dispersions according to any one of claims 1 and 2, characterized in that the polymer P is cross-linked with bisacrylamidoacetic acid.
4. Dispersions according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the polymer P is a cross-linked polymer, AA-AAM-AMPSM, containing in molar proportions 10 to 30% of AMPSM and 90 to 70% of acrylic acid and of which 60 to 80% are in the form of an alkali metal acrylate.
5. Dispersions according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the polymer P is a cross-linked polymer, AA-AAM, containing in molar proportions 30 to 40% of AA and 70 to 60% of AAM.
6. Dispersions according to any one of claims 1 to 5, characterized in that they contain by weight 10 to 20% of a sodium carboxymethylcellulose and 20 to 30% of a polymer P.
7. Dispersions according to any one of claims 1 to 6, characterized in that they contain by weight, in relation to the total weight of dispersions, 2 to 10% by weight of a mixture of emulsifying agents, of which 40 to 60% are constituted by one or more emulsifying agents of water-in-oil type and 60 to 40% are constituted by one or more emulsifying agents of oil-in-water type.
8. Process for obtaining a dispersion according to one of claims 1 to 7, characterized in that a radical polymerization reaction in a water-in-oil emulsion is carried out, starting with an aqueous solution containing the constitutive monomers of polymer P, and optionally a chelating agent, which is emulsified in an oil phase in the presence of one or more emulsifying agents of water-in-oil type, the polymerization reaction being initiated by the introduction into the starting emulsion of a product generating free radicals or a Redox pair, then, when the polymerization reaction is completed, one or more emulsifying agents of oil-in-water type and the desired quantity of anionic polymer C are introduced into the dispersion obtained, at a temperature of less than 30°C.
9. Process according to claim 8, characterized in that the polymerization is initiated by a Redox pair, at a temperature lower than or equal to 10°C, then it is taken in a quasi-adiabatic manner to a temperature higher than or equal to 60°C.
10. Process according to one of claims 8 and 9, characterized in that the polymerization reaction is initiated by a cumene hydroperoxide - sodium bisulphite Redox pair, at a dose of 10 to 100 molar ppm relative to the cumene hydroperoxide monomers and of 20 to 100 molar ppm relative to the sodium bisulphite monomers.
11. Use, in the textile industry, of a dispersion according to any one of claims 1 to 7 for obtaining a printing paste containing one or more reactive dyes.