

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 704 524 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
03.04.1996 Bulletin 1996/14

(51) Int Cl.⁶: **C11D 11/00**, D06L 3/02,
D06L 3/10

(21) Numéro de dépôt: **95402007.9**

(22) Date de dépôt: **05.09.1995**

(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES GB IT NL

(30) Priorité: **30.09.1994 FR 9411748**

(71) Demandeur: **SOCIETE FRANCAISE HOECHST**
F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Caneva, Philippe**
F-95230 Soisy-sous-Montmorency (FR)
• **Gentilhomme, Philippe**
F-95190 Goussainville (FR)

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

(54) **Procédé de décoloration des tissus de jean**

(57) Procédé de décoloration partielle ou totale des tissus de jean, soit en l'état, soit confectionnés en l'article commercial désiré, permettant d'obtenir une gamme d'aspects variés, effectué en milieu aqueux, à la température ambiante, en présence d'un sel hydrosoluble de l'acide permanganique, réalisé, en fonction de l'aspect recherché, à un pH soit compris entre 3,5 et 6,5, soit

compris entre 7,5 et 9, et en présence d'un ou plusieurs agents tensioactifs soit anioniques, soit cationiques, soit amphotères, éventuellement en mélange avec un ou plusieurs tensioactifs non-ioniques, dans lequel les tissus, après éventuellement un ou plusieurs lavages à l'eau, sont soumis à un traitement avec une solution aqueuse d'un agent réducteur.

EP 0 704 524 A1

Description

La présente invention a pour objet un nouveau procédé de décoloration des tissus de jean.

Le tissu de jean (sergé, toile, etc ...), ou Denim, destiné entre autres à la confection de vêtements du même nom, est un tissu constitué majoritairement de coton, éventuellement mêlé avec des fibres synthétiques telles que le polyester, dont les fils de trame sont blanchis et les fils de chaîne teintés généralement à l'indigo, ou plus rarement avec d'autres colorants, tels que des colorants indanthrènes, des colorants directs (substantifs) ou des colorants réactifs.

Afin de satisfaire aux exigences de la mode, il est devenu usuel de soumettre le vêtement en tissu de jean à un traitement de vieillissement artificiel afin de lui donner un aspect usé. Les processus de vieillissement connus consistent à effectuer :

- soit des lavages avec de la pierre ponce en présence éventuellement d'enzymes du type des cellulases (International Textile Bulletin N° 1, 1994, page 25),
- soit des lavages avec des pierres ponce imprégnées de permanganate de potassium afin de donner un aspect neigeux au tissu (US-A-4.816.033),
- soit une décoloration par de l'hypochlorite de sodium en milieu aqueux alcalin, précédée éventuellement d'un traitement par du glucose, et suivie d'un lavage avec une solution aqueuse de métabisulfite de sodium,
- soit un sablage, par pulvérisation d'une solution aqueuse de permanganate de potassium sur la zone à traiter, suivi d'un traitement avec une solution aqueuse de métabisulfite de sodium.

Par ailleurs, il est connu d'utiliser le permanganate de potassium en milieu acide, pour le blanchiment total de la pâte de coton (K.G. KOMKOVA et al, Khim, Volokna 1980, (3), 29-30).

Les procédés de vieillissement connus ne sont pas dépourvus d'inconvénients : fragilisation de la fibre de cellulose, rejet de dérivés chlorés, importante demande chimique en oxygène (DCO) des eaux de rejet, pollution olfactive, altération des parties métalliques du vêtement, notamment des rivets et des boutons.

De plus, l'industrie du vêtement est en permanence à la recherche de nouveaux aspects pour la toile de jean : variations de teinte, d'intensité de délavage, aspect plus fondu ou plus moucheté, etc ...

Cette recherche est motivée, à la fois par l'attente du marché pour de nouveaux aspects des vêtements, et par la volonté des industriels de se démarquer, d'une part de leurs concurrents en produisant un tissu jean d'un aspect spécifique, qui puisse être associé à leur marque et qui soit difficilement copiable, et d'autre part, de protéger l'environnement en réduisant la pollution due aux eaux de rejet.

Les procédés actuels, s'ils permettent, à partir d'une toile du type jean, d'obtenir des variations d'intensité, ne permettent pas, sans autre traitement, de faire varier la teinte à volonté dans des nuances de couleur autour de cette teinte, ou d'obtenir de façon certaine des effets fondus ou mouchetés. De plus, les procédés effectués en présence d'hypochlorite de métal alcalin peuvent difficilement être utilisés sur des tissus de jean contenant certaines fibres synthétiques.

Aussi, la demanderesse a découvert avec étonnement un nouveau procédé de décoloration du tissu de jean, ne diminuant pas ou peu la résistance de la fibre, produisant des rejets aqueux inodores, exempts de produits chlorés et présentant une faible DCO, facile à mettre en oeuvre industriellement, économique, n'altérant pas l'aspect des parties métalliques du vêtement, et permettant d'obtenir de façon fiable et reproductible, une gamme d'aspects variés aussi bien dans l'intensité de la décoloration que dans la nuance de la teinte et le caractère moucheté ou fondu de la teinture.

L'objet de la présente invention est un procédé de décoloration partielle ou totale des tissus de jean, soit en l'état, soit confectionnés en l'article commercial désiré, permettant d'obtenir une gamme d'aspects variés, effectué en milieu aqueux, à la température ambiante, en présence d'un sel hydrosoluble de l'acide permanganique, caractérisé par le fait qu'en fonction de l'aspect recherché, il est réalisé à un pH soit compris entre 3,5 et 6,5, soit compris entre 7,5 et 9, et en présence d'un ou plusieurs agents tensioactifs soit anioniques, soit cationiques, soit amphotères, éventuellement en mélange avec un ou plusieurs agents tensioactifs non-ioniques, puis que les tissus, après éventuellement un ou plusieurs lavages à l'eau, sont soumis à un traitement avec une solution aqueuse d'un agent réducteur, désigné ci-après R.

Par "sel hydrosoluble d'acide permanganique", désigné ci-après P, on désigne par exemple le permanganate de sodium (MnO_4Na), le permanganate de potassium (MnO_4K), le permanganate d'ammonium (MnO_4NH_4). Préférentiellement, P est le permanganate de potassium.

Par "agents tensioactifs anioniques", on désigne ceux notamment cités dans l'ouvrage : "Anionic surfactant", volume 1, -Surfactant Science Series - Warner M. LINFIELD, Marcel Dekker Inc., New-York, 1976" comme par exemple, un sel d'acide alcanesulfonique en C_{10} - C_{18} , un pétrole sulfoné de poids moléculaire inférieur à 300, un sel d'acide alkylarylsulfonique en C_{10} et plus, un sel d'acide gras.

Par "agents tensioactifs amphotères", on désigne ceux notamment décrits dans Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley Interscience 3ème édition, Vol.22, page 384 et suivantes.

Par "agents tensioactifs cationiques", on désigne des ammoniums quaternaires possédant un ou plusieurs groupements alcoyle en C_{12} - C_{18} tels que des chlorures d'alcoyle (C_{12} - C_{18}) diméthylbenzylammonium.

Par "agents tensioactifs non ioniques", on désigne ceux cités notamment dans l'ouvrage "Non-ionic surfactant, volume 1, - Surfactant Science Series - Martin J. SCHICK, Marcel Dekker Inc., New-York, 1967", comme par exemple un ester d'acide gras, un polyol estérifié ou un produit de condensation de 8 à 10 moles d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène ou leurs mélanges avec soit un alcanol en C₉ et plus, soit un alkylphénol en C₈ et plus, soit un acide gras, soit une alkylamine en C₁₀ et plus.

Par "agent réducteur", R, on désigne un agent capable d'annihiler le pouvoir oxydant du sel de l'acide permanganique utilisé, comme par exemple l'eau oxygénée, un acide ou un mélange d'acides organiques ou minéraux, éventuellement salifié par un métal alcalin tels que l'acide oxalique, l'acide sulfureux, l'acide dithionique. Préférentiellement, l'agent réducteur est l'acide oxalique, le métabisulfite de sodium ou l'eau oxygénée.

Par "métal alcalin", on désigne le sodium ou le potassium.

L'aspect souhaité est obtenu par les combinaisons, d'une part de la valeur des pH du bain de traitement, par le caractère cationique, anionique, amphotère du ou des tensioactifs utilisés, et d'autre part par la nature de l'agent réducteur et la quantité de P.

La quantité de P, inférieure ou égale à 1 % en poids par rapport au poids du tissu mis en oeuvre, conditionne l'intensité de la décoloration, le caractère du ou des tensioactifs influe sur l'aspect fondu ou moucheté, désigné également par l'homme du métier par "piqué", ainsi que sur la nuance plus ou moins grise, sachant que lorsque l'on utilise un tensioactif de nature cationique, on tend vers le bleu marine et qu'on améliore également le piqué, que l'emploi d'un tensioactif anionique ne modifie pas le piqué mais conduit la nuance vers un bleu turquoise, et que l'emploi d'un tensioactif non-ionique conserve la nuance originale du tissu, et de ce fait, il peut être utilisé en mélange avec un ou plusieurs tensioactifs de caractère soit anionique, soit cationique, soit amphotère, sans altérer leur comportement sur l'aspect du tissu. Quant aux tensioactifs amphotères, leurs actions sur l'aspect du tissu est fonction du pH du milieu dans lequel ils sont utilisés ; à un pH acide ils présentent un effet sensiblement identique aux tensioactifs cationiques et, en milieu alcalin, ils présentent un effet sensiblement identique aux tensioactifs anioniques. La quantité de tensioactif(s) de caractère cationique, anionique ou amphotère utilisée, est inférieure ou égale à 5 % en poids par rapport au poids du tissu mis en oeuvre.

Il est également possible d'effectuer la décoloration à l'aide de la solution aqueuse de sel d'acide permanganique, d'abord en présence d'un ou plusieurs tensioactifs cationiques, puis de poursuivre cette décoloration en présence d'un ou plusieurs tensioactifs anioniques en quantité telle que le caractère de l'ensemble des tensioactifs présents dans le bain soit anionique. De cette manière, on obtient un tissu présentant d'une part un bon piqué grâce à l'emploi de tensioactif(s) cationique(s) et d'autre part, une nuance tirant vers le bleu turquoise grâce à l'emploi de tensioactif(s) anionique(s).

Le caractère acide ou basique du bain conditionne principalement le contraste entre fil de chaîne et fil de trame : un pH acide donne plus de relief au tissu et un pH basique conduit à un tissu d'aspect plus plat.

Généralement, la nature de l'agent réducteur, R, n'a pas d'influence sur la nuance de la teinte du tissu, sauf si R est de l'eau oxygénée, auquel cas le traitement réducteur donne plus d'éclat à la teinte.

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

- avec un rapport de bain compris entre environ 1/2 et environ 1/20, c'est à dire que pour 100 kg de tissu, on utilise un volume de bain de 200 à 2000 litres environ,
- avec une quantité de sel d'acide permanganique inférieure ou égale à 0,1 % en poids par rapport au poids du tissu,
- pendant 5 à 60 minutes, à la température ambiante et sous agitation,
- avec une quantité de tensioactif(s) soit anionique(s), soit cationique(s), soit amphotère(s), inférieure ou égale à 0,5 % en poids par rapport au poids du tissu,
- en plaçant le tissu dans le bain aqueux en présence du ou des tensioactifs choisis puis en introduisant lentement sous agitation, une solution aqueuse de la quantité de P souhaitée,
- en effectuant le traitement réducteur avec une solution aqueuse contenant au moins un gramme par litre d'acide oxalique cristallisé avec deux molécules d'eau.

Selon une variante de l'invention, dans le bain contenant l'agent réducteur, on peut introduire jusqu'à 5 % en poids par rapport au poids du tissu, d'un ou plusieurs tensioactifs anioniques et/ou non-ioniques.

Il est remarquable qu'en faisant varier les différents paramètres du procédé : pH, quantité de sel d'acide permanganique, caractère du ou des tensioactifs utilisés, nature de l'agent réducteur employé, on puisse obtenir des variations dans le relief de la toile (aspect fondu ou moucheté), dans l'intensité de la décoloration, et dans la teinte du tissu qui peut varier, dans le cas de l'indigo, du bleu marine jusqu'au bleu turquoise en passant par le bleu indigo et par toutes les nuances intermédiaires.

Le résultat du traitement décrit dépend bien entendu des caractéristiques de la toile à traiter, mais à partir d'un tissu donné, l'homme du métier pourra, par de simples essais, établir une échelle de variation des effets obtenus en fonction

des paramètres définis ci-dessus. Il est particulièrement remarquable que l'effet obtenu soit parfaitement reproductible lorsque l'on fixe les paramètres donnés ci-dessus.

Selon la présente invention, on peut utiliser des tissus ayant subi un sablage. On peut également effectuer le procédé de l'invention en présence de pierres ponce afin de renforcer l'effet d'usure du tissu.

La mise en oeuvre de la présente invention procure à l'homme du métier de nombreux avantages : les parties métalliques des vêtements ainsi traités sortent du traitement brillantes et lustrées, elles n'ont pas besoin d'être vernies, la perte de résistance du tissu est faible, la consommation en énergie est réduite par rapport aux méthodes habituelles de décoloration, et surtout elle permet d'obtenir aisément l'aspect final souhaité même sur des tissus de jean contenant des fibres synthétiques.

L'invention a également pour objet les tissus obtenus par le procédé de l'invention.

Les tissus ou les articles confectionnés avec des tissus de jean décolorés par le procédé de l'invention peuvent être, après traitement avec le bain réducteur, soit essorés et séchés selon des procédés connus en soi, soit engagés à l'état humide dans la suite des traitements d'ennoblissement : adoucissage, savonnage, azurage, sans que leur aspect obtenu par le procédé de l'invention soit modifié.

La présente invention a enfin pour objet un procédé de confection d'un vêtement ou article en jean, caractérisé en ce que l'on utilise à titre de tissu un tissu élaboré selon le procédé tel que défini ci-dessus.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Les pourcentages sont exprimés en poids de produit à 100 % pour 100 g de tissu sec.

EXEMPLES 1 à 20

On charge dans le tambour d'une machine à laver industrielle, 40 kg de blue jeans ayant préalablement subi un traitement de désencollage et un traitement conjoint par de la pierre ponce et des cellulases, 120 kg de pierres ponce, et 120 kg d'eau, ce qui correspond à un rapport de bain de 1/3. On introduit ensuite dans le bain la quantité de tensioactif indiquée dans le tableau I, puis on ajuste le pH du bain à la valeur mentionnée dans le tableau I soit avec de l'acide acétique, soit avec une solution aqueuse de carbonate de sodium.

On introduit ensuite dans le bain, sous agitation, en 5 mn environ, 8 litres d'une solution aqueuse à 5g/l de permanganate de potassium, soit 40 g de KMnO_4 , puis on le maintient sous agitation, à la température ambiante pendant 15 minutes.

Après vidange, on rince avec 300 l d'eau. Après quelques minutes, on procède à une seconde vidange, puis on traite pendant 5 mn avec 300 l d'une solution aqueuse d'acide oxalique cristallisé avec deux molécules d'eau dosée à 1g/l, et enfin on effectue un lavage avec 300 l d'eau. On obtient ainsi un tissu dont l'aspect est donné dans le tableau I.

EXEMPLE 21

On reproduit l'exemple 4, mais 8 minutes après la fin de l'introduction dans la solution aqueuse de permanganate de potassium, on introduit dans le bain 0,7 % en poids par rapport au poids du tissu, de paraffines sulfonates de sodium en $\text{C}_{13}\text{-C}_{17}$ dont les groupements sulfo sont fixés sur des atomes de carbone secondaires et l'on poursuit le traitement comme dans l'exemple 4. On obtient ainsi un tissu dont l'aspect est visuellement estimé comme suit : nuance 5, piqué 10 et relief 10 (même notation que dans le tableau I). Par rapport à l'exemple 4, on constate que l'addition dans le bain de tensioactifs anioniques au cours du traitement par le permanganate de potassium n'a modifié ni le relief, ni le piqué du tissu mais uniquement la nuance.

EXEMPLE 22

On reproduit l'exemple 4 en présence de 0,5 % en poids par rapport au poids du tissu, d'un tensioactif non-ionique (nonylphénol éthoxylé avec 8 moles d'oxyde d'éthylène). En fin de traitement, on obtient un tissu présentant le même aspect que celui obtenu dans l'exemple 4, ce qui montre que l'addition d'un tensioactif non-ionique au tensioactif cationique n'a pas d'influence sur l'aspect du tissu.

EXEMPLE 23

On reproduit l'exemple 9 en présence de 0,5 % en poids par rapport au poids du tissu de nonylphénol éthoxylé avec 8 moles d'oxyde d'éthylène. En fin de traitement, on obtient un tissu présentant le même aspect que celui obtenu à l'exemple 9, ce qui montre que l'addition d'un tensioactif non-ionique au tensioactif anionique n'a pas d'influence sur l'aspect du tissu.

Notes relatives au tableau I

1. Les quantités sont exprimées en grammes de produit à 100 % pour 1000 grammes de tissu mis en oeuvre.

2. Dans la colonne B on mentionne le rapport du tissu au volume d'eau du bain.

3. La nuance de tissu est estimée visuellement de 1 à 10, de bleu marine (1) à bleu turquoise (10) en passant par le bleu indigo (5). De même, le piqué est estimé visuellement de 0 à 10 : 0 pas de piqué, 10 très piqué. Le relief est également estimé visuellement de 0 (pas de relief) à 10 (fort relief).

4. C⁺ (tensioactif cationique) : mélange de chlorures d'alcoyle (C₁₂-C₁₈) diméthylbenzylammonium (poids moléculaire moyen : 353).

5. A⁻ (tensioactif anionique) : paraffines sulfonates de sodium en C₁₃-C₁₇ dont les groupements sulfo sont fixés sur des atomes de carbone secondaires.

6. NI (tensioactif non-ionique) : mélange de deux nonylphénols éthoxylés avec de 8 à 10 molécules d'oxyde d'éthylène.

L'examen du tableau I permet de tirer les conclusions suivantes :

- si on augmente ou on diminue le rapport pondéral C⁺/KMnO₄, on agit surtout sur le piqué,
- si on augmente ou on diminue le rapport pondéral A⁻/KMnO₄, on agit surtout sur le relief,
- si on augmente ou on diminue le rapport pondéral NI/KMnO₄, on agit uniquement sur l'uniformité de la décoloration, sans modifier la nuance, le piqué ou le relief.

TABLEAU I

Exemples	PH	B	MNO ₄ K	Tensioactif		Aspect du tissu traité		
			Quantité	Quantité	Nature	Nuance	Piqué	Relief
1	6	1/3	1	0	C ⁺	5	0	5
2	6	1/3	1	1,5	C ⁺	3	0	9
3	6	1/3	1	3	C ⁺	2	0	10
4	6	1/3	1	5	C ⁺	1	10	10
5	6	1/3	1	6	C ⁺	1	10	10
6	6	1/3	1	0	A ⁻	5	0	5
7	6	1/3	1	1,5	A ⁻	8	0	6
8	6	1/3	1	3	A ⁻	9	0	7
9	6	1/3	1	5	A ⁻	9	0	8
10	6	1/3	1	5	NI	5	0	5
11	8,5	1/3	1	0	C ⁺	5	0	5
12	8,5	1/3	1	1,5	C ⁺	4	5	7
13	8,5	1/3	1	3	C ⁺	3	7	8
14	8,5	1/3	1	5	C ⁺	1	8	9
15	8,5	1/3	1	6	C ⁺	1	8	9
16	8,5	1/3	1	0	A ⁻	5	0	5
17	8,5	1/3	1	1,5	A ⁻	9	0	6
18	8,5	1/3	1	3	A ⁻	10	0	7
19	8,5	1/3	1	5	A ⁻	10	0	7
20	8,5	1/3	1	5	NI	5	0	5

Revendications

1. Procédé de décoloration partielle ou totale des tissus de jean, soit en l'état, soit confectionnés en l'article commercial désiré, permettant d'obtenir une gamme d'aspects variés, effectué en milieu aqueux, à la température ambiante, en présence d'un sel hydrosoluble de l'acide permanganique, caractérisé par le fait, qu'en fonction de l'aspect recherché, il est réalisé à un pH soit compris entre 3,5 et 6,5, soit compris entre 7,5 et 9, et en présence d'un ou plusieurs agents tensioactifs soit anioniques, soit cationiques, soit amphotères, éventuellement en mélange avec un ou plusieurs tensioactifs non-ioniques, puis que les tissus, après éventuellement un ou plusieurs lavages à l'eau, sont soumis à un traitement avec une solution aqueuse d'un agent réducteur.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le sel de l'acide permanganique est le permanganate de potassium.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que l'agent réducteur est choisi dans le groupe constitué par l'eau oxygénée, l'acide oxalique, l'acide sulfureux et ses sels de métal alcalin, l'acide dithionique et ses sels de métal alcalin.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le ou les tensioactifs cationiques sont choisis dans le groupe constitué par les ammoniums quaternaires possédant un ou plusieurs groupements alcoyles en C₁₂-C₁₈.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le ou les tensioactifs anioniques sont choisis dans le groupe constitué par les paraffines sulfonates de sodium en C₁₃-C₁₇.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on utilise par rapport au poids du tissu une quantité inférieure ou égale à 0,1 % de permanganate de potassium.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que l'on utilise par rapport au poids du tissu, une quantité inférieure ou égale à 0,5 % d'un agent tensioactif ou d'un mélange d'agents tensioactifs soit anioniques, soit cationiques, soit amphotères.
8. Procédé de confection d'un vêtement ou article en jean, caractérisé en ce que l'on utilise à titre de tissu un tissu élaboré selon le procédé défini à l'une des revendications 1 à 7.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 2007

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	US-A-5 017 301 (BEAN SAMUEL L ET AL) 21 Mai 1991 * revendications * ---	1-3	C11D11/00 D06L3/02 D06L3/10
Y	BE-A-1 004 693 (PUBLAR ANSTALT) 12 Janvier 1993 * revendications 1-3,7,8 * ---	1-3	
A	US-A-4 961 749 (CLEMENTS JAMES L) 9 Octobre 1990 * revendications; exemples * -----	1-3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C11D D06L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15 Janvier 1996	Examineur Grittern, A
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 1501 03.82 (P04C02)