

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 25429 A1**
(51) Cl. internationale : **C08J 5/18; D06P 1/32; D01F 2/00**
(43) Date de publication : **01.04.2002**

(21) N° Dépôt : **26518**
(22) Date de Dépôt : **11.02.2002**
(30) Données de Priorité : **10.08.1999 AT A1376/99**
(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/AT00/00216 08.08.2000**
(71) Demandeur(s) : **LENZING AKTIENGESELLSCHAFT, Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT)**
(72) Inventeur(s) : **RÜF, HARTMUT**
(74) Mandataire : **TMP AGENTS**

(54) Titre : **CORPS CELLULOSIQUES FAÇONNES ET COLORES.**
(57) Abrégé : **CORPS CELLULOSIQUES FAÇONNES ET COLORES.**

CORPS CELLULOSIQUES TEINTS FONDUS

La présente invention est relative à des corps inédits, teints, cellulosiques et moulés, ainsi qu'à un processus de production des corps moulés en question.

Pour les besoins de la présente description et de la requête de brevet, l'expression « corps fondus » indiquera en particulier les fibres et les pellicules. Au cas où, dans ce qui suit, l'expression « fibres » est utilisée, elle englobe les fibres et les pellicules, de même que d'autres corps moulés.

De nos jours, les fibres synthétiques, telles que les polyamides et polyester, aussi bien que les fibres visqueuses, sont teintées de manière rotative, conforme aux usages. Seuls sont utilisés pour la teinte rotative, les pigments granulés généralement commercialisables sous forme de marques ou de féculents.

De manière générale, les pigments sont répandus à l'état dissout ou en vrac à l'état solide. En ce qui concerne le procédé de teinture rotative visqueuse, les préparations de pigments sont jaugées soit par lots, soit à la strie de la viscosité principale.

Entre autres, les avantages de la teinture rotative sont les suivants :

L'acquisition de fournées substantielles, ayant une apparence de couleurs identique.

La teinture permet une importante rapidité de séchage.

Le moyen traditionnel de teinture, étant désuet, il n'est plus appliqué. Il en découle une économie d'énergie et de matières premières (produits chimiques, eau) ainsi qu'une contamination plus réduite par eau polluée.

Aucune perte de teinture n'est encourue.

Le problème de l'adhérence durant le processus de teinture (entaille) est évité.

Une répartition homogène de la teinture sur les fibres est opérée et partant, une infiltration uniforme de la teinture est effectuée.

Il est possible de procéder à des changements rapides des nuances des couleurs au cours du dosage de la rotation.

En alternative au développement de la viscosité, un certain nombre de procédés ont été récemment développés. Selon ces derniers, la cellulose est dissoute dans un diluant organique, sans la génération d'un dérivatif, en concordance avec un sel organique ou une solution aqueuse saline. Les fibres de cellulose résultant de telles solutions sont génériquement appelées Lyocell de BISFA (Le Bureau International pour la Normalisation des Fibres Artificielles). A l'instar de Lyocell, BISFA développe une fibre de cellulose générée par un processus giratoire, à partir d'un dissolvant organique. Par «dissolvant organique», BISFA entend un mélange d'un produit chimique organique avec de l'eau.

25 42 92
0 30

thermique des solutions cellulose-amine-oxides.

La façon d'appliquer le titanium dioxide aux fibres de cellulose est communément connue. Toutefois est-il qu'avec les fibres de cellulose, le titanium dioxide n'est pas utilisé en tant que colorant (pigment blanc), mais destiné aux besoins d'adhérence, c.à.d., la réduction de l'aspect clair, en contraste, par exemple, avec son utilisation en peintures ou vernis dans le secteur industriel. Une telle utilisation du titanium dioxide dans le procédé amine-oxide est présentée par le modèle WO-A-96/27638.

L'objet de la présente invention est de fournir des éléments cellulosiques teints, en particulier dans la gamme de couleurs jaune, orange, rouge et marron, qui peuvent être générées par la teinture rotative avec des colorants à base de métal lourd, en conformité avec le procédé amine-oxide.

Selon la présente invention, le dit objet est réalisé par l'utilisant d'un colorant pour teinture rotative qui, d'après l'examen de la stabilité thermique, réduit considérablement, la température des matériaux de moulage, et celle de l'agglomérat giratoire c.à.d., de la solution cellulosique dans l'amine-oxide tertiaire, respectivement, de 10°C au plus, en particulier de 5°C au plus. Il a été démontré que même les colorants dont la teneur en métal lourd est élevée, peuvent être utilisés dans le procédé amine-oxide, pourvu qu'ils soient en conformité avec ce critère ci-dessus développé.

Les corps cellulosiques teint fondus, objets de cette invention contiennent le colorant à base de métal lourd, de préférence à partir de 0.20 à 10 % par agglomérat, particulièrement à partir de 2.0 à 5.0% par agglomérat établi sur la cellulose.

Un colorant à base de titanium oxide ou spinelle ($MgAl_2O_4$) est particulièrement approprié à cet effet, où le titanium est en partie remplacé respectivement, par un ou plusieurs métaux lourds ainsi que le magnésium, lequel est partiellement ou totalement remplacé par un ou plusieurs métaux lourds.

En outre, l'invention est conçue sur la base de la découverte surprenante relative à certains pigments non organiques appartenant au groupe dénommé « pigments complexes colorés non organiques », qui contiennent des métaux lourds et qui n'affectent pas la stabilité thermique de la solution amine-oxide-cellulose et partant, sont considérablement adaptés à l'utilisation, dans le cadre du procédé amine-oxide.

Il est à noter en particulier, que le problème ci-dessus exposé relatif au jaunissement peut être résolu au moyen de tels colorants.

Selon une pratique antérieure connue, il s'agit au préalable, de considérer le fait que tous les métaux lourds dont les ions affichent négativement deux ou plusieurs degrés d'oxydation, affectent la stabilité thermique du système dans le cadre du procédé amine-oxide. Puisque cet effet est catalytique, et, -tel qu'il est évident- la catalyse peut être due à de très petites concentrations d'un élément catalytique actif, l'utilisation d'une catégorie de substances contenant des métaux lourds en tant que colorants pour la teinture rotative, dans le cadre du procédé amine-oxide, était parfaitement fortuite.

Selon H. Endrich, « Aktuelle anorganische Bunt-Pigmente » (Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1997), les pigments complexes non organiques colorés se divisent en deux catégories :

- pigments du rutile :

Il s'agit des oxydes de titanium où ce dernier est remplacé par des métaux lourds.

- pigments du spinelle :

Comprennent une multitude d'éléments de la composition de base A-B₂-O₄. Plusieurs de ces pigments, tels ceux du genre A-Fe₂-O₄, par exemple, ne sont pas compatibles avec le procédé amine-oxyde.

Toutefois, il est étonnant de constater que les pigments sur la base de spinelle (MgAl₂O₄), dans lesquelles le Mg a été partiellement ou totalement remplacé par des métaux lourds chromophoriques, s'avèrent compatibles avec le procédé amine-oxyde. Dans ce propos et, de manière générale, en relation avec la présente invention, le terme « spinelle » désigne le minéral spinelle, dont la formule chimique est MgAl₂O₄.

Conformément, le ou les métaux lourds sont sélectionnés à partir d'un groupe comprenant le nickel, le chromium, le manganèse, l'antimonite et le cobalt, se présentant, de préférence sous forme d'oxyde.

De préférence, les oxydes de titanium trempés dans des oxydes de métaux lourds sont dénommées pigments de rutile avec lesquels, la grille de rutile du dioxyde de titane absorbe le nickel (II), l'oxyde ou chromium (III), l'oxyde ou le manganèse (II) l'oxyde en tant que composant chromophorique, aussi bien que, par exemple, l'antimonite(V), l'oxyde ou niobium(V), l'oxyde destinée aux synchronismes d'atomicité, tel que le titanium. (F.Hund, Angew.Chemie 74, 23(1962)).

Les reproductions préférées des corps cellulose teints fondus de l'invention sont ainsi caractérisées par le fait que les dits corps contiennent un colorant sur la base de l'oxyde titanium, partiellement remplacé par le nickel(II), l'oxyde, le chromium (III) l'oxyde ou le manganèse(II) l'oxyde et par l'oxyde d'antimonite(V).

Dans le cadre d'une meilleure reproduction, les corps en question contiennent un colorant sur la base spinelle (MgAl₂O₄), où le magnésium est partiellement ou totalement remplacé par le cobalt.

Au niveau de l'incorporation à la grille de réception, les oxydes de métaux perdent leurs caractéristiques chimiques, physiques et physiologiques. Le jaune nickel-titanium est un pigment du citrine. La couleur jaune du chromium-titanium varie en fonction de la température et la dimension des particules, du jaune léger à l'ocre moyen. De plus amples détails relatifs aux pigments utilisés selon la présente invention sont fournis par H. Endrich, « Actiengesellschaft, Ludwigshafen, Allemagne, sous leurs

dénominations commerciales, telles que détaillés ci-après :

Indice de couleur(I.C.)Pigment dénomination commerciale	Dopage du titanium dioxyde	BASF-
CI Pigment Jaune 53/77788 Gelb K 1011	nickel/antimonite	Sicotan
CI Pigment jaune 24/77310 Gelb K 2001FG	chromium/antimonite	Sicotan
CI Pigment jaune 24/77310 Gelb K 2011	chromium/antimonite	Sicotan
CI Pigment jaune 24/77310 Gelb K 2107	chromium/antimonite	Sicotan
CI Pigment jaune 24/77310 Gelb K 2112	chromium/antimonite	Sicotan
CI Pigment jaune 164/77899 Braun K 2711	manganèse/antimonite	Sicotan

Malgré leur teneur élevée en métal lourd, les pigments susmentionnés sont inoffensifs et n'ont pas d'incidences toxiques. Les chromium / nickel / manganèse / antimonite / sont biologiquement neutres par rapport au pigment . Par conséquent, les pigments peuvent également être utilisés dans les emballages de produits alimentaires.

Le corps cellulosique teint et fondu, objet de cette invention, consiste en une fibre ou pellicule et, est produit en conformité avec un procédé amine-oxide.

L'invention a également trait à un processus de production de corps cellulosiques teints et fondus, où une solution cellulosique en oxyde amine aqueuse tertiaire est constituée à l'aide d' instruments de fonte, dont un instrument de moulage dénommé « spinneret » et plongée dans un bain de précipitation via une bouche d'air, afin de propulser la cellulose dissoute, par lequel un colorant est ajouté à la solution de cellulose et/ou un précurseur de la dite solution et, est caractérisée par l'injection d'un colorant contenant du métal lourd, qui réduit l'augmentation de la température de la solution cellulosique dans l'amine-oxide par 10°C au plus, en particulier par 5°C au plus.

Selon le processus relatif à l'invention, il s'agit d'ajouter, de préférence, un colorant à base de titanium oxide ou spinelle ($MgAl_2O_4$). Le titanium est alors, totalement ou partiellement remplacé par un ou plusieurs métaux lourds et, respectivement, le magnésium totalement ou partiellement remplacé par un ou plusieurs métaux lourds.

L'invention a, en outre, trait à l'utilisation de colorant à base de métaux lourds, destinés aux corps cellulosiques teints et fondus, lequel colorant réduit la température de la solution cellulosique en amine-oxide tertiaire par 10°C au plus, en particulier par 5°C au plus, en fonction du test de stabilité thermique décrit ci-dessous.

De préférence, l'oxyde titanium ou spinelle ($MgAl_2O_4$) est utilisé en tant que colorant pour corps cellulosiques moulés, en remplaçant le titanium contenu dans l'oxyde de titanium, par un ou plusieurs métaux lourds et le magnésium contenu dans la spinelle est partiellement ou totalement remplacé par un ou plusieurs métaux lourds.

Dans les développements suivants, la présente invention sera décrite avec davantage de détails, illustrés par des exemples.

Exemple 1.

Effets de diverses des teintures sur la stabilité thermique des masses rotatives NMMO, selon l'invention :

Teintures testées :

A : CI Pigment Jaune 53/77788 (Sicotan Gelb K 1011)

B : CI Pigment Jaune 24/77310 (Sicotan Gelb K 2011)

C : CI Pigment Jaune 164/77899 (Sicotan Braun K 2711)

D : CI Pigment bleu 28/77899 (Sicopal Blau K 6310 ; fabricant : BASF AG, Ludwigshafen, Allemagne) ; un pigment spinelle à base de $MgAl_2O_4$, où la magnésium est totalement remplacé par le cobalt.

Procédure de test (test de stabilité thermique) :

Les épreuves ont été réalisées au moyen d'un dispositif Sikarex (Sikarex TSC 512, auteur : System-Technik AG Rüschtlikon, Suisse). De cette façon, l'agglomérat rotatif est chargé thermiquement sur le Sikarex selon un programme thermique déterminé jusqu'à ce qu'une réaction exothermique se produise (désintégration de l'agglomérat).

11.5 g de l'agglomérat rotatif pulvérisé dont 13.5% w/w de cellulose, 75% w/w NMMO et 11.5% w/w d'eau, ainsi que 5% w/w des teintures A,B ,C ou D, à base de cellulose, ont été harmonieusement mélangés et jaugés selon les normes Sikarex, après avoir subi l'épreuve du vaisseau de pression et, sur le Sikarex, assujettis à un test progressif isothermique. En procédant ainsi, un réchauffement à 90°C a été obtenu dans une première étape, à une cadence de chauffage de 6°C/h, suivie par d'une période de stabilisation, durant laquelle un ajustement à la cadence de chauffage de 6°C a été réalisé. Par la suite, un réchauffement à 180°C a été atteint dans une seconde étape à la même cadence de chauffage. La température de l'agglomérat rotatif dans le Sikarex a également été contrôlée.

En guise de rapprochement, un agglomérat rotatif E non mélangé à la teinture, a également été éprouvé au Sikarex, sous des conditions identiques (valeur neutre).

Les variantes de température jaugées pour les divers agglomérats rotatifs A-E, font l'objet d'illustrations au schéma 1, où la température T de la couverture chauffante est introduite en °C sur l'abscisse alors que la différence de température delta T entre

l'échantillon et la couverture chauffante est introduite en °C sur l'ordonnée.

Le terme «température élevée» indique que la température de l'agglomérat rotatif dépasse de 10°C celle la couverture chauffante, du fait de réactions exothermiques.

La température élevée de l'agglomérat rotatif, sans colorants aditifs (courbe E) atteint approximativement 165°C. En y ajoutant les colorants A,B,C et D, la température élevée de l'agglomérat rotatif est réduite de 2°C approximativement.

Les résultats prouvent que la stabilité thermique de l'agglomérat rotatif d'une cellulose-NMMO n'est pas affectée par l'addition de 5% de chaque colorant utilisé conformément à la présente invention.

Exemple 2

L'action à mener est identique à celle de l'exemple 1, toutefois, au lieu des teintures conformes à l'invention, on utilise les pigments contenant les métaux lourds suivants :

F : bismuth vanadate - CI Pigment jaune (Scopal Gelb K1160 FG)

G: cuivre phthalocyanine - CI Pigment bleu 15 :3 (Aquarinblue 3G ; fabricant : Tennants Textile colours Ltd., Irlande du Nord)

Les résultats figurent au schéma 2, où la température T est introduite en °C sur l'abscisse alors que la différence de température delta T entre l'échantillon et la couverture chauffante est introduite en °C sur l'ordonnée.

Le schéma 2 montre que les colorants F et G réduisent, respectivement, la température élevée de l'agglomérat rotatif de 165°C (courbe E) à 150°C (courbe F) ou à 149°C (courbe G), soit une diminution de 15 ou 16°C. Les pigments testés catalysent ainsi, la réduction thermique au niveau de l'agglomérat rotatif à l'opposé des pigments utilisés en conformité avec l'invention et de ce fait, les premiers ne sont pas acceptables en tant que teintures dans le cadre du processus de l'amine-oxyde.

Exemple 3

Mélangés avec les teintures A, B,C, ou D, les agglomérats rotatifs, sont alors reliés aux fibres 1.7 dtex à 115°C conformément à l'exemple 1. Avec un bon comportement rotatif,

les fibres citrines (teinture A), les fibres ocrées (teinture B), les fibres brunes (teinture C) et les fibres bleues (teinture D) ont pu être obtenues.

Les requêtes amendées :

1. Un corps cellulosique fondu se distingue par le fait qu'il contient un colorant à base de titanium oxide ou spinelle ($MgAl_2O_4$), où le titanium est partiellement remplacé par un ou plusieurs métaux lourds et, respectivement, le magnésium, par un ou plusieurs métaux lourds et par le colorant réduisant ainsi la température de la matière cellulosique fondue de $10^\circ C$ au plus, en particulier, de $5^\circ C$ au plus, conformément au test de la stabilité thermique ci-dessus décrit.
2. Un corps cellulosique fondu se distingue, conformément à la requête 1, par le fait qu'il contient un colorant à base de métaux lourds d'une teneur variant de 0.20 à 10% par agglomérat, de préférence 2.0 à 5.0% par agglomérat, basé sur la cellulose.
3. Un corps cellulosique fondu se distingue, conformément aux requêtes 1 ou 2, par le fait que le ou / les métaux lourds sont sélectionnés à partir d'un groupe se composant du nickel, du chrome, du manganèse, de l'antimonite et du cobalt.
4. Un corps cellulosique fondu se distingue, conformément aux requêtes 1 à 3, par le fait que le ou / les métaux lourds sont présents sous forme d'oxyde.
5. Un corps cellulosique fondu se distingue, conformément à la requête 4, par le fait qu'il contient un colorant à base d'oxyde de titanium, partiellement ou totalement remplacé par le nickel (II), l'oxyde et l'antimonite(V) oxyde.
6. Un corps cellulosique fondu se distingue, conformément à la requête 4, par le fait qu'il contient un colorant à base d'oxyde de titanium, partiellement ou totalement remplacé par le chromium (III), l'oxyde et l'antimonite(V) oxyde.
7. Un corps cellulosique fondu se distingue, conformément à la requête 4, par le fait qu'il contient un colorant à base d'oxyde de titanium, partiellement ou totalement remplacé par le manganèse (II), l'oxyde et l'antimonite(V) oxyde.
8. Un corps cellulosique fondu se distingue, conformément à la requête 4, par le fait qu'il contient un colorant à base de spinelle ($MgAl_2O_4$), le magnésium étant partiellement ou totalement remplacé par le cobalt.
9. Un corps cellulosique fondu se distingue, conformément aux requêtes 8, par le fait qu'il s'agit d'une fibre ou pellicule.
10. Un corps cellulosique fondu se distingue, conformément aux requêtes 8, par le fait

qu'il soit généré par le procédé amine-oxide.

11. Un processus destiné à la production de corps cellulosiques fondus, conformes à l'une ou l'autre des requêtes 1 à 10, où une solution cellulosique est préparée, dans de l'oxyde amine tertiaire aqueux, au moyen d'un outil de moulage, tel que, en particulier un « spinneret » et, est orientée vers un bain de vélocité à travers une ouverture d'air, en vue de répandre la cellulose dissoute, à laquelle un colorant et/ou un précurseur de la solution cellulosique sont ajoutés. Cette solution se distingue par le fait qu'un colorant contenant du métal lourd à base de d'oxyde titanium ou spinelle ($MgAl_2O_4$) y est ajouté. Le titanium est remplacé par un ou plusieurs métaux lourds et le magnésium est partiellement ou totalement par un ou plusieurs métaux lourds, respectivement, dont le colorant réduit l'augmentation de la température de la solution cellulosique dans l'oxyde amine tertiaire de $10^\circ C$ au plus, en particulier de $5^\circ C$ au plus, conformément au test de stabilité sus décrit.

12. L'utilisation d'un colorant contenant du métal lourd à base d'oxyde de titanium ou spinelle ($MgAl_2O_4$) en guise de colorant pour corps cellulosiques moulés, le titanium étant partiellement remplacé par un ou plusieurs métaux lourds et le magnésium que contient la spinelle étant, respectivement, partiellement ou totalement remplacé par un ou plusieurs métaux lourds, dont le colorant réduit l'augmentation de la température de la solution cellulosique dans l'oxyde amine tertiaire de $10^\circ C$ au plus, en particulier de $5^\circ C$ au plus, conformément au test de stabilité sus décrit.

Un procédé confirmé, en vue de la production des fibres Loycell est connu sous la dénomination procédé amine-oxide. Il consiste en l'évaporation de l'excédent d'eau, suivie par la génération d'une solution cellulosique, à partir d'une suspension de cellulose dans l'amine-oxide aqueuse tertiaire, soit, par prédilection, le N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO). Cette solution est expulsée au moyen d'un dispositif à faibles rotations. Les filaments ainsi constitués sont dirigés vers un bain de précipitation par le biais d'une cavité aérée et sont lavés et séchés. Un tel procédé est, à titre d'exemple, connu aux U.S. par sa référence A-4246221.

En raison des avantages élémentaires de la teinture rotative, une tentative de développement des façonnages de la dite teinture a été effectuée en vue de d'étendre le procédé de séchage par rotation aux fibres Loycell. Cependant, de par ce fait, il a été prouvé que l'utilisation de la teinture par rotation effectuée parallèlement au procédé amine-oxide engendre plusieurs problèmes.

A titre d'exemple, les accumulations des pigments, teintures et additifs (à partir des préparations de pigments, par exemple) sont susceptibles de se produire à cause du procédé de recyclage des amine-oxides. En dehors de l'instabilité thermique des solutions à base de la cellulose-amine-oxide, l'éventail de sélection des colorants est très limité. En outre, les problèmes engendrés par la rotation des particules agglomérées de pigments sont à appréhender.

Le modèle pratique autrichien AT-GM-002 207 UI révèle que les colorants appropriés pour la teinture des fibres Loycell doivent être insolubles dans la solution cellulosique, à hauteur de +95% par agglomérat, sur la base, respectivement, d'un cas de colorant utilisé à l'origine et / ou de précurseurs de colorants, dont seuls ceux qui contiennent du métal ne devraient pas être ajoutés à la suspension préparée préalablement à la production de la dite solution, mais peuvent absolument être ajoutées à la solution rotative, en cas de non solvabilité suffisante.

Sur le schéma 1 du modèle AT-GM 002 207 UI, le colorant Sandorin Blue 2 GLS20 est considéré comme pigment insoluble. Ce colorant contient du cuivre (métal lourd).

Les enquêtes effectuées par les concepteurs de la présente invention ont démontré que, du fait de la baisse de la stabilité thermique de la solution cellulosique, de tels pigments ne sont pas adéquats à l'utilisation en association avec les amine-oxides, outre le fait que le degré de leur non solvabilité est en lui même insuffisant. Toutefois, la sollicitation est certaine pour utiliser des colorants sélectionnés à partir de la variété considérable de colorants contenant du métal lourd et destinés à la teinture rotative par le procédé amine-oxide.

Les pigments classiques minéraux des gammes des couleurs jaune et orange, étant écologiquement contestables, sont le cadmium sulfite et le plomb chromate. D'autres pigments sont écologiquement affirmés, tels que, par exemple, les oxydes de fer synthétiques et naturels, qui sont largement utilisés dans les gammes de couleurs jaune/rouge/marron/noir. Toutefois, il est évident que le fer réduit considérablement la stabilité

FIG. 1

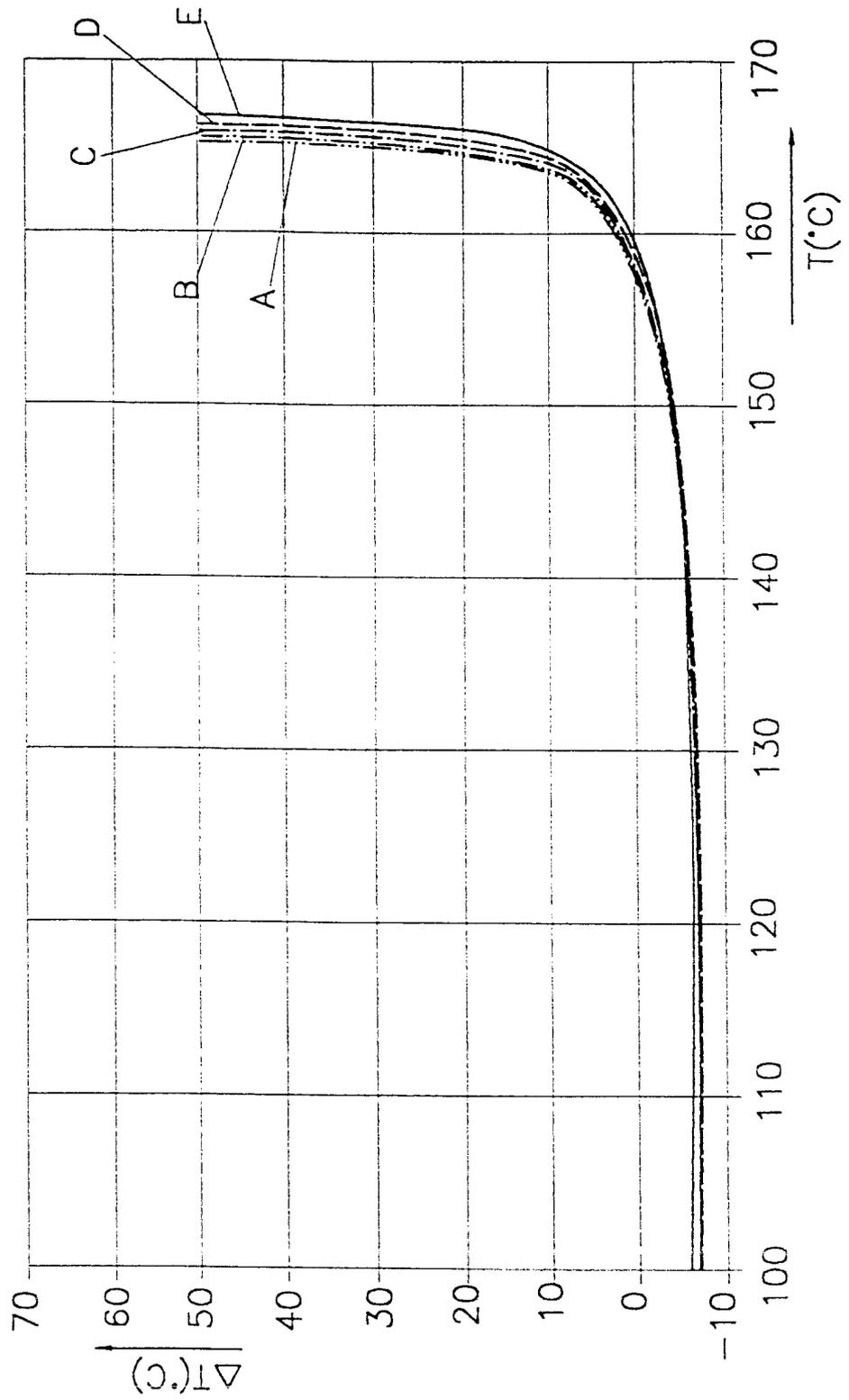


FIG. 2

