

(19)



(11)

EP 2 524 993 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

21.11.2012 Bulletin 2012/47

(21) Numéro de dépôt: **11166319.1**

(22) Date de dépôt: **17.05.2011**

(51) Int Cl.:

D06M 13/285 (2006.01)	D06M 13/282 (2006.01)
D06M 13/12 (2006.01)	D06M 13/256 (2006.01)
D06M 13/272 (2006.01)	D06M 13/392 (2006.01)
D06M 13/41 (2006.01)	D06M 13/422 (2006.01)
D06M 15/43 (2006.01)	D06M 15/431 (2006.01)
D06M 15/667 (2006.01)	D06M 15/673 (2006.01)
A41D 31/00 (2006.01)	C09K 21/12 (2006.01)

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME

(71) Demandeur: **CTF 2000 N.V.**

9240 Zele (BE)

(72) Inventeurs:

- **Deschietere, Johan**
9920, Lovendegem (BE)
- **Carlier, Luc**
8790, Waregem (BE)

(74) Mandataire: **Vandenberg, Marie-Paule L.G. et al**

Office Kirkpatrick S.A.
Avenue Wolfers 32
1310 La Hulpe (BE)

(54) **Procédé d'ignifugation de textiles.**

(57) La présente invention concerne un procédé d'ignifugation de textiles basé sur une composition à deux composants comprenant :

- un composant A comprenant au moins un composé phosphoré ; et
- un composant B comprenant de l'urée et au moins un tampon pH, avec éventuellement un agent oxydant.

Ledit procédé d'ignifugation de textiles comprend les étapes d'immersion desdits textiles dans ladite composition, de chauffage, d'oxydation puis de lavage desdits textiles qui présentent alors d'excellentes propriétés humano-écologiques, de confort, et ignifuges sur la durée.

EP 2 524 993 A1

Description**Domaine de l'invention**

5 **[0001]** La présente invention concerne un procédé d'ignifugation de textiles, ainsi que les textiles ignifuges ainsi obtenus.

Introduction

10 **[0002]** L'ignifugation des textiles est une technique aujourd'hui bien connue et utilisée dans de très nombreux domaines où l'on souhaite disposer de textiles (vêtements (de travail), tissus, toiles, et autres) comprenant des fibres naturelles et/ou synthétiques, résistants aux flammes, c'est-à-dire peu inflammables, voire ininflammables.

[0003] Cependant, aucun des traitements proposés jusqu'à aujourd'hui n'est pleinement satisfaisant pour le consommateur final, les textiles traités présentant des propriétés inadaptées au marché. Les utilisateurs demandent des textiles ignifugés à la fois résistant au lavage, agréables à porter, présentant une ignifugation durable, et non toxiques pour le corps et l'environnement. A cet égard, ils doivent respecter des normes humano-écologiques telles que l'Öko-Tex 100 classe 1.

Etat de la technique

20 **[0004]** On connaît dans la technique des traitements d'ignifugation de textiles recourrant à des compositions de bain d'immersion comprenant un composé phosphoré et de l'urée.

[0005] US 4 765 796, par exemple, concerne un traitement d'ignifugation d'un textile coloré, notamment de coton, comprenant une étape d'immersion dans un bain contenant un sel de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium (THPx) et de l'urée, suivie par des étapes de polymérisation, de neutralisation et d'oxydation, de lavage et de séchage. Les documents US 4 842 609 et US 4 750 911 portent sur des traitements similaires applicables respectivement sur des textiles en coton/polyester et en coton/nylon.

[0006] Ces traitements ne confèrent pas au textile une résistance au lavage suffisante, ce qui nécessite un taux d'emport important afin de satisfaire aux tests d'ignifugation réalisés après de multiples lavages. Cet important taux d'emport se traduit malheureusement par un défaut d'esthétique et de confort des textiles traités, qui sont très rigides au toucher et ne permettent donc pas une grande liberté de mouvement, ce qui est particulièrement désavantageux pour des vêtements de travail en raison de la répercussion sur la productivité. Par ailleurs, le piégeage du formaldéhyde, irritant et toxique, qui est dégagé lors de l'étape d'oxydation du polymère THPx/urée, n'est décrit dans aucun des documents précités.

35 **[0007]** Par conséquent, le besoin demeure quant à un procédé d'ignifugation de textiles permettant d'obtenir des produits finis présentant à la fois des qualités humano-écologiques, esthétiques, de confort, et d'ignifugation sur la durée.

Résumé de l'invention

40 **[0008]** Un premier but de l'invention est de procurer un traitement ignifuge adapté à tout type de textiles, qui permet d'optimiser leur qualité simultanément sur le plan de l'esthétique, du toucher et de la résistance au lavage.

[0009] Un autre but de l'invention vise à procurer un traitement ignifuge pour tout type de textiles qui est simple de mise en oeuvre, sans, ou avec peu, de dégagement de mauvaises odeurs irritantes et toxiques (dues au formaldéhyde), tant pendant le traitement lui-même, que dans le produit fini.

45 **[0010]** D'autres objectifs encore apparaîtront dans la description de la présente invention qui suit.

[0011] Il a maintenant été découvert que ces objectifs sont atteints, en totalité ou au moins en partie, grâce au procédé d'ignifugation des textiles selon la présente invention.

[0012] Ainsi, un objet de l'invention consiste en un procédé de traitement d'ignifugation de textiles comprenant au moins les étapes suivantes :

- 50
- a) préparation d'un premier bain comprenant une composition à deux composants A et B, le composant A comprenant au moins un composé phosphoré et le composé B comprenant de l'urée et au moins un tampon pH ;
 - b) imprégnation du textile à traiter dans le bain obtenu à l'étape a) dont le pH est compris entre en substance 4 et en substance 6 ;
 - 55 c) séchage du textile imprégné par chauffage, séchage au cours duquel se produit la réaction de polymérisation de l'urée du composant B et du composé phosphoré du composant A ;
 - d) stabilisation et neutralisation par réaction d'oxydation du polymère obtenu à l'étape c) dans un deuxième bain ;
 - e) lavage à l'eau et séchage du textile traité ; et

f) récupération du textile ignifugé,

Selon l'invention, le deuxième bain comprend, outre au moins un composé oxydant, un mélange de diacétone acrylamide et d'au moins un dihydrazide d'acide organique.

[0013] Ce mélange réticule le polymère composé phosphoré/urée sur le textile. Par ailleurs, l'oxydation aux étapes c) (due à la hausse du pH suite à la décomposition de l'urée en ammoniac) et d) du phosphore du polymère précité augmente son insolubilité.

[0014] Par conséquent, le mélange réticulant contribue à une meilleure fixation du polymère sur le textile, et donc, avec l'oxydation précitée, à une excellente résistance au lavage. Par la même occasion, il diminue fortement la teneur en formaldéhyde libre susceptible de s'évaporer des textiles ignifugés et donc d'irriter et d'intoxiquer leurs utilisateurs.

[0015] D'autre part, l'excellente tenue au lavage des textiles ignifugés selon le procédé de l'invention permet de réduire leur taux d'emport, ce qui est bénéfique pour le toucher (main) et donc pour le confort de l'utilisateur, et/ou de prolonger leur caractère ignifuge et donc leur durée d'utilisation.

Description de formes de réalisation particulières

[0016] Le constituant principal du composant A est choisi parmi les composés phosphorés connus pour leurs propriétés ignifugeantes, et plus particulièrement choisis parmi les phosphates, phosphines, phosphinates et sels de phosphonium. Parmi les sels de phosphonium, on préfère les sels de tétrakis(hydroxyméthyl)-phosphonium, connus sous la dénomination générique de THPx, et en particulier les THPS (sulfate de THP), THPC (chlorure de THP), THPP (phosphate de THP), et autres comme le THPS-Urée, THPC-Urée,... On préfère en particulier le THPS.

[0017] Dans la description de la présente invention, le terme « compatible » signifie « non susceptible de réagir et stable, dans les conditions d'utilisation selon l'invention ».

[0018] Les composants A et B peuvent éventuellement comprendre un ou plusieurs agents anti-odorants capables, le cas échéant d'absorber ou de masquer l'odeur du composé phosphoré décrit plus haut. En effet, certains composés phosphorés, en particulier les THPx, sont très souvent dotés d'une odeur très désagréable, et il n'est pas rare qu'ils provoquent des maux de tête et des irritations sévères chez les personnes qui sont amenées à travailler avec ces produits sans protections spécifiques.

[0019] Les agents anti-odorants peuvent être choisis parmi les agents odorants couvrants (absorbants ou masquants d'odeurs ou autres) communément utilisés et compatibles avec les composants A et B. En particulier le ou les agents anti-odorants sont choisis parmi ceux qui sont stables dans le composant A, inertes vis-à-vis des composants A et B, et résistants à la température d'utilisation, c'est-à-dire au cours du procédé de traitement textile qui est décrit plus loin dans la présente description.

[0020] En variante, il peut être envisagé d'utiliser des composés phosphorés, et en particulier des THPx, plus particulièrement un THPS, préparés selon des procédés sélectifs, permettant d'obtenir des composés phosphorés de haute pureté, ne contenant pas ou très peu d'impuretés, de sous-produits, qui sont responsables des mauvaises odeurs habituellement associées auxdits composés phosphorés. De préférence, un THPx produit au moyen d'un procédé fonctionnant sans excès de formaldéhyde est utilisé.

[0021] Lorsque de tels composés phosphorés de haute pureté sont utilisés, l'ajout d'un agent anti-odorant n'est pas nécessaire. On pourra toutefois ajouter un ou plusieurs agents anti-odorants avec les composés phosphorés de haute pureté décrits ci-dessus, afin d'apporter une odeur agréable au composant A, si cela est souhaité ou requis pour l'utilisation envisagée.

[0022] La quantité d'agent(s) anti-odorant(s) utilisée peut varier dans de grandes proportions selon l'effet recherché, la nature du ou des agents anti-odorants, la nature et la quantité du ou des composés présents dans le composant A. En règle générale, cette quantité varie de quelques ppm en poids à quelques pourcents en poids, typiquement de 1 ppm en poids à 10% en poids, de préférence de 5 ppm en poids à 5% en poids, de préférence de 10 ppm à 3% en poids, de préférence encore de 100 ppm en poids à 2% en poids par rapport au poids total de composant A.

[0023] Le composant A peut être préparé selon toute méthode connue en soi, et généralement par simple mélange entre eux des divers composés du composant A, dans un ordre quelconque.

[0024] Comme indiqué précédemment, le composant B comprend de l'urée ($\text{H}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2$) et au moins un tampon pH, c'est-à-dire un composé permettant de contrôler et de maintenir le pH du composant B à une valeur comprise entre 4 et 6, avantageusement à une valeur comprise entre 3,5 et 5,5.

[0025] Le tampon pH peut être choisi parmi les tampons pH connus de l'homme du métier, étant entendu qu'il est compatible avec l'urée et inerte vis-à-vis de celle-ci. À titre d'exemples non limitatifs, les tampons pH qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les phosphates d'ammonium, les chlorures d'ammonium, les sulfates d'ammonium, et les carbonates d'ammonium, et leurs mélanges, le phosphate d'ammonium étant préféré. Ces tampons pH peuvent également être utilisés en association/mélange avec un ou plusieurs acides choisis parmi l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide citrique, l'acide maléique et autres afin d'ajuster précisément le pH à la valeur requise pour le

procédé selon l'invention.

[0026] Sans vouloir être lié par la théorie, le tampon pH permet la fixation du pH, mais aussi et surtout agit en tant que « catalyseur » de la décomposition de l'urée en ammoniac, cette décomposition donnant lieu, comme indiqué ci-dessus, par l'augmentation du pH à une oxydation préliminaire du polymère lors de l'étape c) de séchage.

[0027] Le composant B comprend, éventuellement mais avantageusement, au moins un agent oxydant, de préférence choisi parmi les composés azotés, de préférence encore, parmi les nitro-aryles, et, à titre d'exemple non limitatif, l'agent oxydant est le sel de sodium de l'acide 3-nitrobenzènesulfonique. Cet agent oxydant procure au polymère, dans le four, une oxydation supplémentaire à celle qui a lieu à l'étape c) suite à la décomposition de l'urée en ammoniac, ainsi que le maintien de cette dernière oxydation lorsque le textile est en attente à l'état sec avant de subir l'oxydation finale dans le deuxième bain. L'action de cet agent oxydant contribue à maximaliser l'oxydation du polymère, donc la résistance au lavage du textile ignifugé et sa durée d'utilisation.

[0028] La quantité d'agent oxydant peut varier dans de grandes proportions et est généralement fixée à un ratio pondéral oxydant/urée compris entre 1/2 et 1/4, avantageusement environ 1/3.

[0029] Le composant B peut également comprendre divers autres additifs, charges, agents anti-odorants, adoucissants, agents de rhéologie, agents de viscosité, agents moussants, agents anti-moussants, stabilisants, et autres, ainsi qu'un ou plusieurs agents ignifugeant ou retardant de flammes.

[0030] La composition à deux composants A et B telle que définie ci-dessus peut se présenter sous forme de deux composants séparés, qui seront mélangés juste avant emploi. En variante, la composition bi-composant peut se présenter sous la forme d'une solution prête à l'emploi comprenant les deux composants A et B.

[0031] La composition bi-composante comprenant les composants A et B, tels qu'ils viennent d'être définis, sous forme séparée ou mélangée, trouve une utilisation tout particulièrement appropriée dans le traitement d'ignifugation de textiles.

[0032] Les textiles qui peuvent recevoir le traitement ignifugeant avec la composition bi-composante selon la présente invention peuvent être de tout type, et en particulier les textiles à base de fibres naturelles, qu'elles soient végétales ou animales (coton, lin, laine, et autres), et/ou à base de fibres synthétiques, comme par exemple les fibres à base de polyester, polyamide 6 et 6.6, et autres. On préfère les textiles à base de coton, à base de coton/polyester, à base de coton/polyamide, et parmi ceux-ci ceux dont le poids par mètre carré est compris entre environ 100 g/m² et environ 600 g/m².

[0033] Les textiles qui peuvent être soumis au traitement ignifuge selon la présente invention peuvent l'être à une étape quelconque de leur fabrication, c'est-à-dire qu'ils peuvent être soumis au traitement ignifuge lorsqu'ils sont sous forme de textile cousus ou tricotés, avant ou après teinture, ou sous forme de textiles qui ont déjà subi un ou plusieurs traitements de finition.

[0034] Selon un mode de réalisation de l'invention, le composant B utilisé pour le traitement ignifuge selon la présente invention, sera adapté selon la nature des fibres constitutives du textile, par exemple selon que ce textile est en coton ou en fibres mélangées polyester/coton.

[0035] Le premier bain (étape a) est préparé par simple mélange du composant A et du composant B (ou encore en utilisant le mélange des composants A et B prêt à l'emploi). Le ratio pondéral composant A / composant B peut varier dans de grandes proportions, notamment en fonction de la nature du composé phosphoré. Ce ratio est ajusté de manière à pouvoir former un polymère entre le composé phosphoré du composant A et l'urée du composant B.

[0036] Le premier bain peut comprendre en outre un adoucissant pour textile qui peut avoir un rôle d'auxiliaire de traitement (« processing aid » en langue anglaise). L'adoucissant textile peut être de tout type connu de l'homme du métier et avantageusement choisi parmi les acides gras, les émulsions siliconées, les microémulsions de silicone, les polysiloxanes, et par exemple, à titre non limitatif, l'agent adoucissant est l'Addisoft®, commercialisé par CTF 2000. Un polysiloxane réagit aussi bien avec le textile qu'avec le polymère de manière conférer au textile revêtu des qualités de souplesse et donc de confort pour l'utilisateur. En outre, vu son caractère hydrophile, il favorise à l'étape d'oxydation d) la réaction avec de l'eau oxygénée et par conséquent améliore la tenue au lavage du textile ignifugé au moyen de ce composé oxydant.

[0037] Le textile qui doit être imprégné dans le premier bain préparé à l'étape a), est avantageusement, mais non nécessairement, préalablement lavé à l'eau afin de le rendre propre et en particulier exempt de tout alcalin ou autres résidus chimiques provenant d'un éventuel traitement antérieur. Le pH de l'eau utilisée pour ce prélavage est avantageusement compris entre 6 et 7, celui-ci pouvant être ajusté finement par ajout d'un acide, par exemple un acide organique, tel que l'acide citrique.

[0038] Le tissu imprégné obtenu à l'étape b), « non séché », généralement en mouvement rotatif continu peut être laissé en attente pendant une durée pouvant varier entre environ 2 heures et 24 heures, avant d'opérer l'étape suivante. Cette opération (« pad/batch process » en langue anglaise) est avantageuse, mais non obligatoire. Il est également possible de sécher et polymériser directement après imprégnation comme décrit ci-dessous.

[0039] Après emport du bain préparé à l'étape a) par le textile comme indiqué précédemment, le textile imprégné est alors soumis à une haute température de four, typiquement supérieure ou égale à 130°C, avantageusement à une

température comprise entre 150 et 160°C. La limite supérieure est fixée à environ 200°C température four et de préférence 165°C. Les températures mesurées sur le textile sont de préférence comprises entre 145 et 154°C. Ces formes de réalisation favorisent la polymérisation, donc la fixation du revêtement ignifuge sur le textile et par conséquent sa résistance au lavage.

[0040] Le séchage de l'étape c), au cours duquel se produit la réaction de polymérisation indiquée plus haut, est conduit sur une période de temps la plus courte possible, pour des raisons évidentes de rendement du procédé complet de traitement ignifuge. Toutefois le séchage est considéré comme satisfaisant lorsque le taux d'humidité relative du textile séché, à la sortie du four, est compris entre 0% et 5% en poids, ce taux étant de préférence de 0% en poids. Le polymère ainsi formé, déjà polymérisé autour et dans les fibres textiles est ensuite soumis à oxydation dans le deuxième bain, de préférence par augmentation du pH, jusqu'à une valeur comprise entre 8 et 10 et au moyen de l'au moins un composé oxydant.

[0041] On préfère réaliser cette réaction d'oxydation par augmentation du pH, par immersion du textile comportant le polymère dans un bain basique comprenant une solution aqueuse d'hydroxyde alcalin, tel que l'hydroxyde de sodium. Dans ces conditions, la réaction d'oxydation est relativement lente et est accélérée au moyen d'une quantité efficace de l'au moins un composé oxydant, qui sera, de manière préférée, de l'eau oxygénée. La quantité d'eau oxygénée peut varier dans de grandes proportions en fonction de la quantité de polymère à oxyder et de la valeur du pH.

[0042] Dans ce bain basique, il y a lieu de procéder à l'élimination, totale ou partielle, des sous-produits de la réaction d'oxydation du polymère. Par exemple, lorsque le polymère résulte de la réaction entre un THPx et l'urée, la réaction d'oxydation conduit à la formation d'aldéhyde, en particulier de formaldéhyde, qu'il est nécessaire d'éliminer vu sa toxicité, comme indiqué précédemment. Pour ce faire, le mélange réticulant de diacétone acrylamide et d'au moins un dihydrazide d'acide organique sélectionné de préférence parmi les dihydrazides d'acide adipique, d'acide sébacique, d'acide succinique et d'acide isophtalique, est utilisé également en tant que « piègeur chimique » d'aldéhyde. Il a donc un double effet, c'est-à-dire d'améliorer par réticulation la résistance au lavage du textile ignifugé et d'éviter la diffusion de substances nuisibles dans l'environnement.

[0043] Selon une autre forme de réalisation, le dihydrazide d'acide adipique et le diacétone acrylamide sont présents dans le deuxième bain dans un rapport de concentrations pondéral de 1, et de préférence chacun à une concentration de 0,5% en poids de bain.

[0044] Enfin, le textile ainsi traité est alors soumis à plusieurs lavages, afin d'éliminer les résidus du traitement d'ignifugation. Le lavage est avantageusement réalisé à une température comprise entre 25°C et 75°C, par exemple aux environs de 60°C, avec de l'eau portée à un pH supérieur ou égal à 7, afin d'éliminer tout produit n'ayant pas réagi. Ainsi les eaux de lavages sont avantageusement additionnées d'une base, telle que par exemple un hydroxyde alcalin, de préférence l'hydroxyde de sodium. On peut également ajouter un savon dans les eaux de lavage.

[0045] Les derniers lavages sont réalisés à l'eau pure afin de ramener le pH des eaux de lavage finales à une valeur de pH voisine de, ou supérieure à 7. Si cela est nécessaire pour ajuster la valeur du pH à une valeur voisine de, ou supérieure à 7, on peut ajouter un acide, par exemple un acide faible, tel que l'acide citrique, acide maléique. De même, les eaux de lavage peuvent également comprendre, le cas échéant, un ou plusieurs adoucissants textile, tels que par exemple, ceux indiqués précédemment.

[0046] À l'issue des lavages, le textile ignifugé est récupéré et séché selon les procédés habituels de séchage. Le textile peut alors être soumis à un ou plusieurs post-traitements habituels destinés aux textiles bien connus de l'homme du métier, choisis parmi, de manière non limitative, traitement antimicrobien, traitement hydrofuge, traitement oléofuge, enduction, et autres.

[0047] Les textiles ignifugés obtenus par le procédé selon l'invention peuvent alors être découpés, cousus et plus généralement être utilisés pour la confection et la manufacture de tout élément à base textile, tels que vêtements de protection, tentures, textiles techniques, outils de matelas, tissus d'ameublements, toiles de tentes, et autres.

[0048] Le procédé de la présente invention, tel que décrit ci-dessus présente de nombreux avantages par rapport aux traitements d'ignifugation connus dans l'art antérieur, et parmi eux, celui de l'excellente tenue au lavage des textiles ignifugés permettant de réduire leur taux d'emport, ce qui est bénéfique pour le toucher (main) et donc pour le confort de l'utilisateur, et/ou de prolonger leur caractère ignifuge et donc leur durée de vie. Par ailleurs les textiles obtenus par le procédé selon l'invention respectent les normes humano-écologiques telles que l'Öko-Tex 100 classe 1.

[0049] La présente invention est maintenant illustrée au moyen des exemples qui suivent et qui ne présentent aucun but limitatif au regard de la portée de la présente invention, portée par ailleurs définie par les revendications annexées. Ces exemples illustrent notamment l'action de certains paramètres du procédé selon l'invention sur la polymérisation (donc la fixation) du revêtement ignifuge sur les fibres, qui, à côté de l'oxydation du polymère, favorise la résistance au lavage et la durée de vie des textiles ignifugés.

Exemple 1 :

[0050] Au tableau 1 ci-dessous on peut voir l'influence de différentes compositions du bain d'oxydation (1.0 à 1.18)

sur la résistance au lavage ainsi que sur la teneur en formaldéhyde libre des textiles ignifugés.

[0051] Si l'on compare 1.8 (utilisation de l'éthylène urée comme piègeur d'aldéhyde) avec 1.18 selon l'invention (mélange diacétone acrylamide/dihydrazide d'acide adipique en lieu et place de l'éthylène urée), l'on constate que bien que ces deux compositions soient pour le reste fort similaires, la composition 1.18 donne lieu à des revêtements ignifuges présentant à la fois une teneur en formaldéhyde libre nettement plus basse (165 contre 253 ppm) et un poids surfacique plus élevé (303 contre 291 g/m²) après oxydation et 1 lavage. La sélection d'un mélange diacétone acrylamide/dihydrazide au lieu d'un piègeur d'aldéhyde classique permet donc d'atteindre un optimum en termes de compatibilité humano-écologique et de résistance au lavage.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tableau 1																		
Composition	1.0 (sans additif)	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11	1.12/1.14	1.13	1.15	1.16	1.17	1.18
H ₂ O ₂ g/l	60	60	60	60	60	60	50	50	50	50	50	50	60	60	60	60	60	60
Prestogène g/l	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
TEA g/l	70	70	70	70	70	70	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Urée g/l	100	100	100	100	100	100	50	-	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
NaOH g/l	30	30	30	30	30	30	pH 10	pH 10	pH 10	pH 10	pH 10	pH 10	pH 10	pH 10	pH10	pH10	pH10	pH10
DAP g/l	-	20	-	10	-	10	-	10	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
MAP g/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	10	-	-	-	-
Ethylène urée g/l	-	-	10	10	-	-	-	-	10	-	10	-	10	10	10	10	10	-
Dihydraside d'acide adipique g/l	-	-	-	-	10	10	-	-	-	10	-	10	10	10	10	10	10	10
Diacétone acrylamide g/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	10
NH ₄ Cl g/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
Bicarbonate g/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄ g/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
SODA ASH g/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
Poids après oxydation et 1 lavage g/m ²	305	284	288	293	300	296	292	297	291	295	290	299	304 (12) 296 (14)	309	298	294	299	303
Odeur	ok	NH ₃	ok	NH ₃	ok	NH ₃	ok	NH ₃	ok	ok	ok	NH ₃	après 10' NH ₃	NH ₃	NH ₃	ok	NH ₃ *	ok

(suite)																		
Composition	1.0 (sans additif)	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11	1.12/1.14	1.13	1.15	1.16	1.17	1.18
Formaldéhyde libre ppm	640	320	238	302	320	338	248	296	253	242	239	262		212				165
* Forte odeur d'ammoniac																		

EP 2 524 993 A1

[0052] Le tableau 2 ci-dessous permet de comparer la résistance au lavage (50 lavages) de textiles en coton/polyester 50/50 ignifugés selon l'invention au moyen d'un mélange de dihydrazide d'acide adipique/diacétone acrylamide (échantillons 2.1 et 2.2 ci-après) à celle obtenue sans recourir à ce mélange (2.3 et 2.4). Les résultats d'essais de propagation de flammes limitée selon la norme EN ISO 15025 y sont également repris.

Tableau 2

Réf. échantillon	Poids en g		Perte de poids après 50 lavages %	Test d'inflammabilité
	Avant lavage	Après lavages		
2.1	843,5	839,1	0,5	réussi
2.2	876,3	868,5	0,9	réussi
2.3	309,0	288,5	6,6	échoué
2.4	305,6	288,7	5,5	échoué

[0053] L'effet favorable du mélange dihydrazide d'acide adipique/diacétone acrylamide sur la tenue au feu de textiles est démontré ici clairement.

Exemple 3 :

[0054] Incidence de la température du four sur la tenue au lavage de textiles (donc sur leur inflammabilité) et sur leur toucher.

[0055] Au tableau 3 ci-dessous sont réunis des résultats de tests pratiqués sur 8 échantillons de polyester/coton. Des résultats optimaux du point de vue de la résistance au lavage et du toucher sont obtenus pour des températures de four comprises entre 150 et 160°C.

Tableau 3

N°	Poids sec (g)	Poids après foulardage (g)	Emport (g)	Poids après fixation (g)	Température four (°C)	Add on (g)	Fixation/toucher	Perte de poids après lavage (%)
3.1	71,13	144,07	102,5	110,30	120	35,5	Pas de fixation	32,0
3.2	78,05	145,56	86,5	108,19	130	27,8	Fixation légère	17,0
3.3	75,60	148,62	96,75	108,06	140	30,0	Fixation	5,6
3.4	71,38	144,32	102,2	104,31	150	31,5	Fixation	0,9
3.5	73,20	150,53	105,64	107,61	160	31,9	Fixation/dur au toucher	0,8
3.6	73,22	153,06	104,80	108,30	170	32,4	Fixation/dur au toucher	0,8
3.7	75,10	152,55	103,12	107,87	180	30,2	Fixation/dur au toucher	0,8
3.8	77,38	151,23	95,43	111,30	190	30,5	Fixation/dur au toucher	0,9

Exemple 4 : Incidence de la température mesurée sur le textile et de son humidité relative (HR) à la sortie du four sur la tenue au lavage de textiles et sur leur inflammabilité.

[0056] Au tableau 4 sont réunis des résultats de tests d'inflammabilité (FR) pratiqués sur 9 échantillons de polyester/

cotton et réalisés selon la norme EN 531-532, après 50 lavages suivant ISO 1715797. La température T des échantillons est mesurée par l'intermédiaire de thermostrips.

Tableau 4

N° échantillon	HR (%)	Temps de séjour dans le four (s)	T (°C)	Test FR
4.1	35	30	<116	échoué
4.2	30	35	<116	échoué
4.3	20	40	<116	échoué
4.4	20	45	127	échoué
4.5	10	50	143	échoué
4.6	0-5	55	149	réussi
4.7	0	60	149	réussi
4.8	0	65	154	réussi
4.9	0	70	154	réussi

[0057] Le revêtement ignifuge des échantillons 4.1 à 4.3. disparaît complètement au lavage. Les échantillons 4.4 et 4.5 présentent une polymérisation partielle. A partir de 4.6 la polymérisation est totale, ce qui donne des tests d'inflammabilité satisfaisants. Des valeurs optimales de température et d'humidité relative du textile sont respectivement de 149 à 154 °C et de 0 %.

Revendications

1. Procédé de traitement d'ignifugation de textiles comprenant au moins les étapes suivantes :

- préparation d'un premier bain comprenant une composition à deux composants A et B, le composant A comprenant au moins un composé phosphoré et le composé B comprenant de l'urée et au moins un tampon pH ;
- imprégnation du textile à traiter dans le bain obtenu à l'étape a) dont le pH est compris entre en substance 4 et en substance 6 ;
- séchage du textile imprégné par chauffage, séchage au cours duquel se produit la réaction de polymérisation de l'urée du composant B et du composé phosphoré du composant A ;
- stabilisation et neutralisation par réaction d'oxydation du polymère obtenu à l'étape c) dans un deuxième bain ;
- lavage à l'eau et séchage du textile traité ; et
- récupération du textile ignifugé,

caractérisé en ce que le deuxième bain comprend, outre au moins un composé oxydant, un mélange de diacétone acrylamide et d'au moins un dihydrazide d'acide organique.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'au moins un composant phosphoré du composant A est un sel de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium .

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le sel de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium est produit sans excès de formaldéhyde.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'au moins un dihydrazide d'acide organique est sélectionné parmi les dihydrazides d'acide adipique, d'acide sébacique, d'acide succinique et d'acide isophtalique.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le dihydrazide d'acide adipique et le diacétone acrylamide sont présents dans le deuxième bain dans un rapport de concentrations pondéral de 1.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le dihydrazide d'acide adipique et le diacétone acrylamide sont chacun présents dans le deuxième bain à une concentration de 0,5% en poids de bain.

EP 2 524 993 A1

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le composant B comprend en outre au moins un agent oxydant.
- 5 8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'au moins un agent oxydant est le sulfonate de 3-nitro-benzène.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le premier bain est préparé en y ajoutant un agent adoucissant.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** dans lequel l'étape c) de séchage est effectuée à une température de four comprise entre 130°C et 165°C.
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'étape c) de séchage est effectuée à une température de four comprise entre 150°C et 160°C.
- 15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape d) d'oxydation est effectuée par augmentation du pH jusqu'à une valeur comprise entre 8 et 10, et au moyen de l'au moins un composé oxydant.
- 20 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel de l'eau oxygénée est utilisée à l'étape d) en tant que l'au moins un composé oxydant.

25

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 11 16 6319

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 2011/092119 A1 (CLIVER JAMES D [US] ET AL) 21 avril 2011 (2011-04-21) * alinéas [0006], [0040] - [0044], [0054] - [0058], [0062] - [0063], [0079] - [0084], [0098] - [0103]; revendication 13; exemples 1,11 *	1-13	INV. D06M13/285 D06M13/282 D06M13/12 D06M13/256 D06M13/272 D06M13/392 D06M13/41 D06M13/422 D06M15/43 D06M15/431 D06M15/667 D06M15/673 A41D31/00 C09K21/12
A	GB 1 453 296 A (CIBA GEIGY AG) 20 octobre 1976 (1976-10-20) * page 22, ligne 16 - ligne 44; exemple 1 * * page 38; tableau 15 *	1-13	
T	US 6 869 996 B1 (KRAJNIK JOHN M [US] ET AL) 22 mars 2005 (2005-03-22) * colonne 1, ligne 33 - ligne 47 * * colonne 3, ligne 26 - ligne 38 *		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) D06M A41D C09K
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 25 octobre 2011	Examineur Menard, Claire
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 11 16 6319

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

25-10-2011

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011092119 A1	21-04-2011	WO 2011049700 A2	28-04-2011
GB 1453296 A	20-10-1976	AUCUN	
US 6869996 B1	22-03-2005	AU 5474800 A	28-12-2000
		BR 0006677 A	02-05-2001
		CA 2339551 A1	14-12-2000
		EP 1141145 A2	10-10-2001
		WO 0075247 A2	14-12-2000

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4765796 A [0005]
- US 4842609 A [0005]
- US 4750911 A [0005]