

499 H

G. MARTIN
BLANCHIMENT
TEINTURE
ET
IMPRESSION

4-22

COLLECTION ARMAND COLIN N° 194

ECOLE CENTRALE DE LILLE

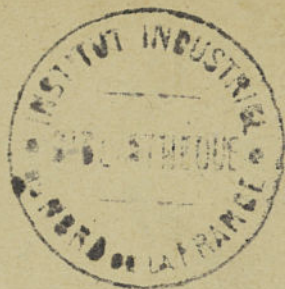


D000000863

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

~~EC. 145.A.~~

~~3739~~



K/6
10.11.1907

n° 22

499

83

Blanchiment
Teinture
et
Impression

DU MÊME AUTEUR

Les Matières colorantes artificielles.

Un vol. de la "Collection Armand Colin". 1935.

N° 194.

COLLECTION ARMAND COLIN
(Section de Chimie)

Blanchiment
Teinture
et
Impression

par

Georges MARTIN

Agrégé de l'Université
Directeur

à la Société Anonyme des Matières Colorantes
et Produits chimiques de Saint-Denis

15 Figures



LIBRAIRIE ARMAND COLIN
103, Boulevard Saint-Michel, PARIS

1936

Tous droits réservés

Tous droits de reproduction,
de traduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.

Copyright 1936, by Max Leclerc et Cie

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

AVANT-PROPOS

Les industries du blanchiment, de la teinture et de l'impression comptent parmi les plus importantes de notre pays. Les découvertes modernes faites dans le domaine des sciences chimiques ont amené une évolution importante dans leurs méthodes et dans leur technique.

Entre les nombreuses et copieuses publications scientifiques relatives à ces questions, et les recueils de recettes remis par les fabricants de matières colorantes à leur clientèle, nous avons pensé qu'il y avait place pour un ouvrage dont la seule prétention serait de donner une idée générale, mais aussi précise que possible, des méthodes actuellement utilisées dans ces branches de l'activité économique.

Leur compréhension exige la connaissance des propriétés des matières colorantes et des textiles. Les premières ont été étudiées dans notre livre sur « Les Matières Colorantes Artificielles », et le début du présent volume est consacré à l'étude sommaire des principales fibres. En possession de ce bagage, le lecteur abordera très facilement les chapitres relatifs au blanchiment, à la teinture et à l'impression des textiles, dans lesquels nous nous sommes efforcés de ne citer que les faits importants, en donnant autant que possible pour chacun d'eux les raisons précises qui justifient telle ou telle méthode opératoire. Des recettes tirées de la pratique

industrielle accompagnent les exposés théoriques et permettent de les mieux comprendre.

Nous estimerons avoir atteint notre but si, après avoir lu ces pages, le lecteur a compris que le Blanchiment, la Teinture et l'Impression sont des industries vraiment scientifiques, d'où l'empirisme doit être chassé, et dans lesquelles les hommes pourvus de connaissances chimiques suffisantes sont seuls capables de jouer un rôle utile.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION

PREMIÈRE PARTIE

LES FIBRES TEXTILES

CHAPITRE PREMIER

PROPRIÉTÉS DES FIBRES TEXTILES

Les différentes fibres que la nature fournit à l'homme ont des constitutions et des propriétés très différentes selon qu'elles sont d'origine végétale ou animale. Il est indispensable de connaître ces propriétés avant d'entreprendre l'étude générale du blanchiment, de la teinture et de l'impression. C'est pourquoi les premières pages de ce volume sont réservées à l'examen sommaire des caractéristiques des textiles.

Les fibres végétales les plus importantes sont le coton, le lin, le chanvre et le jute. Comme elles sont constituées en majeure partie par de la cellulose, on les appelle également fibres cellulosiques. On comprend également sous cette désignation les fibres artificielles de cellulose régénérée comme la viscosse.

Les fibres animales les plus importantes sont la laine et la soie naturelle.

PROPRIÉTÉS DES FIBRES CELLULOSIQUES

Les divers traitements que l'on fait subir à ces fibres avant de les utiliser dans les arts textiles ont pour but de

séparer autant que possible la cellulose des matières naturelles qui l'accompagnent : graisses, cires, matières colorantes, pectiques, ligneuses, etc. Les propriétés des fibres celluloses se rattachent donc intimement à celles de la cellulose pure.

Constitution. — La cellulose est un hydrate de carbone dont la formule moléculaire est un multiple de la formule analytique simple $C^6H^{10}O^5$. La description des travaux entrepris pour déterminer sa formule développée dépasserait le cadre de cet ouvrage. On notera simplement que l'édifice moléculaire de ce composé comporte de nombreux groupements hydroxyles $-OH$. La présence des fonctions alcooliques permet d'expliquer la plupart des réactions de la cellulose.

Action de la chaleur sèche. — La cellulose supporte sans dommage une température de 150° . Chauffée en vase clos, elle charbonne et donne des vapeurs contenant, entre autres, de l'acide acétique. A l'air libre, elle brûle sans laisser de résidu avec formation de CO^2 et H^2O , et sans dégager d'odeur particulière, comme c'est le cas pour les textiles d'origine animale.

Action de l'eau. — L'eau est sans action sur la cellulose quand la température ne dépasse pas 160° . A la température ordinaire, et dans une atmosphère saturée d'humidité, la cellulose retient environ 12 % de son poids d'eau.

Action des acides minéraux. — Les acides minéraux concentrés attaquent rapidement la cellulose. Ainsi l'acide sulfurique 66° B \acute{e} dissout le coton, en le transformant en dextrine. Les acides minéraux dilués et froids sont sans action sur la cellulose lorsque le con-

tact ne dépasse pas quelques heures. A chaud, et même à froid par contact prolongé, elle s'hydrolyse peu à peu, et donne une substance friable, l'hydrocellulose ($C^{12}H^{22}O^{11}$)ⁿ. Cette propriété est utilisée dans l'opération du carbonisage ou épauillage chimique, destinée à éliminer les impuretés végétales contenues dans la laine. Les fibres, imbibées d'acide sulfurique (densité 2 à 5° Bé), ou imprégnées d'acide chlorhydrique gazeux, sont soumises pendant 20 à 30 minutes à l'action d'une température d'environ 100°. Dans ces conditions, les fibres animales restent intactes, tandis que le coton, la paille, les chardons et les autres matières cellulosiques sont transformés en hydrocellulose qui tombe facilement en poussière et se sépare ainsi des fibres animales sous la moindre action mécanique.

L'acide nitrique concentré et chaud attaque la cellulose avec formation d'acide oxalique. L'acide nitrique concentré et froid, ou mieux le mélange sulfonitrique, estérifie plus ou moins les fonctions alcool de la cellulose en donnant des nitrocelluloses. Elles servent à la fabrication de la rayonne¹ de Chardonnet et des cotons-poudre.

Action des acides organiques. — Les acides organiques comme les acides formique, acétique, tartrique, citrique n'ont pas d'action sensible sur la cellulose. Par contre, l'acide oxalique l'attaque comme le ferait un acide minéral étendu.

Toutefois, sous l'action de l'acide et de l'anhydride acétique et en présence d'un déshydratant comme l'acide sulfurique, la cellulose peut être transformée en triacétate de cellulose. La saponification partielle de cet ester

1. Le terme « rayonne » remplace l'appellation ancienne de soie artificielle. D'après la réglementation actuelle, le mot « soie » ne doit s'appliquer qu'aux fibres naturelles provenant des vers à soie.

donne une matière plastique, l'acétyl-cellulose, utilisée pour la préparation d'une rayonne dont les propriétés chimiques et les affinités tinctoriales sont tout à fait différentes de celles de la cellulose. En particulier, l'acétyl-cellulose est très soluble dans l'acétone et l'acide acétique glacial, ce qui la différencie de toutes les autres fibres textiles. Sous l'action des alcalis, et surtout à chaud, l'acétyl-cellulose est saponifiée et transformée en cellulose.

Action des alcalis. — Les sels alcalins comme le carbonate de soude, les alcalis caustiques en solution étendue (jusqu'à 80 g par litre), sont sans action sur la cellulose, même à 120-130°. Toutefois, sous les actions concomitantes de la chaleur, de l'oxygène et d'un alcali, la cellulose est transformée plus ou moins complètement en oxy-cellulose, moins résistante que la cellulose et possédant des propriétés chimiques et tinctoriales différentes (voir ci-après, action des oxydants).

Les alcalis caustiques concentrés et froids, par exemple la lessive de soude à 30° Bé, transforment la cellulose en alcali-cellulose $C^6H^{10}O^5$, NaOH qui, avec l'eau, fournit de l'hydracellulose, $C^6H^{10}O^5$, H^2O . Cette réaction est accompagnée de modifications importantes des propriétés physiques de la fibre. En traitant un fil de coton par de la soude à 30° Bé, sa longueur diminue de 25 % environ ; si on empêche mécaniquement cette contraction, le fil devient plus brillant et plus résistant à la traction. Ce phénomène est appelé mercerisage du nom de l'Anglais Mercer qui le découvrit en 1846. La cellulose mercerisée acquiert une plus grande affinité pour les colorants.

Action des oxydants. — A la température ordinaire, les oxydants tels que les hypochlorites, l'eau oxygénée, les persels, le permanganate de potassium, l'ozone, n'atta-

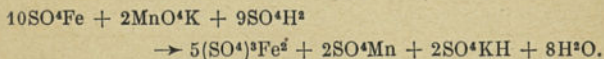
quent pas sensiblement la cellulose s'ils sont peu concentrés et si la durée de leur action ne dépasse pas quelques heures. Dans ces conditions, ils détruisent seulement les matières colorantes naturelles existant dans les fibres végétales, et c'est sur cette propriété qu'est basée une des phases du blanchiment. Par contre, si la concentration est assez forte et la température élevée, la cellulose est attaquée et transformée en oxycellulose, au détriment de la résistance de la matière.

Sa présence peut être décelée par traitement dans une solution de colorant basique comme le Bleu de méthylène, qui teint plus fortement l'oxycellulose que la cellulose. On peut également la mettre en évidence par la détermination de l'indice de cuivre, qui est basée sur les propriétés réductrices de l'oxycellulose. L'indice de cuivre est le nombre de grammes de cuivre que 100 g de matière peuvent faire passer de l'état cuivrique à l'état cuivreux. On détermine cet indice comme suit :

On pèse 1 g de cellulose que l'on fait bouillir 3 minutes avec 40 cm³ de liqueur de Fehling. L'oxycellulose provoque la formation d'oxydure Cu²O. On traite alors par une solution titrée de sulfate ferrique que l'oxydure réduit en sulfate ferreux



On dose le sulfate ferreux par le permanganate de potassium



On déduit facilement l'indice de cuivre de la quantité de permanganate utilisée.

Le coton naturel a un indice de cuivre voisin de 0,005. Cet indice atteint 0,4 après un blanchiment un peu poussé, et monte à 4 avec de la cellulose fortement altérée.

Action des sels et complexes métalliques. — Certains sels métalliques, comme le chlorure de zinc en solution à 60 % et à chaud, dissolvent la cellulose. L'attaque a lieu à froid si la solution est acide. L'oxyde de cuivre en solution ammoniacale, ou liqueur de Schweitzer, dissout également la cellulose ; cette propriété est mise à profit dans la fabrication de la rayonne au cuivre.

PROPRIÉTÉS DES FIBRES ANIMALES

Les fibres animales ont deux origines : elles proviennent de la toison des animaux (moutons, chèvres, chameaux, lapins, etc.) et se rattachent au type *laine* ; ou bien de la sécrétion de certaines chenilles, comme le *Bombyx mori*, et se rattachent au type *soie*.

Tandis qu'il est possible d'extraire des fibres végétales un composé de constitution bien déterminée, la cellulose, on n'est pas parvenu à faire une opération semblable pour les fibres animales dont la structure intime est plus mal connue.

Laine. — Il ne sera question ici que de la laine du mouton, les autres fibres de toison possèdent des propriétés très voisines de celles de cette dernière. Les propriétés chimiques rappelées ci-après s'entendent pour la laine débarrassée de toutes les impuretés qui la souillent : terre, excréments, suint, etc. (voir page 33).

Composition. — La laine pure est constituée par une matière renfermant les éléments suivants :

Carbone	49,25 % environ
Hydrogène	7,57 % —
Oxygène	23,66 % —
Azote	15,80 % —
Soufre	3,66 % —

Ces proportions peuvent varier d'une laine à l'autre, et ne correspondent pas à une formule simple. Les pro-

priétés chimiques de cette fibre permettent cependant de présumer l'existence dans sa molécule de groupements fonctionnels déterminés (voir page 11).

Action de la chaleur sèche. — Jusqu'à 100-110°, la laine n'est pas sensiblement attaquée par la chaleur. Vers 130°, elle laisse dégager de l'ammoniaque ; vers 150°, apparaissent des produits sulfurés. En continuant à chauffer, elle se carbonise en dégageant une odeur de corne brûlée.

Les fibres de laine, qui sont élastiques à la température ordinaire, deviennent plastiques vers 100° (analogie avec la corne). Cette propriété est utilisée dans l'opération dite du potting, qui consiste à enrouler les tissus sur un tambour plongé dans l'eau bouillante, puis à les laisser refroidir lentement. Les déformations réversibles que les fibres avaient subies au cours des opérations de filature et de tissage deviennent permanentes par suite de leur passage par l'état plastique à température élevée.

Action de l'eau. — La laine traitée pendant longtemps à l'eau bouillante cède une matière gélatineuse, que l'on a appelée l'élasticum ; cette perte de matière est accom-

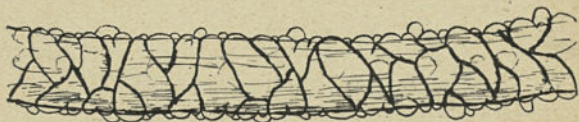


FIG. 1. — RÉACTION D'ALLWÖRDEN
SUR UNE FIBRE DE LAINE INTACTE.

pagnée de modifications sensibles des propriétés tinctoriales de la fibre. La disparition plus ou moins complète de l'élasticum peut être mise en évidence par la réaction d'Allwörden : l'eau de chlore oxyde l'élasticum et le transforme en une substance de volume plus considérable. En traitant de la laine intacte par ce réactif et en l'exami-

nant au microscope, on la voit se gonfler et former des hernies autour des points les plus résistants de l'enveloppe de la fibre ; ce phénomène est d'autant plus atténué que la laine est plus fortement attaquée (fig. 1).

La laine chauffée sous pression avec de l'eau est rapidement attaquée dès que la température dépasse 125°.

Action des acides minéraux. — L'acide sulfurique concentré dissout la laine. L'acide étendu à 20 % ne l'attaque pas sensiblement à froid.

L'acide sulfurique très étendu (10 g par litre), n'endommage pas la laine, même au bouillon. Toutefois, une certaine quantité d'acide semble se combiner à la fibre, car il est impossible de l'éliminer complètement par simple rinçage. La laine se comporte donc comme si elle possédait une fonction basique. L'acide chlorhydrique se comporte à peu près vis-à-vis de la laine comme l'acide sulfurique.

L'acide nitrique très étendu (1 à 2 %) n'attaque pas sensiblement la laine. A une concentration plus forte, il la jaunit. L'acide fumant l'attaque avec une très grande énergie.

L'acide nitreux naissant réagit sur la laine en donnant un composé s'apparentant aux diazoïques, et susceptible de copuler avec du β -naphtolate de soude en donnant une coloration brune. Cette réaction est caractéristique de la fonction amine $-NH_2$, dont la présence était déjà rendue vraisemblable par l'action des acides.

Action des acides organiques. — Les acides organiques n'ont pas d'action sensible sur la laine. Par contre, l'anhydride acétique est susceptible de réagir sur la laine sèche en présence de déshydratants comme l'acide sulfurique. La fibre augmente de poids et son affinité pour les colorants acides est fortement diminuée. Cette acétylation de la laine en vue de son immunisation en teinture est passée depuis quelques années dans la pratique industrielle.

Action des alcalis caustiques. — La soude concentrée et froide fait gonfler la laine, sans la modifier profondément. Par contre, les solutions étendues l'attaquent énergiquement. A chaud, une solution de soude caustique à 2 % la dissout très vite. La potasse caustique, le carbonate de soude, le sulfure de sodium agissent de la même manière. Les solutions obtenues noircissent au contact du plombite de soude, par suite de la formation de sulfure de plomb, caractérisant l'existence du soufre dans la laine.

Action de l'ammoniaque. — Les solutions ammoniacales sont sans action marquée sur la laine.

Action du chlore et des hypochlorites. — Le chlore se combine avec une partie du soufre de la laine en donnant du chlorure de soufre. Il fait gonfler la fibre (réaction de l'élasticum). Sous l'action modérée des hypochlorites ou de certains composés organiques chlorés comme la chlo-

ramine $\text{CH}^3\text{—C}^*\text{H}^4\text{—SO}^2\text{—N}$ $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Na} \end{matrix}$, la laine devient plus brillante, perd la propriété de se feutrer et acquiert une plus grande affinité pour les colorants (voir page 166).

Action des sels. — Les solutions de sels de chrome, de fer, de cuivre, d'alumine, etc. sont décomposées par la laine à la température de l'ébullition, avec formation d'oxydes métalliques qui se combinent à la fibre. Ces complexes se comportent comme mordants pour la teinture au moyen de certains colorants.

Constitution chimique de la laine. — Les différentes réactions mentionnées ci-dessus permettent de se faire une idée de la structure chimique de la laine.

L'action des acides minéraux et de l'acide nitreux mettent en évidence la présence de groupements aminés —NH^2 . L'action de la chaleur (dégagement de NH^3), permet de supposer la présence d'une fonction amide

—CO—NH². Enfin l'action des sels métalliques semble indiquer l'existence d'une fonction acide —COOH.

On n'est pas exactement renseigné sur la façon dont le soufre est fixé sur la molécule.

Soie. — Le fil de soie sécrété par le ver à soie est constitué par deux brins parallèles de fibroïne, agglutinés par une substance gélatineuse, le grès ou séricine. Le grès est séparé de la fibroïne par dissolution dans un bain de savon bouillant. Les propriétés mentionnées ci-après sont celles de la soie décreusée ou fibroïne, qui représente 70 à 75 % du poids de la soie naturelle ou soie grège.

Composition. — L'analyse des fibres de soie montre qu'elles renferment les éléments suivants :

Carbone	48,40	% environ
Hydrogène	6,50	% —
Azote	18,40	% —
Oxygène	26,70	% —
Soufre		traces
Matières minérales		traces.

Cette constitution est voisine de celle de la gélatine. Elle diffère essentiellement de celle de la laine par la proportion très faible de soufre qu'elle renferme.

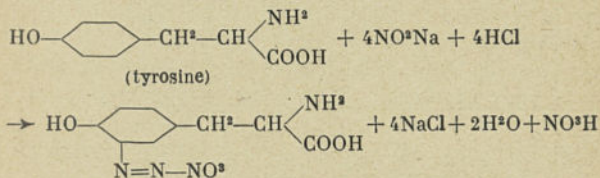
Les propriétés chimiques de la soie sont très voisines de celles de la laine.

Action de la chaleur. — La décomposition commence vers 130°, avec dégagement d'ammoniac. A température plus élevée, la soie charbonne et se consume en dégageant une odeur de corne brûlée. Certaines soies chargées laissent après combustion un squelette de cendres métalliques constituées par des sels de fer ou d'étain.

Action de l'eau ; action des acides. — La soie se comporte très approximativement comme la laine vis-à-vis de ces réactifs.

Action de l'acide nitreux. — La soie traitée à l'obscu-

rité par l'acide nitreux, vers 10°, donne lentement une coloration jaune correspondant à la formation d'un diazoïque, que Sisley et Morel ont démontré être identique à celui qui se forme à partir de la tyrosine



Ce diazoïque est susceptible de copuler avec les amines et les phénols, formant ainsi des colorants azoïques très vifs et de grande solidité.

Action des alcalis. — Les alcalis caustiques se comportent avec la soie comme avec la laine. Toutefois leur action dissolvante est un peu moins rapide pour la soie. Cette dernière est également beaucoup moins sensible à l'action du carbonate de soude. En raison de la très faible teneur de la soie en soufre, les produits de dissolution dans les alcalis caustiques ne noircissent pas en présence du plombite de soude.

Action des sels métalliques. — Les sels de chrome, de cuivre, d'aluminium, de fer, etc., sont plus facilement décomposés par la soie que par la laine. Le mordantage de la fibre est parfois possible à froid, par exemple avec le nitro-sulfate de fer basique ou *rouil*, qui est décomposé à froid par la soie avec formation d'oxyde de fer combiné à la fibre. Certains sels ou complexes de cuivre, de zinc et de nickel ont la propriété de dissoudre la soie ; c'est le cas de la liqueur de Schweitzer (oxyde de cuivre ammoniacal), du chlorure de zinc à 60° B^e, de l'oxyde de nickel ammoniacal.

Le tableau suivant résume les actions des divers réactifs sur la laine et sur la soie.

RÉACTIFS	CONDITIONS	ACTION SUR LA LAINE	ACTION SUR LA SOIE
Chaleur sèche	130°	Dégagement de NH ³ .	Dégagement de NH ³ .
Eau	100°	Dissolution lente de l'élasticum.	Sans action.
Acide sulfurique	60° Bé. 20° Bé à froid.	Dissolution. Produits d'addition.	Dissolution moins rapide.
Acide nitreux	Solution étendue et froide.	Formation lente de composés diazoïques.	Formation lente de composés diazoïques.
Soude caustique	Solution étendue, chaude.	Dissolution rapide noircissant avec les sels de plomb.	Dissolution moins rapide ne noircissant pas avec les sels de plomb.
Sels de Fe, Cu, Ni, Al, Cr.	Solution étendue à 100°. Solution concentrée à froid.	Produits d'addition. Sans action sensible.	Produits d'addition. Produits d'addition.
Chlorure de zinc	Solution froide à 60° Bé. Solution froide à 20° Bé.	Dissolution partielle.	Dissolution. Rétrécissement.
Liquor de Schweitzer.	Solution froide.	Gonflement.	Dissolution.
Oxyde de nickel ammoniacal	Solution à 30°.	Sans action.	Dissolution.

DIFFÉRENCIATION DES FIBRES TEXTILES

Les indications sommaires contenues dans les pages précédentes suffisent pour montrer combien sont différentes les propriétés des divers textiles. Les opérations de blanchiment, de teinture et d'impression doivent respecter l'intégrité des fibres, c'est pourquoi il importe que le technicien dispose de moyens rapides et sûrs pour déceler leur nature exacte.

A moins de posséder une longue habitude des observations microscopiques, il est difficile d'en tirer parti pour déceler rapidement autre chose que la laine et le coton : la laine, caractérisée par ses écailles qui se recouvrent comme les tuiles d'un toit ; le coton, par sa ressemblance avec un ruban se présentant alternativement par ses deux faces.

Les réactions chimiques permettent une discrimination rapide et sûre des fibres animales (laine et soie), des fibres végétales naturelles ou artificielles et de l'acétyl-cellulose, discrimination qui est en général suffisante pour déterminer la nature des traitements qu'elles peuvent subir. Le tableau ci-après résume les propriétés des réactifs qui interviennent dans cette analyse.

Fibres	Acétone	Soude 2 % au bouillon	Plombite de soude sur solution dans la soude
Laine.	Insoluble.	Soluble.	Noircit.
Soie naturelle.	Insoluble.	Soluble.	Incolore.
Fibres cellulose- siques.	Insoluble.	Insoluble.	—
Acétyl-cellulose.	Soluble.	Insoluble.	—

DEUXIÈME PARTIE

LE BLANCHIMENT

CHAPITRE II

X PRODUITS UTILISÉS DANS L'INDUSTRIE DU BLANCHIMENT

Les produits utilisés par l'industrie du blanchiment sont, à côté de l'eau qui joue le rôle principal, des acides, des alcalis, des sels, des composés oxydants ou réducteurs, des solvants organiques, etc., dont les principales propriétés et les procédés de dosage feront l'objet de la première partie de cette étude.

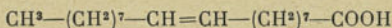
Eau. — Il ne saurait être question de blanchiment si l'on ne dispose pas en abondance d'eau propre, et chimiquement aussi pure que possible. Les eaux dures, c'est-à-dire chargées en sels calcaires ou magnésiens, ont l'inconvénient de communiquer aux articles rincés un toucher rêche, et surtout de transformer les savons alcalins, solubles dans l'eau, en savons alcalino-terreux insolubles, privés de pouvoir détersif et susceptibles d'adhérer aux fibres, au détriment de leur aspect et de leur toucher. L'analyse hydrotimétrique, qu'il est superflu de décrire ici, permet d'évaluer facilement et rapidement la teneur d'une eau en sels alcalino-terreux, et de juger si elle est convenable pour le blanchiment. Une eau titrant 1^o hydrotimétrique peut précipiter à l'état insoluble 70 g de savon

de Marseille par mètre cube. L'expérience prouve que les eaux titrant plus de 20° hydrotimétriques sont impropres aux opérations de blanchiment. Entre 10 et 20°, elles peuvent être employées pour le blanchiment du coton utilisant surtout des savons de résine, moins sensibles aux eaux dures que les autres savons. Seules les eaux titrant moins de 10° conviennent pour le blanchiment de la laine.

Les eaux trop fortement chargées en sels alcalino-terreux doivent être épurées chimiquement par un des nombreux procédés adaptés à cet usage (emploi de la chaux et du carbonate de soude, de la permutite, etc.). Quant aux eaux ferrugineuses, elles sont inemployables pour les opérations de blanchiment.

Savons. — Les savons sont constitués par des sels alcalins d'acides gras. Les savons durs sont à base de soude, les savons mous à base de potasse. La valeur d'un savon dépend non seulement de sa teneur en acides gras, mais également de la nature de ces acides gras, et aussi de la quantité d'alcali non combiné.

L'industrie de la laine emploie surtout des savons de soude ou de potasse à base d'acide oléique



très solubles, et plus facilement éliminables des fibres que les savons concrets de suif ou de coprah.

L'industrie du coton utilise de grandes quantités de savon de résine, obtenu en dissolvant cette matière dans une lessive de soude caustique ou dans une dissolution de carbonate de soude.

Substituts du savon. — Depuis quelques années, l'industrie du blanchiment a adopté, en remplacement total ou partiel des savons, un certain nombre de produits possédant un pouvoir mouillant et détersif supérieur, et

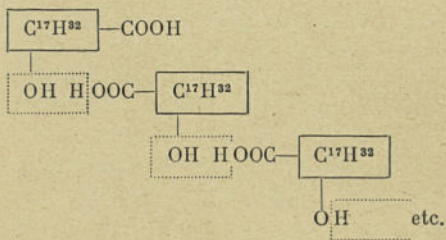
parfois une grande stabilité vis-à-vis des sels alcalino-terreux et des acides. Ces substitués du savon, qui sont vendus dans le commerce sous des appellations diverses, se rattachent pour la plupart aux types chimiques suivants :

Sulforicinates. — Ils proviennent de l'action de l'acide sulfurique sur l'huile de ricin, suivie d'une neutralisation par la soude ou l'ammoniaque. Le sulforicinate ordinaire est un mélange de produits complexes dont le plus simple

possède vraisemblablement pour formule $C^{17}H^{32} \begin{cases} CO^2Na \\ OSO^2Na \end{cases}$

qui correspond à un ester sulfurique de l'acide ricinoléique $CH^3-(CH^2)^5-CHOH-CH^2-CH=CH-(CH^2)^7-CO^2H$. Les sulforicinates sont un peu plus stables aux eaux calcaires que les savons ; mais ils sont moins détersifs et moins mouillants.

Il est possible d'obtenir, à partir de l'huile de ricin, des produits condensés contenant plusieurs molécules d'acide ricinoléique, le groupe $-OH$ de l'une réagissant sur le groupe $-COOH$ de l'autre.

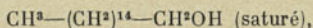


La sulfonation plus ou moins poussée de ces éthers-sels (ricinoléates de ricinyle) donne des produits plus stables en présence d'eaux dures que les sulforicinates ordinaires, et de plus, susceptibles de supporter une légère acidité sans mise en liberté d'acides gras. On les trouve dans le

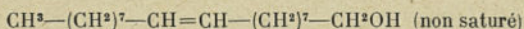
commerce sous des noms divers : Savon Monopole, Flerhénol, Avirol KM, etc....

Bertsch a reconnu le premier que l'instabilité des savons et sulfocinates était due à la présence d'un carboxyle $-\text{COOH}$. On a donc été amené à rechercher des molécules où cette fonction était bloquée ou supprimée, et c'est ainsi que l'on a mis au point de nombreux produits détersifs, dont les plus importants se rattachent aux types décrits ci-après.

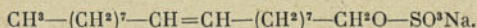
Alcools gras sulfonés. — On peut extraire de certaines huiles de poissons ou de cétacés des alcools à poids moléculaires élevés, tels que l'alcool cétylique,



l'alcool oléique



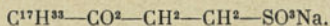
qui sont susceptibles de donner des éthers-sels avec l'acide sulfurique. Par neutralisation, ils fournissent des sulfonates mixtes de soude et d'alcoyle, solubles dans l'eau et possédant une grande stabilité aux eaux dures comme aux acides. Leur pouvoir détersif est très élevé. Ces sulfonates alcalins d'alcool gras, sont vendus dans le commerce sous les noms de Néosapol, Océinol sulfo, Gardinol, etc.. Leur valeur dépend de leur teneur en alcool gras et de leur stabilité en présence d'acides et d'éléments alcalino-terreux. Le plus résistant à ces éléments est le sulfonate de l'alcool oléique



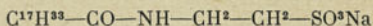
Les sulfonates d'alcools gras peuvent se mélanger aux savons et aux sulfocinates, auxquels ils communiquent des propriétés anti-calcaires. Si on ajoute de l'eau dure à une solution de savon et de Néosapol, le savon calcaire ne se précipite pas en grumeaux, mais il forme simple-

ment une suspension colloïdale qui est sans inconvénient pour les fibres avec lesquelles il se trouve en contact.

Acides gras estérifiés ou amidés. — Il est possible de bloquer la fonction —COOH d'un acide gras en l'estérifiant ou en l'amidant. Les esters résistent en général très bien aux eaux dures, surtout en milieu neutre ou légèrement acide. Le type le plus important est l'éther-sel de l'acide oléique et de l'acide oxyéthylsulfonique vendu sous le nom d'Igépon A, et possédant la formule



La fonction —COOH peut être amidée, comme c'est le cas pour l'Igépon T dont la formule se rattache au schéma suivant :



Ce produit est remarquablement stable aux acides, aux alcalis, aux sels alcalino-terreux.

L'industrie du blanchiment, celles de la teinture et de l'impression utilisent de plus en plus les succédanés du savon. Leurs applications spéciales seront décrites à leurs places logiques dans les chapitres suivants.

Acides minéraux. — L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont fréquemment employés dans l'industrie du blanchiment. Les propriétés générales et les procédés de dosage de ces deux produits sont assez connus pour qu'il ne soit pas nécessaire de les décrire ici (voir les Volumes n^{os} 41, 42, 43 de la *Chimie Minérale* par COPAUX et PERPÉROT).

Produits alcalins. — Mêmes observations que ci-dessus en ce qui concerne la soude caustique et le carbonate de soude.

Solvants. — A côté des savons et de leurs substituts, qui sont des détersifs et des émulsionnants, on utilise

également dans l'industrie du blanchiment des solvants organiques, en particulier les benzines lourdes, la décaline, la tétraline, l'huile de pin, etc. Le plus souvent, on les mélange au préalable avec du sulforicinate ou des sulfonates d'alcool gras, qui possèdent la propriété de les rendre émulsionnables dans l'eau à laquelle ils ne sont pas naturellement miscibles. Leur action est ainsi rendue très efficace par suite de leur grand état de dispersion. Grâce à leur température d'ébullition élevée, ils peuvent être employés en bain bouillant, sans s'évaporer sensiblement.

Les produits décrits précédemment agissent surtout comme détersifs pour séparer la matière textile des impuretés normales ou accidentelles qu'elle renferme. Ceux dont il va être question ci-après sont des agents de blanchiment proprement dits, susceptibles de détruire les matières colorantes naturelles accompagnant les fibres, sans dommage pour leur solidité. Selon le processus de leur action chimique on les classe en agents oxydants et en agents réducteurs.

AGENTS DE BLANCHIMENT OXYDANTS

Un certain nombre de colorants naturels contenus dans les fibres textiles sont transformés en substances incolores par l'oxygène, surtout lorsqu'il agit à l'état naissant. L'oxygène de l'air est un agent de blanchiment assez actif en présence de lumière et d'humidité (blanchiment sur pré).

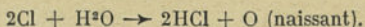
Les principaux agents de blanchiment oxydants peuvent être classés en trois catégories :

A) Chlore, hypochlorites et composés organiques chlorés.

B) Peroxydes et persels.

C) Ozone.

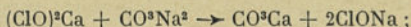
A) **Produits chlorés.** — *Chlore et chlorures décolorants.*
 — Le chlore, en présence de substances oxydables, réagit sur l'eau avec formation d'oxygène naissant, doué de propriétés blanchissantes énergiques.



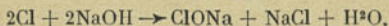
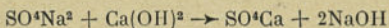
C'est à ce titre qu'on peut le considérer comme un oxydant. L'industrie papetière emploie parfois le chlore libre pour le blanchiment des pâtes ; l'industrie textile ne l'utilise qu'exceptionnellement et préfère les hypochlorites alcalins et alcalino-terreux, ou chlorures décolorants, d'un emploi plus facile et moins dangereux.

L'hypochlorite de chaux, appelé souvent chlorure de chaux ou même *chlore*, est fabriqué en faisant passer du chlore gazeux sur de la chaux éteinte. On obtient un produit pulvérulent blanc de formule complexe, dégageant une odeur de chlore. Quand on le délaye dans l'eau froide, il se dissout en partie et la solution renferme de l'hypochlorite de chaux, $(\text{ClO})^2\text{Ca}$, du chlorure de calcium CaCl^2 et de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})^2$. Pour l'emploi direct, on peut également préparer cette solution en faisant barboter du chlore dans un lait de chaux étendu.

L'hypochlorite de soude, ou Eau de Javel, se prépare par double décomposition entre le chlorure de chaux et le carbonate de soude



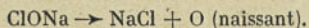
ou bien par action du chlore gazeux sur une solution de sulfate de soude à laquelle on ajoute peu à peu de la chaux



Enfin, on peut préparer des solutions étendues d'hypochlorite de soude en électrolysant une solution étendue

et froide de sel marin. Cette opération se fait en général sur les lieux mêmes d'utilisation.

Le pouvoir oxydant des hypochlorites s'explique par le schéma suivant :



Si on rapproche cette relation de celle qui a trait au chlore

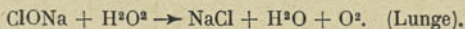


on constate que le pouvoir oxydant d'un atome de chlore libre n'est que la moitié du pouvoir oxydant de l'atome de chlore combiné à l'état d'hypochlorite. Comme on perd toujours la moitié du chlore à l'état de chlorure quand on prépare un hypochlorite, le pouvoir blanchissant est finalement le même que celui du chlore mis en œuvre. L'acide hypochloreux est facilement déplacé de ses sels par les acides, même très faibles, comme l'acide carbonique. C'est pourquoi les hypochlorites contenant de l'alcali libre sont plus stables, mais moins actifs que ceux qui sont plus près de la neutralité. Les sels de certains métaux lourds (fer, cuivre, nickel, cobalt) agissent catalytiquement pour décomposer les solutions d'hypochlorites.

La valeur d'un chlorure décolorant dépend essentiellement de sa richesse en chlore actif, c'est-à-dire combiné à l'état d'hypochlorite. On exprime cette richesse soit en degrés chlorométriques ou degrés Gay-Lussac (nombre de litres de chlore actif par kilogramme de chlorure décolorant); soit par l'indication du pourcentage de chlore actif (nombre de grammes de chlore actif contenus dans 100 g de chlorure décolorant). Un chlorure de chaux de bonne qualité doit titrer 110 à 120° chlorométriques, soit 35 à 38 % de chlore actif; un extrait de Javel doit titrer 47 à 48°, soit 15 % environ de chlore actif. La densité d'une solution d'hypochlorite ne donne pas d'indi-

cation certaine sur la valeur du produit ; toutefois, pour les solutions fraîches et diluées de chlorure de chaux, on admet qu'à un degré Baumé correspondent 4 g de chlore actif par litre. Une solution à 3° Bé contient environ 12 g de chlore actif par litre.

Dosage des hypochlorites. — Le procédé le plus rapide consiste à mesurer le volume d'oxygène dégagé lorsqu'on met en contact une certaine quantité de solution d'hypochlorite avec un excès d'eau oxygénée ; ces corps réagissent selon la formule :



Le poids de chlore *actif* correspondant à chaque cm³ d'oxygène dégagé (ramené à la température de 0° et à la pression normale) est $\frac{35,5}{22\,300}$ soit environ 0 g,0015.

Un autre procédé (Gay-Lussac) est basé sur l'oxydation de l'anhydride arsénieux As²O³ en anhydride arsénique As²O⁵ selon le schéma :



1 cm³ d'une solution décimale d'As²O³ (19 g,8 par litre) correspond à 0 g,0071 de chlore actif.

Chloramine. — Le sel de soude de la p-toluène sulfone

chloramine $\text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^4-\text{SO}^2-\text{N} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Na} \end{matrix}, 3\text{H}^2\text{O}$, connu dans le

commerce sous des noms divers tels que Activine, Chloramine, Chlorine, contient un atome de chlore actif au point de vue blanchiment. Les solutions de ce composé sont beaucoup plus stables que les solutions d'hypochlorites, et se montrent beaucoup moins agressives vis-à-vis des fibres traitées. Toutefois, en raison de son prix, la p-toluène sulfone chloramine n'est utilisée comme agent de blanchiment qu'à titre exceptionnel.

C'est une poudre cristalline, soluble à 10 % dans l'eau.

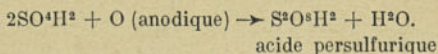
Le produit technique renferme environ 85 % de chloramine pure. On le prépare en traitant la p-toluène sulfone amine par du chlorure de chaux ; on obtient le sel de calcium que l'on transforme en sel de soude par action du sel marin. Le dosage du chlore actif se fait comme dans le cas des hypochlorites.

B) Peroxydes et Persels. — *Eau oxygénée*. — Le plus important des peroxydes est l'eau oxygénée H^2O^2 , qui se transforme facilement en $H^2O + O$ (naissant). On la trouve dans le commerce sous forme de solutions aqueuses dont la richesse exprime soit le pourcentage d'eau oxygénée pure qu'elles renferment, soit le nombre de volumes d'oxygène que peut dégager un volume donné de solution.

Les concentrations les plus utilisées de l'eau oxygénée commerciale sont les suivantes :

Volumes	Densités	H^2O^2 % en grammes	H^2O^2 % en cm^3
10	1,01	3	3
100	1,11	27	30
130	1,14	35	40

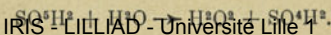
L'eau oxygénée se prépare uniquement par électrolyse de l'acide sulfurique pur ou mélangé à des sulfates. La réaction peut s'expliquer comme suit :



L'acide persulfurique donne, avec l'eau, de l'acide de Caro et de l'acide sulfurique



Par hydrolyse, il se forme de l'eau oxygénée et de l'acide sulfurique qui rentre dans le cycle

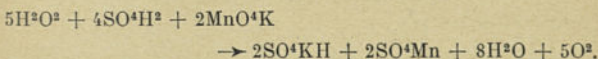


L'eau oxygénée est séparée par distillation sous vide élevé.

L'eau oxygénée pure et concentrée est remarquablement stable quand elle est rendue très légèrement acide au moyen d'acide sulfurique et quand elle contient des traces de certains produits fixateurs comme les salicylates, la phénacétine, etc. On peut faire bouillir de l'eau oxygénée 100 volumes ainsi stabilisée pendant 3 heures sans que la perte en oxygène atteigne 1 %.

Par contre, les solutions neutres et surtout alcalines se conservent moins bien. La présence de sels ou d'oxydes de certains métaux lourds (fer, cuivre), comme celle de corps poreux ou pulvérulents provoque la décomposition rapide de l'eau oxygénée.

Dosage de l'eau oxygénée. — Le procédé le plus couramment employé est basé sur la réaction suivante :



1 litre de solution décimale de permanganate (3 g, 16 par litre) correspond à 1 g, 7 d'eau oxygénée pure. Le titrage doit être fait en présence d'un excès d'acide sulfurique. On peut également, pour les dosages approximatifs, introduire l'eau oxygénée dans une éprouvette graduée renversée sur une cuve à mercure, et provoquer la décomposition par une matière pulvérulente (morceau de platine ; MnO^2). On lit directement le volume d'oxygène dégagé et on en déduit immédiatement la richesse en volume.

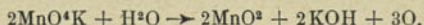
Le peroxyde de sodium Na^2O^2 présente de moins en moins d'importance pour l'industrie du blanchiment. Sa consommation actuelle en France représente environ 2 % de celle de l'eau oxygénée.

Le borate de sodium $\text{BO}^3\text{Na}, 4\text{H}^2\text{O}$ est un agent de blanchiment utilisé surtout pour des usages ména-

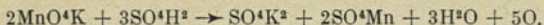
gers. Il forme la partie active des poudres à blanchir vendues dans le commerce sous les noms de Sapsol, Persil, etc.

Le permanganate de potassium MnO^4K joue encore un certain rôle dans l'industrie du blanchiment. Il se présente sous forme de cristaux violacés, que l'on prépare par électrolyse du manganate de potasse. La solution du permanganate dans l'eau est violet foncé ; son pouvoir oxydant s'explique par les réactions suivantes :

1° En milieu neutre :



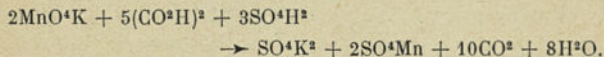
2° En milieu acide :



Le pouvoir oxydant est donc plus fort en milieu acide qu'en milieu neutre.

Les substances organiques plongées dans une solution de permanganate se colorent rapidement en brun par suite de la formation d'hydroxyde de manganèse insoluble. On élimine ce précipité par traitement dans une solution de bisulfite de soude, où la fibre se décolore rapidement.

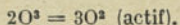
Le dosage du permanganate se fait au moyen d'une liqueur titrée d'acide oxalique, d'après la réaction :



1 cm³ d'acide oxalique décimormal correspond à 0 g, 0008 d'oxygène actif dans le cas où la réaction se fait en milieu acide.

C) **Ozone.** — L'oxygène soumis dans certaines conditions à l'effluve électrique se transforme partiellement en ozone, dont la formule moléculaire est O³. C'est un

gaz d'odeur caractéristique, possédant un pouvoir oxydant énorme.



Les ozoniseurs peuvent fournir ce gaz à la concentration maximum de 15 %, mais on se contente, pour les applications industrielles, d'un dosage bien plus faible : 4 g par mètre cube environ.

Le tableau suivant indique les quantités d'oxygène actif que peuvent fournir les principaux agents de blanchiment oxydants.

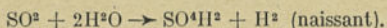
Désignation des produits	Grammes d'oxygène libérés par kilogramme de produit
Chlore	225
Hypochlorite de soude à 48°	69
Hypochlorite de chaux à 110°	158
Eau oxygénée 30 %	140
Peroxyde de sodium 100 %	205
Permanganate de potassium	} acide . 250 neutre. 150
p-toluène sulfone chloramine 85 %.	

AGENTS DE BLANCHIMENT RÉDUCTEURS

Les produits doués de propriétés réductrices énergiques peuvent, comme les produits oxydants décrits plus haut, détruire les colorants naturels des textiles. Les plus importants sont d'une part, l'anhydride sulfureux et les bisulfites, et d'autre part, les hydrosulfites et leurs produits de condensation avec le formol.

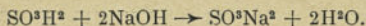
Anhydride sulfureux. — Le gaz sulfureux utilisé par l'industrie du blanchiment est obtenu par combustion

du soufre. Son pouvoir réducteur est dû à sa tendance à se transformer en acide sulfurique :

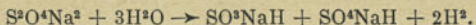


Bisulfite de soude. — Le bisulfite de soude SO^3NaH se trouve ordinairement dans le commerce sous forme de solution marquant 38 à 40° B^e. On l'obtient en traitant le carbonate de soude en présence d'eau par SO^2 . Le bisulfite de soude fournit facilement SO^2 par action des acides.

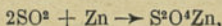
Le dosage de SO^2 ou du bisulfite se fait soit par la méthode gravimétrique (après transformation en sulfate), soit par volumétrie en utilisant comme indicateur la phénolphthaléine, qui vire au rouge lorsque les 2 acidités de SO^3H^2 sont saturées.



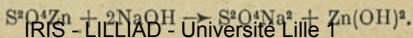
Hydrosulfite. — L'hydrosulfite de soude $\text{S}^2\text{O}^4\text{Na}^2$ est une poudre blanche, soluble dans l'eau, très facilement oxydable même par l'oxygène de l'air. Il ne se conserve qu'en récipients bien fermés et à l'abri de l'humidité. Son pouvoir réducteur est expliqué par la réaction suivante :



L'hydrosulfite de soude se prépare de diverses façons. On peut faire passer du gaz sulfureux dans de l'eau contenant de la poudre de zinc en suspension ; il se forme de l'hydrosulfite de zinc



que l'on transforme en sel de soude par double décomposition avec de la soude,



On peut également électrolyser à 0° un mélange de sulfite et de bisulfite de soude. L'hydrosulfite est isolé de ses solutions soit par évaporation dans le vide, soit par salage puis lavage du précipité à l'alcool.

Il est vendu dans le commerce sous des noms divers : Blankit, Burmol, Rongeol, etc. En raison de l'extrême oxydabilité de sa solution, l'hydrosulfite de soude doit être titré dans une atmosphère de gaz inerte. Le plus souvent, on se contente d'un procédé qui ne donne que des indications relatives, et qui est basé sur la décoloration de la Safranine ou du Carmin d'Indigo.

Le tableau suivant indique les quantités d'hydrogène que peuvent fournir les agents de blanchiment réducteurs :

Désignation des produits	Grammes d'hydrogène fournis par un kilogramme de produit
Anhydride sulfureux	31
Bisulfite de soude 100 %	19
Bisulfite de soude 37° Bé	7
Hydrosulfite de soude anhydre 100 %.	23

CHAPITRE III

* BLANCHIMENT DES FIBRES ANIMALES

Les fibres textiles sont rarement utilisables à l'état brut. Elles sont toujours plus ou moins souillées de matières étrangères dont il importe de les débarrasser complètement. D'autre part, leur couleur naturelle est parfois peu agréable et peut nuire à la bonne réussite des opérations de teinture et d'impression qu'on leur fera subir ultérieurement.

Le blanchiment est l'ensemble des opérations ayant pour effet de séparer les textiles des impuretés normales ou accidentelles qui les accompagnent, et de détruire les matières colorantes naturelles qu'elles renferment.

De la bonne exécution du blanchiment dépend essentiellement la réussite de tous les traitements que les fibres auront à subir ultérieurement : teinture, impression et apprêts. Il a également une influence considérable sur leur conservation.

LAINES

Lavage de la laine. — La laine telle que nous la fournit la toison des moutons renferme en proportions très variables des impuretés de deux sortes :

1° Des produits normaux provenant de la sueur, et que l'on nomme suint :

2° Des produits accidentels : boue, paille, excréments, etc.

Certains de ces produits sont éliminables par l'eau seule : c'est le cas des matières terreuses et de la portion soluble du suint ; d'autres nécessitent l'emploi de substances émulsionnantes ou solubilisantes ; c'est le cas de la portion insoluble du suint.

La purification de la laine comprend donc une succession de bains, les premiers renferment de l'eau à la température ordinaire ou légèrement tiédie. Les toisons y laissent la plus grande partie des matières terreuses et fécales, ainsi que le suint soluble. Les 2 ou 3 bacs suivants contiennent des bains savonneux (oléate de soude), plus ou moins chargés en carbonate de soude (2 à 3 g par litre), à une température ne dépassant pas 50-55°. Les parties insolubles du suint y sont éliminées soit par simple émulsion dans le savon, soit par saponification par le carbonate, et transformation concomitante en produits solubles et émulsionnables.

On a trouvé très avantageux de remplacer une partie du savon de dégraissage par des sulfonates d'alcools gras, qui sont des détersifs puissants et qui empêchent la formation de savons alcalino-terreux sous forme de grumeaux nuisibles (voir page 20). D'autre part, ils ont la propriété de se fixer en petite quantité sur la laine lavée, lui donnant une *main* et une douceur que ne possède plus la fibre complètement désuintée.

Après lavage, la laine est rincée à l'eau claire et se trouve prête pour le blanchiment proprement dit.

Dans les installations importantes, les opérations décrites ci-dessus se font méthodiquement à la continue dans un léviathan à 4 ou 5 bacs. Le schéma ci-après (fig. 2) explique suffisamment son fonctionnement. Les eaux du premier lavage, contenant le suint soluble, peuvent être décantées et évaporées ; le résidu calciné, ou suint brut,

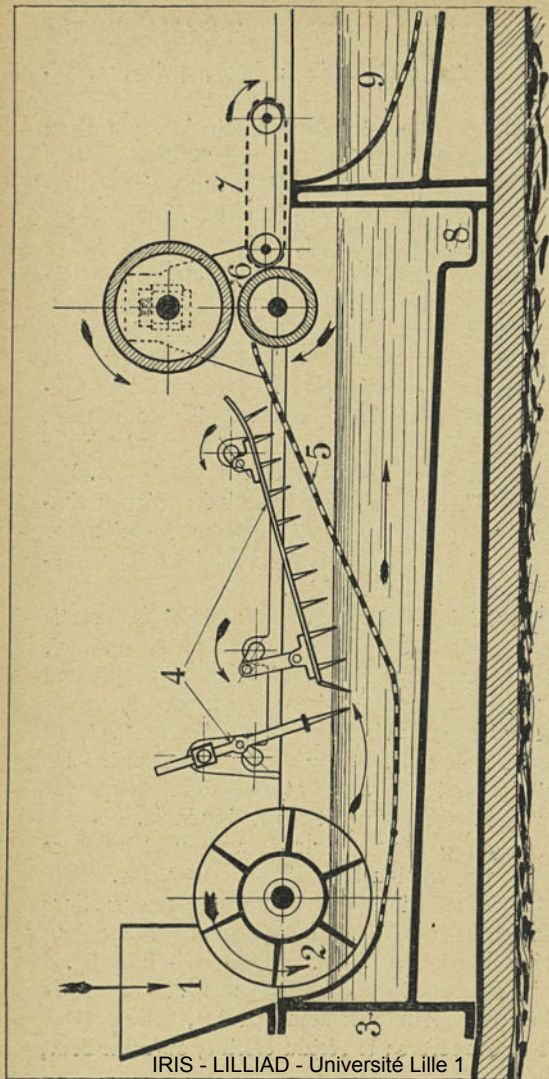


FIG. 2. — LÉVIATHAN

1. Introduction de la laine brute. — 2. Roue à aubes pour immerger la laine. — 3. Premier bac du léviathan. — 4. Dispositif pour la propulsion de la laine (hommes de fer). — 5. Faux-fond perforé. — 6. Rouleaux exprimeurs. — 7. Toile sans fin conduisant la laine au second bac. — 8. Vidange. — 9. Second bac du léviathan.

est constitué en majeure partie par du carbonate de potasse.

Le rendement en laine pure varie de 15 à 72 % selon les origines des toisons.

La laine ainsi lavée est prête pour le blanchiment.

Procédés par réduction. — *Blanchiment à l'acide sulfureux.* — Ce procédé, très anciennement connu, s'applique surtout à la laine en pièce et aux filés. On dispose les articles à traiter dans des chambres construites en briques ou autres matériaux inattaquables, dans lesquelles on fait brûler du soufre, ou bien dans lesquelles on fait arriver de l'anhydride sulfureux provenant d'un four à soufre extérieur. On utilise de 5 à 8 kg de soufre par 100 kg de fibre, et on laisse en contact pendant 10 à 12 heures. Au bout de ce temps, on aère le soufroid, retire la marchandise blanchie que l'on rince à fond. L'acide sulfureux qui reste dans la laine se transforme peu à peu en acide sulfurique, modifiant sensiblement son affinité pour les colorants ; il y a donc intérêt à pousser le rinçage à fond.

Blanchiment au bisulfite de soude. — Le bisulfite de soude est employé pour la laine en bourre, parfois pour les filés, les rubans de laine peignée et les tissus. On peut par exemple préparer un bain contenant 20 à 40 parties de bisulfite de soude 35° Bé, 3 à 6 parties d'acide sulfurique 66° Bé préalablement dilué et que l'on ajoute en plusieurs fois, et 4 000 litres d'eau environ, à une température de 40°. La marchandise est remuée de temps en temps, ou bien on fait circuler le bain mécaniquement, pour assurer une action blanchissante régulière. Au bout d'une douzaine d'heures, le bain usé est évacué, et la laine rincée comme indiqué ci-dessus.

La faible coloration jaunâtre qui persiste après blanchiment est atténuée par azurage : cette opération con-

siste à fixer sur la fibre des traces de colorants violets ou bleus, complémentaires de la nuance de fond. En se superposant à celle-ci, ils conduisent à un gris neutre très pâle donnant à l'œil l'impression d'un blanc meilleur. On utilise pour l'azurage l'Outremer, les Bleus d'aniline, les Bleus d'alizarine acides, le Violet de méthyle, les Colorants pour cuve réduits, etc..

Le blanchiment à l'acide sulfureux est économique ; mais il présente l'inconvénient de nécessiter des manipulations pénibles dans une atmosphère plus ou moins chargée en SO^2 . Les émanations de gaz peuvent d'ailleurs avoir des inconvénients sérieux pour les ateliers voisins, en particulier pour les teintureriers. Enfin, le blanc obtenu n'est pas très stable. Tout se passe comme si les matières colorantes naturelles avaient été transformées par réduction en leuco-dérivés, lentement réoxydables à l'air avec retour à la couleur primitive.

Blanchiment à l'hydrosulfite. — La laine peut être blanchie par traitement pendant plusieurs heures dans un bain contenant 2 à 5 g d'hydrosulfite commercial par litre, à la température de 70-80°, et en récipients fermés pour éviter l'oxydation par l'air. En raison de son prix de revient plus élevé, le blanchiment à l'hydrosulfite n'intervient guère que comme adjuvant d'un autre procédé ($\text{SO}^2, \text{H}^2\text{O}^2$). Si on ajoute au bain des traces d'indigo réduit, on obtient, par réoxydation de la matière colorante, un azurage stable.

Procédés par oxydation. — **Blanchiment à l'eau oxygénée.** — Les progrès réalisés dans la fabrication de l'eau oxygénée au cours de ces dernières années ont permis de livrer un produit très stable, bon marché, qui est devenu l'agent de blanchiment de choix pour les fibres animales.

Quelques précisions sont nécessaires pour la compréhension du processus du blanchiment à l'eau oxygénée. Il

importe que l'oxygène actif contenu dans ce composé soit utilisé aussi complètement que possible pour oxyder les substances à décolorer, et il faut éviter, sous peine de consommation exagérée, que cet oxygène se dégage en bulles gazeuses, sans pouvoir blanchissant appréciable.

Si on se contentait d'alcaliniser l'eau oxygénée pour provoquer sa décomposition, une partie considérable de l'oxygène se dégagerait sous forme moléculaire et serait perdue pour le blanchiment. On a trouvé qu'en ajoutant à l'eau oxygénée certains corps dits stabilisants, la décomposition en présence des fibres se produisait sans mise en liberté d'oxygène gazeux. Les plus employés sont le silicate de soude, le pyrophosphate de soude et le phosphate trisodique.

On peut également utiliser comme stabilisants de l'eau oxygénée les sels de chaux et d'alumine des sulfonates d'alcools gras à haut poids moléculaire, ainsi que les esters pyrophosphoriques de ces alcools.

Le silicate donne à la laine un toucher rêche ; de plus, comme il doit être utilisé en présence de soude caustique, très agressive pour les fibres animales, il ne convient pas pour ce genre de matière. Le déstabilisant de choix, pour la laine, est un mélange à parties égales de pyrophosphate et de phosphate trisodique. Le premier est un excellent stabilisant, mais son prix est élevé ; c'est pourquoi on ajoute du phosphate trisodique, qui apporte l'alcalinité nécessaire à la bonne marche de la réaction.

La façon dont agissent ces différents produits n'est pas très bien connue. Il est vraisemblable qu'ils forment intermédiairement des composés peroxydés susceptibles de céder leur oxygène d'une façon moins brutale que l'eau oxygénée.

Il est important de connaître que le silicate de soude n'agit comme stabilisant qu'en présence d'eaux dures (au moins 7° hydrotimétriques). Le pyrophosphate est effi-

cace quelle que soit la dureté de l'eau, mais seulement à une température inférieure à 50°. Le phosphate trisodique agit en présence d'eaux dures et à une température supérieure à 50°.

Dans la pratique, on traite la laine soit pour obtenir un petit blanc, soit un grand blanc.

Le procédé du petit blanc, ou procédé rapide, consiste à imprégner uniformément la laine (bourre, peigné, filés, tissus) d'une solution d'eau oxygénée à 4-6 volumes, contenant, par litre, 1 g, 5 de pyrophosphate et 1 g, 5 de phosphate trisodique, à la température d'environ 40°. La durée de séjour dans le bain varie de 10 secondes à 1 minute ; il est suivi d'un séchage. La laine est ainsi suffisamment blanchie pour certains articles, et en particulier pour la teinture et l'impression.

Ce procédé du demi-blanc convient pour le traitement des laines simplement lavées ; on l'applique également sur lisseuse à 3 bacs pour laine peignée, sur machine à sangle pour les écheveaux et sur foulard ou clapot pour les tissus. L'appareil peut être en bois, en aluminium, en plomb durci, en acier inoxydable. Le fer et le cuivre doivent être proscrits, car ils provoquent la décomposition de l'eau oxygénée.

Le procédé du grand blanc consiste à traiter la matière dans un bain d'eau oxygénée titrant 1,5 à 3 volumes, et contenant 1 g de pyrophosphate et 1 g de phosphate trisodique par litre. La laine est immergée dans ce bain, où on la laisse 2 à 5 heures à la température de 45°, puis pendant une nuit à la température ordinaire. L'opération se fait de préférence dans des cuves en bois doublées d'aluminium ou d'acier inoxydable, où le bain d'eau oxygénée circule au moyen d'une pompe. Tout est mis en œuvre pour diminuer autant que possible la quantité de bain par rapport au poids de marchandise à blanchir. Il est d'ailleurs possible d'utiliser de nouveau les vieux

bains, après les avoir convenablement remis au titre par addition d'eau oxygénée concentrée (fig. 3).

Lorsqu'on désire un blanc particulièrement poussé, on fait suivre cette opération d'un traitement au gaz

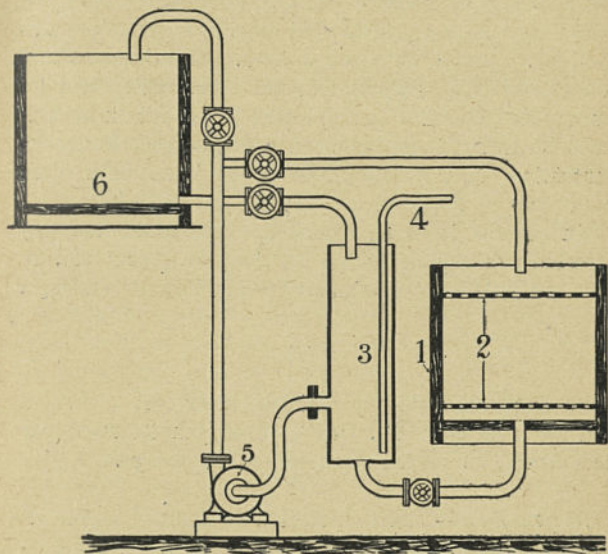


FIG. 3. — APPAREIL POUR LE BLANCHIMENT A L'EAU OXYGÉNÉE

1. Bac de blanchiment. — 2. Faux-fonds perforés. — 3. Dispositif de réchauffage. — 4. Arrivée de la vapeur de chauffage. — 5. Pompe pour la circulation des bains. — 6. Bac de réserve et de préparation.

sulfureux ou à l'hydrosulfite, qui détruit ceux des colorants naturels attaquables seulement par les réducteurs.

Blanchiment au permanganate. — Il n'est guère utilisé que comme appoint après un blanchiment réducteur. La marchandise est traitée dans un bain contenant 1 à

2 g de permanganate de potasse et 2 à 4 g d'acide sulfurique par litre. Au bout de peu de temps, le bain est complètement décoloré et la fibre a pris une teinte brune due à la formation d'hydroxyde de manganèse. On donne un léger rinçage et traite en bain de bisulfite de soude, de préférence un peu acidifié, qui dissout le précipité manganique. Ensuite on rince à fond. Contrairement aux autres agents de blanchiment qui attaquent surtout les impuretés naturelles et respectent à peu près intégralement les fibres, le permanganate, quelle que soit sa concentration, agit indifféremment sur toute la matière organique, ce qui rend son emploi assez délicat.

En général, le blanc obtenu par les agents oxydants est plus stable que celui qui provient des réducteurs. Le plus souvent, il est également complété par un azurage.

SOIE

La seule impureté que renferme la soie est le grès ou sérécine (voir page 12). On l'élimine complètement par décreusage, ou partiellement par assouplissage.

Décreusage. — Cette opération se nomme également cuite de la soie. Elle est basée sur la propriété que possède la sérécine d'être soluble dans un bain de savon à chaud. Toutes les soies ne sont pas aussi facilement décreusables. Pour les unes, il suffit d'employer du savon ; pour d'autres, il faut accroître son action solubilisante par le carbonate de soude, la soude caustique ou certains solvants solubilisés (voir page 22). Par exemple, pour 10 kg de soie de Chine, on emploie 500 l d'eau douce, 3 kg de savon de pulpe (de préférence aux savons concrets qui se rincent mal). Le traitement dure environ 1 heure et demie à 95°. Pour les soies sauvages comme la soie Tussah, on utilise 4 kg de savon, et on ajoute 500 g

de carbonate de soude anhydre. Après un traitement d'une heure et demie à 95°, on en donne un second de même durée et à la même température avec 1 kg, 500 de savon. Les bains de décreusage usagés constituent le *savon de grès*, utilisé parfois pour la teinture de la soie (voir page 81).

Assouplissage. — Ce traitement laisse à la fibre un peu plus de raideur que le décreusage, car il n'élimine qu'une partie du grès. Parmi les nombreux procédés plus ou moins empiriques d'assouplissage, on peut citer celui qui consiste à dégraisser la soie d'abord dans un bain tiède de carbonate de soude, puis dans un bain tiède de savon. La fibre est alors blanchie sous cette forme, puis elle subit l'assouplissage proprement dit, qui consiste en un lisage à chaud dans un acide faible comme la crème de tartre (bi-tartrate de potasse), renfermant également parfois un peu d'acide sulfureux. On utilise des bains à 70-100° renfermant environ 5 g de crème de tartre par litre ; la durée du traitement est d'autant plus grande que l'on veut pousser l'assouplissage plus à fond.

Le décreusage fait perdre aux soies, suivant leur origine, 25 à 30 % de leur poids ; l'assouplissage 3 à 18 % seulement.

Blanchiment. — *Procédés par réduction.* — A quelques variantes près, le blanchiment de la soie au moyen du gaz sulfureux et du bisulfite se fait comme pour la laine. Il faut le plus souvent faire plusieurs soufrages et passages à l'air successifs pour obtenir un bon résultat. On les complète parfois par passage en solution chaude de crème de tartre, ou par un traitement en permanganate-bisulfite.

Procédés par oxydation. — Le blanchiment à l'eau oxygénée donne d'excellents résultats et tend à remplacer le traitement au gaz sulfureux. La soie étant moins

sensible que la laine, on peut utiliser des bains plus chauds et plus alcalins. Par exemple, on monte un bain avec 2 g de phosphate trisodique, 1 cm³ de silicate de soude et 25 cm³ d'eau oxygénée 30 % par litre, et on traite pendant plusieurs heures à une température voisine de 80°. L'opération se fait dans des appareils à guindres ou sur bâtons pour les filés, et sur barque à tourniquet pour les tissus, car les articles de soie ne sont pas suffisamment perméables pour s'adapter aux appareils à circulation.

Blanchiment des articles laine et soie. — Il s'agit le plus souvent de tissus que l'on peut soumettre soit au blanchiment au soufre soit au blanchiment à l'eau oxygénée stabilisée au pyrophosphate-triphosphate.

BLANCHIMENT DES ARTICLES TEINTS

Laine. — Les couvertures de laine et les flanelles comportent parfois des effets de tissage teints, qui doivent résister aux agents de blanchiment, surtout au gaz sulfureux et à l'eau oxygénée. Un grand nombre de colorants acides et acides chromatables résistent à l'acide sulfureux. Ceux qui supportent l'action de l'eau oxygénée sont moins nombreux. Les documents fournis par les fabricants de matières colorantes contiennent d'ailleurs toutes les précisions utiles à ce sujet.

Soie. — Un très grand nombre d'articles sont tissés teints avec de la soie écrue. Les colorants employés pour ce genre de travail doivent donc résister d'une part au bain de décreusage en savon bouillant, d'autre part au blanchiment à l'eau oxygénée ou au gaz sulfureux. Ce sont pour la plupart des Colorants pour cuve ; le Diazo-noir brillant R, diazoté et copulé sur éthyl- β -naphtylamine, est également utilisé dans ce cas. On a aussi préconisé certaines combinaisons Bases solides-Naphtol AS.

CHAPITRE IV

BLANCHIMENT DES FIBRES VÉGÉTALES

COTON

Le blanchiment doit éliminer du coton naturel des impuretés de plusieurs sortes : des graisses et des cires, des matières ligneuses, des substances colorantes. Ces produits ne représentent que 4 à 5 % du poids de la fibre. Néanmoins, elles ne peuvent en être séparées que par des opérations assez longues et délicates. Le coton filé ou tissé contient en outre des parements amylicés ou gélatineux, des huiles, etc. qu'il convient également de faire disparaître.

Déparementage. — Cette opération n'est utile que pour les cotons filés ou tissés. Les parements à base de colle sont dissous par l'eau tiède et sont éliminés par simple rinçage. Les parements à base de fécule ou d'amidon doivent être solubilisés par acidage ou par maltage. L'acidage consiste à traiter la marchandise à 60° dans un bain contenant 2 à 5 g d'acide sulfurique par litre, puis à la laisser en contact une nuit avec l'eau acidulée. Le maltage met à profit la propriété que possède une diastase du malt de rendre l'amidon soluble. Il suffit de traces de cette diastase (diastase), pour arriver au résultat cherché, en quelques instants à la température de 60°.

Les articles déparementés et bien rincés sont prêts pour subir les opérations de blanchiment.

Cuisson. — Cette opération a pour résultat de débarrasser le coton de toutes les cires et graisses naturelles ou accidentelles qu'il contient. Ces matières sont insolubles dans l'eau. On les saponifie, autant que faire se peut sans attaquer la cellulose, au moyen d'alcalis qui les transforment en savons solubles ; les matières insaponifiables sont émulsionnées ou dissoutes par des ingrédients convenables. L'étude détaillée des divers procédés de cuisson utilisés dans l'industrie sortirait du cadre de cet ouvrage. On examinera donc seulement la cuisson à la chaux et la cuisson à la soude ; leur description suffira pour faire comprendre le processus de cette importante opération.

Cuisson à la chaux. — Principe : à température élevée la chaux saponifie les graisses et les cires en donnant des savons de chaux insolubles. L'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu met les acides gras de ces savons en liberté. On les élimine en les transformant en savons solubles au moyen de carbonate de soude ou de soude caustique.

Exécution : la marchandise convenablement déparementée est imprégnée dans un clapot avec un lait de chaux à 5 %, puis encuvée dans un autoclave en fer, muni d'un chauffage à la vapeur et d'un dispositif de circulation de bain. La cuisson dure de 4 à 6 heures sous 4 ou 5 kg de pression. Au bout de ce temps, le tissu bien rincé sur clapot est passé dans un bain d'acide chlorhydrique à 20 g par litre, mis sur dépôt et enfin imprégné d'une solution alcaline. On l'introduit de nouveau dans une cuve de cuisson, où il est traité pendant 8 à 10 heures sous 2 à 3 kg de pression, ou bien 24 heures environ à 100°. Le liquide alcalin est constitué par une lessive de soude

à 3° Bé, à laquelle on ajoute du savon de résine. On a remarqué que ce produit régularisait l'action de l'alcali et

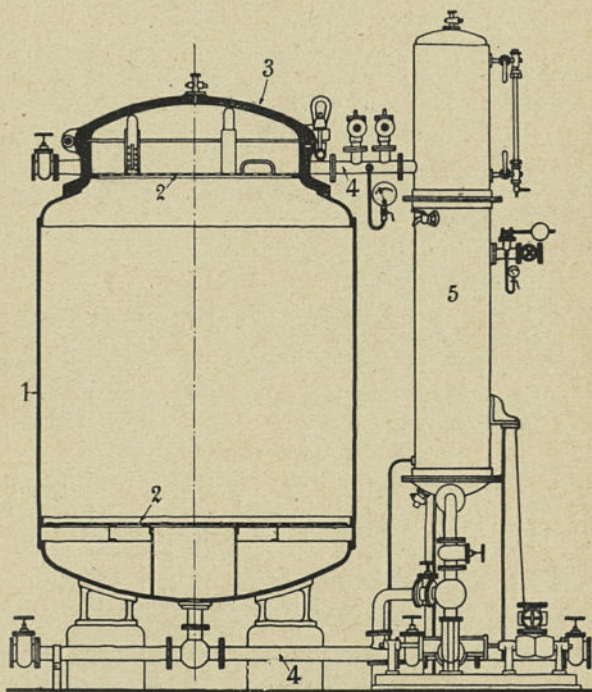


FIG. 4. — CUVE DE DÉBOUILLISSAGE (AUTOCLAVE)

1. Corps de la cuve. — 2. Faux-fonds perforés. — 3. Couvercle à fermeture hermétique. — 4. Conduits de circulation de lessive. — 5. Dispositif de chauffage.

favorisait la mise en émulsion, donc l'élimination ultérieure des substances non saponifiées. L'opération se termine par un rinçage.

Cuisson à la soude. — Principe : les graisses et les cires sont saponifiées directement par la soude caustique et transformées en produits solubles. On évite donc ainsi la cuisson en chaux et le passage en acide.

Exécution : la matière est imprégnée d'un bain à 75° contenant 14 kg de soude caustique, 3 l de bisulfite de soude 35° B^e pour 1 000 l d'eau. On l'introduit dans l'autoclave (cuve de débouillissage) avec une certaine quantité de savon de résine, et souvent on ajoute encore des agents de mouillage appropriés. La cuisson dure 8 heures sous 1/2 à 1 kg de pression, puis la lessive est vidée et le coton rincé se trouve prêt à subir les opérations de décoloration.

La cuisson à la soude est plus rapide que la cuisson à la chaux (24 heures environ pour l'ensemble des opérations au lieu de plusieurs jours) ; mais elle donne des résultats moins parfaits que cette dernière méthode.

Quel que soit le procédé de saponification employé, il est indispensable de purger complètement les autoclaves de l'air qu'ils contiennent avant de commencer de chauffer, car, en présence d'alcalis et d'oxygène, à température élevée, la cellulose est transformée en oxycellulose (voir page 6).

Blanchiment. — La décoloration du coton ayant subi la cuisson se fait presque exclusivement avec des agents oxydants. La méthode la plus ancienne utilise les hypochlorites (voir page 23).

Blanchiment aux hypochlorites. — Les pièces sont imprégnées, dans un clapot à chlorer, d'une solution d'hypochlorite contenant 0 g, 3 à 0 g, 6 de chlore actif par litre, et laissées pendant quelques heures sur un dépôt en ciment. Il faut éviter de laisser sécher sur chlore pour qu'il ne se forme pas d'oxycellulose. Lorsque l'action blanchissante du chlore est terminée, on lave, passe en

acide ou en bisulfite de soude dilués pour décomposer les traces d'hypochlorites que retiennent les fibres et qui pourraient les altérer à la longue. On termine par un rinçage à fond. Des variantes peuvent être apportées à ce procédé, selon les articles à blanchir, sans que rien soit changé au principe du traitement.

Remarque. — Pour certains articles ordinaires, on effectue le chlorage sur marchandise non débouillie, mais simplement mouillée à fond grâce à l'emploi d'adjuvants convenables. On obtient ainsi un blanchiment très incomplet; les puces, ou particules ligneuses contenues dans le coton, ne sont pas décolorées. De plus, le blanc obtenu est moins stable. La perte de poids du coton débouilli et blanchi peut atteindre 6 %. Elle est beaucoup plus faible pour le coton simplement traité en hypochlorite.

Blanchiment à l'eau oxygénée. — Depuis quelques années, grâce à l'étude systématique des stabilisants, l'emploi de l'eau oxygénée pour le blanchiment du coton prend une importance croissante. Elle est utilisée seule ou en conjonction avec les hypochlorites.

Le stabilisant de choix, pour le blanchiment du coton, est le silicate de soude, employé à peu près à la même dose que l'eau oxygénée 30 %. Il permet d'ajouter à celle-ci de la soude caustique qui rend le bain très actif sans dégagement d'oxygène moléculaire, même à 80-90°. L'emploi d'eaux assez dures (plus de 7° hydrotimétriques) est nécessaire pour que les bains de blanchiment soient stables.

On distingue quatre procédés différents de blanchiment à l'eau oxygénée.

1° *Blanchiment complémentaire ou procédé antichlore.* — Le coton débouilli, chloré et rincé est passé pendant quelques instants dans un bain d'eau oxygénée à 1/2 volume, monté avec un stabilisant. La température de 80-90°.

L'hypochlorite non éliminé est détruit par l'eau oxygénée (voir page 25), dont l'action décolorante s'ajoute à celle du premier traitement. Ce mode opératoire est particulièrement efficace pour les articles qui contiennent des puces ayant résisté au chlorage.

2° *Blanchiment mixte chlore-eau oxygénée.* — Ce procédé permet d'éviter le débouillissage préalable. La marchandise déparementée est tout d'abord humectée, soit en eau bouillante, soit en eau froide contenant un agent de mouillage. Elle est ensuite chlorée, puis rincée et traitée à 70-80° dans un bain contenant 1,5 à 2 % d'eau oxygénée 30 %, la même quantité de silicate et une quantité de soude d'autant plus considérable que le coton est plus dur à blanchir. Ce procédé est très employé, surtout en Allemagne pour le traitement des articles de bonneterie et pour les tissus légers.

3° *Blanchiment à l'eau oxygénée seule.* — Il est illusoire d'essayer de blanchir du coton en un seul bain à l'eau oxygénée. L'emploi de bains trop riches et trop alcalins amènerait sa décomposition rapide avec mise en liberté d'oxygène moléculaire. On donne donc 2 traitements successifs : Le premier, qui est un véritable débouillissage oxygéné, se compose de 2 % d'eau oxygénée 30 %, 3 % de silicate de soude, 1,5 % de soude caustique et dure environ 4 heures à 90-95°. On obtient ainsi la disparition presque totale des puces et un commencement de blanchiment. On le parfait par un second traitement, moins alcalin, avec 3 % d'eau oxygénée, 3 % de silicate et 0,5 % de soude, pendant 4 à 6 heures à 90°. On obtient ainsi un blanc excellent, stable, sans formation d'oxycellulose. Le deuxième bain peut être utilisé pour un premier débouillissage oxygéné après avoir été alcalinisé et remonté en eau oxygénée. Grâce à cette récupération des vieux bains, la consommation totale de H²O² 100 volumes ne dépasse pas 3 à 4 % du volume de l'eau.

Le traitement à l'eau oxygénée conduit à un blanc très stable. La perte de poids qu'il inflige au coton brut, ou freinte, est inférieure à celle qui est produite par le débouillissage alcalin. Si l'on prend soin de travailler en bains courts, la consommation d'eau oxygénée est très faible, et le prix de revient tout à fait du même ordre de grandeur que celui qui correspond à l'emploi des hypochlorites.

4° *Blanchiment économique.* — Ce procédé mis récemment au point par la Société *L'Air liquide*, comporte le débouillissage habituel du coton, puis un traitement en bain d'eau oxygénée sous pression à 110°. Pour 100 kg de coton, on utilise 1 kg à 1 kg, 500 d'eau oxygénée 30 volumes, parfois même 0 kg, 600 avec autant de silicate, mais peu de soude, donc avec une alcalinité minimum et une stabilisation maximum. L'opération se fait dans des autoclaves en fer garnis d'un enduit inattaquable de ciment et de silicate de soude, qui rend le matériel habituel des blanchisseries utilisable pour cette opération.

Blanchiment à l'ozone. — Le coton préalablement lessivé est passé dans un bain très étendu d'acide chlorhydrique, car l'ozone attaque la cellulose en milieu alcalin. On rince, exprime énergiquement pour maintenir le taux d'humidité entre 50 et 70 %. La matière passe ensuite dans une enceinte contenant de l'air ozonisé (4 g de O³ au mètre cube) où elle demeure pendant 40 à 50 minutes et où le blanchiment se produit. L'opération se termine par un passage en eau de Javel très faible (où les composés peroxydés formés par action de l'ozone se détruisent) et par un rinçage. La dépense d'énergie pour produire l'ozone est d'environ un hectowatt-heure par kg de coton. Ce procédé a été employé en France et en Italie, mais il ne s'est pas développé.

LIN

Les impuretés naturelles qui accompagnent le lin après rouissage et teillage, atteignent 20 à 25 % de son poids. Aussi le blanchiment de cette fibre est-il plus difficile que celui du coton. D'autre part, comme la cellulose du lin est plus fragile, on est amené à répéter plusieurs fois les opérations de blanchiment avec des réactifs dilués plutôt que de faire agir en une seule fois des produits concentrés. Les débouillissages et chlorages successifs ne parviennent pas à blanchir complètement le lin, mais simplement à lui donner une teinte jaune clair, d'où le nom de lin crémé donné à la fibre ayant subi ces opérations. Le crémage se fait sur le lin en écheveaux ; le blanchiment proprement dit se fait sur tissu.

Par crémage, le lin perd environ 5 % de son poids. On arrive progressivement à améliorer le blanc par une série de débouillissages suivis d'étendages sur pré. Sous les actions concomitantes de la lumière, de l'humidité et de l'oxygène de l'air (il se forme aussi sans doute des traces d'ozone et d'eau oxygénée), les matières colorantes naturelles disparaissent peu à peu, et l'on obtient successivement des articles 1/4 blanc, 1/2, 3/4 et 4/4 blanc. Il faut des semaines pour arriver à ce dernier résultat.

On a essayé de remplacer le blanchiment sur pré par un traitement en eau oxygénée. Avec un seul bain d'eau oxygénée, silicate et soude, on arrive au 1/2 blanc. Bien qu'il soit possible d'obtenir mieux par un nouveau passage en eau oxygénée, la plupart des usines d'Écosse ou de France qui font le 4/4 blanc préfèrent, ne serait-ce que par tradition, terminer par un blanchiment sur pré.

BLANCHIMENT DES ARTICLES TEINTS

Les nécessités de la fabrication exigent parfois que l'on introduise des fils teints dans des articles écrus ou incomplètement blanchis. Cela se présente en particulier pour certains linges de ménage et pour l'article chemise. Le nombre des colorants qui résistent au débouillissage sous pression est très restreint : ce sont le Noir d'aniline, le Rouge d'alizarine, certaines combinaisons Bases solides-Naphtols AS, certains Colorants pour cuve. Les indications fournies par les fabricants de colorants concernant les résistances au débouillissage doivent être contrôlées dans les conditions mêmes de l'emploi, car l'intensité des traitements peut varier considérablement d'une usine à l'autre. Les colorants pour cuve ont tendance à être réduits en leuco-dérivés solubles par la cellulose en milieu alcalin. On les protège plus ou moins contre cette action en ajoutant au liquide de débouillissage des produits organiques plus facilement réductibles que les colorants, par exemple du méta-nitrobenzène sulfonate de soude. Lorsque les articles à blanchir n'ont pas à subir de débouillissage, mais simplement un chlorage, on dispose pour la teinture d'un choix de colorants beaucoup plus considérable : quelques directs, comme les Jaunes chloramines, les Noirs Indocarbène, les Bleus hydrones, la plupart des combinaisons Bases solides-Naphtols AS, ainsi qu'un grand nombre de Colorants pour cuve.

BLANCHIMENT DES ARTICLES MIXTES

Le principe consiste à mettre en œuvre des traitements et à employer des produits chimiques qui n'attaquent aucune des fibres à blanchir. Pour tous les articles contenant des fibres animales, il faut donc proscrire les

bains trop alcalins et trop chauds, ainsi que les hypochlorites.

Articles laine et coton ou soie et coton. — On commence par donner un savonnage à tiède, on rince puis traite en bain de bisulfite (voir page 35) ou mieux en bain d'eau oxygénée stabilisée par un mélange de silicate de soude, de pyrophosphate et de phosphate trisodique, et alcalinisée avec un peu d'ammoniaque.

Articles lin et coton. — Ils se traitent comme les tissus pur lin.

TROISIÈME PARTIE

LA TEINTURE

CHAPITRE V

DÉFINITIONS ET THÉORIES RELATIVES AUX PHÉNOMÈNES DE TEINTURE

D'après Chevreul, la teinture est l'art d'imprégner aussi profondément que possible les fibres de matières colorées, qui y restent fixées mécaniquement ou par affinité chimique.

Schützensberger apporte une restriction à cette définition : pour qu'il y ait vraiment teinture, il faut que la couleur résiste au frottement et à l'action de l'eau.

L'énoncé de Chevreul est trop général, car il n'établit pas de différence nette entre la teinture, d'une part, et, d'autre part, la peinture et tous les procédés comportant l'emploi d'adhésifs comme l'albumine, la caséine, les résines synthétiques, etc...

Celui de Schützensberger est trop restrictif ou trop imprécis car son application stricte obligerait à ne pas considérer comme teintures des applications d'Indigo ou de Rouge de paranitraniline, qui ne sont pas solides au frottement, ou encore certaines applications de colorants directs qui ne résistent pas à l'eau.

La définition ci-après, due à Justin-Mueller, semble préférable car elle s'applique bien à l'ensemble des phénomènes qui constituent le domaine si varié et si complexe

de la teinture : *Le phénomène de teinture est toute action par laquelle une matière filamenteuse ou toute autre, préparée ou non, attire une substance colorée en la retenant.*

THÉORIES DES PHÉNOMÈNES DE TEINTURE

De nombreux chimistes ont cherché à pénétrer le mécanisme intime des phénomènes de teinture. Jusqu'à présent, aucune des théories proposées n'a permis de trouver une explication commune à tous les cas où se manifeste l'affinité d'un colorant pour une substance quelconque. Par contre, certaines hypothèses semblent s'appliquer d'une façon satisfaisante à un nombre restreint de phénomènes. C'est pour cette raison qu'elles seront brièvement exposées ci-après.

Théorie chimique. — Il se produirait, entre les colorants et les substances teintes, une véritable combinaison chimique analogue, par exemple, à celle d'une base et d'un acide. Une expérience classique due à E. Jacquemin étaié cette hypothèse. On décolore une solution de Fuchsine (chlorhydrate de Rosaniline) par de l'ammoniaque et on trempe dans cette solution incolore portée à 60°, un écheveau de laine qui se teint en rouge. Tout semble se passer comme si la laine possédait une fonction acide susceptible de se combiner à la Rosaniline, en donnant une matière colorée comme l'est la Fuchsine.

Par ailleurs, Knecht montra qu'en dissolvant la laine dans de l'acide sulfurique, on obtenait de l'acide lanuginique, susceptible de donner un précipité avec les colorants acides. Il se formerait donc, aux dépens de la laine pendant la teinture en présence d'acide sulfurique, un peu d'acide lanuginique auquel se combineraient les colorants. Enfin, il montra que des échantillons de laine teints

à saturation au moyen de colorants acides homologues retenaient une quantité de ces colorants proportionnelle à leur poids moléculaire. Cette expérience semble nettement en faveur d'une combinaison chimique définie entre le colorant et la fibre.

Il faut cependant reconnaître que les produits obtenus par action des colorants sur les fibres n'ont pas une composition chimiquement définie et que les réactions qui se produisent, si réaction il y a, n'obéissent pas à la loi des proportions multiples. On peut en effet, sur une fibre donnée, obtenir des coloris dont la hauteur de ton varie progressivement du clair au foncé.

A cette objection, les partisans de la théorie chimique répondent que les fibres textiles sont de nature colloïdale, et qu'elles peuvent par conséquent être fortement polymérisées. Il en résulte la possibilité de l'existence d'une infinité de combinaisons vraies entre un poids donné de fibres et des poids variables de colorants ne différant que par leur état de polymérisation.

Un grand nombre de chimistes acceptent aujourd'hui la théorie chimique de la teinture pour les fibres animales. On a vu page 11 que la laine et la soie renferment vraisemblablement dans leurs molécules les fonctions $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$. Il semblerait que les colorants acides, agissant sous la forme acide-colorant, doivent se combiner à la fibre par le groupement aminé. Or Pad-don a trouvé que la laine désaminée peut être teinte dans les mêmes conditions que la laine naturelle. Ce ne sont donc pas les groupements $-\text{NH}_2$ qui interviennent dans la combinaison fibre animale-colorant acide, et on n'est pas encore fixé sur la nature du composé qui se forme.

En ce qui concerne les colorants basiques, il est à peu près établi que la combinaison s'effectue entre leurs bases et les groupements $-\text{COOH}$ de la fibre.

La théorie chimique permet d'expliquer d'une manière

assez plausible la teinture des fibres animales avec les colorants acides ou basiques. Elle cadre moins bien quand il s'agit des fibres cellulosiques teintes avec les colorants directs. On n'a pas pu établir de proportionnalité entre les poids de colorants directs homologues saturant une même quantité de cellulose et leurs poids moléculaires. Cela tient peut-être à ce que les colorants directs, qui possèdent un état colloïdal marqué, se polymérisent facilement, et que l'on ignore quelle est, en réalité, la grandeur de la molécule en solution. Peut-être y a-t-il estérification des hydroxyles de la cellulose par les groupements $-SO^3H$ des colorants directs ? Le fait que la viscose et le coton mercerisé se teignent plus énergiquement au moyen des colorants directs est, à cet égard, à rapprocher de leur facilité plus grande de s'estérifier par les acides.

La théorie chimique de la teinture, malgré son évidente séduction et les confirmations expérimentales qu'elle a reçues, n'est pas universellement acceptée. On lui reproche en particulier de ne pas cadrer avec le fait que la fibre teinte possède, le plus souvent, la même structure physique, les mêmes propriétés mécaniques que la fibre vierge. Les combinaisons chimiques ordinaires s'accompagnent toujours de modifications profondes des propriétés des substances entrant en réaction.

Théorie électrique. — Elle n'est, en somme, qu'une autre façon de présenter la théorie chimique. On sait qu'une fibre, plongée dans un liquide, prend une charge positive ou négative, déterminée par sa nature propre et par le pH du liquide. Les ions de charge contraire à celle de la fibre se déplacent donc vers elle et neutralisent une partie de cette charge en se combinant. Ce qui est vrai pour les ions l'est aussi pour les particules colorantes colloïdales en suspension dans un liquide. Ainsi, de la

laine placée dans une solution acide suffisamment concentrée se charge positivement. Elle a donc tendance à s'unir aux acides-colorants des colorants acides qui, en solution, sont dissociés plus ou moins complètement en ions positifs Na^+ et en ions négatifs (radical acide-colorant)⁻.

La fibre de coton, placée dans de l'eau ou dans un milieu alcalin, se charge négativement. Elle tend donc à attirer les ions ou les particules colloïdales chargées positivement, comme c'est le cas pour celles que forment les colorants directs en solution.

Théories physiques. — Les partisans des théories physiques peuvent être divisés en deux groupes. L'un admet que la teinture est un phénomène d'attraction moléculaire, d'adsorption ; l'autre qu'elle est un phénomène de dissolution.

Adsorption. — On appelle adsorption un phénomène qui se produit à la couche séparative de deux milieux de nature différente. Dans le cas d'un solide et d'une solution, il se traduit par une adhésion ou une concentration des substances dissoutes à la surface du corps plongé dans la solution.

Gibbs a démontré que la concentration du corps dissous au voisinage du solide a tendance à augmenter lorsque cette augmentation s'accompagne d'une diminution de la tension superficielle entre le solide et la solution qui l'entoure. Les phénomènes de teinture ne peuvent certainement pas s'expliquer par ce seul accroissement de concentration, car la loi trouvée par Gibbs s'applique à un phénomène réversible, alors que l'adsorption en général, et la teinture en particulier, ne sont pas des phénomènes réversibles ; il est en effet impossible de décolorer complètement des fibres par trempages successifs dans l'eau pure.

On peut admettre que l'adsorption est un premier stade du phénomène de teinture, et que l'augmentation de la concentration des colorants au contact des fibres ne fait que précéder leur combinaison chimique avec elles. Il est d'ailleurs évident qu'une application de colorant obtenue par simple adsorption ne serait pas solide au frottement et mériterait à peine le nom de teinture.

Dissolution. — Les principaux protagonistes de la théorie de la dissolution furent O. N. Witt et Georgievics. Plus récemment, cette hypothèse a été reprise sous une forme assez originale par Justin-Mueller. Il admet que la teinture est une dissolution de colorant dans la fibre préalablement gonflée ou *turgescence*. Cette hypothèse de dissolution solide est la seule qui permette de comprendre la teinture de la rayonne acétyl-cellulose au moyen de produits insolubles dans l'eau, mais par contre solubles dans l'acétyl-cellulose.

De nombreuses expériences ont été faites par Justin-Mueller pour rechercher comment les différents facteurs intervenant dans la teinture (température, acidité, électrolyte..) influaient sur le gonflement des fibres.

Pour la laine, l'augmentation de température accroît la turgescence. Les acides l'augmentent également, et les acides minéraux comme l'acide sulfurique plus que les acides organiques comme l'acide acétique. L'addition au bain acide d'un sel comme le sulfate ou le chlorure de sodium diminue le gonflement. Si on rapproche ces observations de faits expérimentaux bien connus : augmentation de l'affinité de la laine pour les colorants acides : 1° par l'accroissement de la température ; 2° par l'action des acides et surtout des acides forts ; 3° ralentissement de la teinture en présence du sulfate de soude, on est frappé par le parallélisme des variations de l'affinité et de la turgescence.

Le sulfate de soude, en milieu neutre ou alcalin, ne

diminue pas la turgescence des fibres cellulosiques, mais, en abaissant le coefficient de solubilité des colorants dans le bain, il favorise leur dissolution dans la fibre. Ces remarques expliquent les rôles opposés du sulfate de soude dans la teinture de la laine, qu'il retarde, et dans celle du coton, qu'il active.

La théorie physique dont les principes sont esquissés ci-dessus donne une explication simple et assez générale de la plupart des phénomènes de teinture. Elle n'est pas en opposition marquée avec les autres idées qui ont été développées sur ce sujet. En particulier, le phénomène de dissolution pourrait simplement précéder la combinaison du colorant avec la fibre.

L'étude plus détaillée des différents procédés d'application des matières colorantes, qui fait l'objet des chapitres suivants, permettra de juger plus objectivement de la valeur des diverses théories sur les phénomènes de teinture.

CHAPITRE VI

X TEINTURE DE LA LAINE

La laine peut être teinte sous différentes formes, au cours des traitements successifs qu'elle subit avant d'atteindre l'état d'article complètement fini, prêt pour la vente. Il sera donc question, dans les paragraphes suivants, de la teinture de la laine en bourre, dans la forme même où elle se trouve après le lavage des toisons ; de la teinture de la laine peignée, qui se présente sous forme de rubans constitués par des fibres de laine rendues parallèles par passage dans des peigneuses ; de la teinture de la laine filée, et enfin de la teinture des tissus.

D'autre part, on a vu (*Les matières colorantes artificielles*) que plusieurs classes de colorants convenaient pour teindre la laine : les acides, les Colorants pour mordant, les directs, les basiques, les Colorants pour cuve ... en ne citant que les principaux. Il importe donc de connaître comment le teinturier choisira les colorants susceptibles de reproduire une nuance déterminée, en tenant compte de l'article qu'il doit traiter, et des solidités exigées pour celui-ci.

Ce choix est déterminé non seulement par la qualité que l'on veut donner à la teinture, mais également par les opérations que la laine colorée doit subir en cours de fabrication. Il est guidé par la connaissance que l'on a des

solidités des teintures fournies par chaque colorant. Les fabricants de matières colorantes donnent en effet à leur clientèle des renseignements très précis à ce sujet, ce qui rend beaucoup plus facile le travail du teinturier en lui évitant des essais préalables longs et parfois difficiles.

*PRINCIPES GÉNÉRAUX
DE LA TEINTURE DE LA LAINE*

Laine en bourre et laine peignée. — Un grand nombre de tissus sont fabriqués avec des laines teintées en nuances différentes. Dans ces articles *tissés teints*, les fibres peuvent être intimement mélangées comme dans les étoffes dites *marengo*, dans les draps d'uniforme bleu horizon ou kaki ; dans d'autres cas, ces tissus sont constitués par des fils teints en nuances distinctes. Il est donc nécessaire pour ce genre de travail de teindre les laines avant tissage. Il est indispensable que ces teintures résistent aux opérations de fabrication : foulonnage¹, dégraissage, blanchiment, carbonisage, décatissage². Il faut

1. *Foulonnage.* — Les tissus de laine venant des métiers sont constitués par des fils peu serrés. Le foulonnage les rapproche et les soude plus ou moins les uns aux autres (feutrage). L'opération se fait dans des foulons à cylindres. Le tissu est convenablement imbibé de solution savonneuse et alcaline, et ses 2 extrémités cousues ensemble. Sous l'action du travail mécanique intense que subit ce boyau sans fin entraîné par les cylindres, la température s'élève, les fibres de laine se soudent les unes aux autres en même temps que la largeur et la longueur de la pièce diminuent très sensiblement. Les tissus tissés teints ont donc à subir, pendant cette opération, les actions simultanées du frottement, de la chaleur et de l'alcalinité du bain.

Certains articles comme les chapeaux de feutre sont foulonnés en bain chaud d'acide sulfurique étendu, ce qui constitue pour les teintures une épreuve excessivement sévère.

2. *Décatissage.* — C'est l'opération qui consiste à enlever le cati des pièces, c'est-à-dire l'apprêt qui leur donne un aspect lustré et un toucher ferme. Le décatissage des draps se fait en exposant ceux-ci à l'action de la vapeur d'eau, au moyen de machines nommées boîtes à vapeur, tables à décatir, etc... On chasse ensuite l'humidité par pressage, puis on brosse pour relever le poil et donner un aspect plus velouté. Les teintures soumises au décatissage doivent donc résister à l'action de la vapeur d'eau.

également qu'elles soient solides à la lumière, à l'eau, au lavage, etc., toutes conditions correspondant aux exigences normales d'usage pour les articles finis.

Les colorants convenant pour la teinture de la laine avant filature, c'est-à-dire en bourre ou en rubans de peigné, sont les suivants : tout d'abord, les Colorants pour mordant, les Colorants pour cuve (Indigo), puis certains colorants acides solides au foulonnage et dits *Colorants foulon*, et enfin, dans quelques cas, des colorants directs ou des basiques.

Il est bien évident que les solidités requises pour les teintures sont très différentes selon l'article à fabriquer et que, par exemple, certains Colorants foulon qui sont très indiqués pour la teinture des lainages légers, des litaux de couvertures et autres articles ne subissant qu'un foulonnage peu énergique, seront tout à fait insuffisants dans le cas des tissus pour vêtements d'homme et pour uniformes militaires, qui sont soumis à un traitement bien plus sévère.

La laine peignée peut être destinée à la fabrication de filés pour bonneterie. Dans ce cas, il n'est plus question de résistance au foulon, à l'épailage, etc., et seules les solidités requises pour les objets terminés influent sur le choix des colorants. Les Colorants pour mordant, les Colorants foulon interviendront naturellement pour les articles de haute qualité ; mais les colorants acides ordinaires, voire les basiques seront employables lorsque les questions de prix de revient ou de vivacité primeront les autres.

Dans la teinture de la laine peignée comme dans celle de la laine en bourre, il n'est pas indispensable d'arriver à un excellent unisson, car au cours de la filature, les fibres sont tellement mélangées entre elles que la nuance finit par devenir homogène. D'autre part, il est le plus souvent inutile de nuancer en fin de teinture pour arriver au ton exact de l'échantillon à reproduire. Si, par exemple,

on doit teindre 500 kg de laine en 5 passes de 100 kg et que la première passe ne soit pas assez rouge, on la laisse telle quelle, mais on augmente un peu la proportion de rouge dans la seconde passe pour que, par mélange avec la première, on obtienne le ton voulu ; on arrive ainsi, par corrections successives sur les différentes parties, à obtenir par leur mélange le ton désiré.

Laine filée. — Elle est obtenue à partir du cardé ou du peigné. Elle contient toujours une certaine quantité d'ensimage, c'est-à-dire de matières lubrifiantes qui ont été ajoutées pour faciliter le glissement des fibres les unes sur les autres au cours de la filature, dans les cardes et les gills. Il convient de la débarrasser de ces substances étrangères qui s'opposeraient à une bonne pénétration et à un unisson satisfaisant. L'ensimage est constitué le plus souvent par de l'acide oléique (oléine du commerce), par de l'huile d'olives ou autres corps facilement saponifiables ou émulsionnables par un traitement alcalin. Il suffit dans ces cas de liser les filés dans un bain tiède contenant 2 ou 3 g de carbonate de soude par litre, ou mieux encore 4 à 5 g d'ammoniaque pour éliminer l'ensimage. Lorsque ce dernier est constitué, pour des raisons d'économie, par des huiles de basse qualité incomplètement saponifiables ou par des huiles minérales, le dégraisage est plus délicat et demande l'intervention de savons spéciaux, contenant des solvants organiques susceptibles d'émulsionner les produits d'ensimage non saponifiables. Les filés ainsi traités sont rincés à fond et se trouvent prêts pour la teinture.

S'ils sont destinés à la confection d'articles tissés teints, ils seront traités avec les mêmes colorants que la laine en bourre et que la laine peignée. Mais en raison des difficultés d'échantillonnage et d'unisson que présentent souvent les colorants pour grand teint, on ne réalise ce

genre de travail qu'exceptionnellement, pour les flanelles et les articles légers.

Les filés pour tapis sont en général traités avec des colorants acides solides à la lumière et de bon unisson.

Pour la bonneterie, on utilise autant que possible les colorants acides de bon unisson et selon l'article fabriqué on attache une importance plus ou moins grande à la solidité au lavage, à la lumière, à l'eau de mer, etc. Les colorants basiques n'interviennent que pour certaines nuances très vives, pour lesquelles la solidité à la lumière n'est pas exigée, et pour remonter certaines teintures faites avec d'autres colorants, et jugées trop ternes.

Tissus de laine. — La teinture de ces articles se fait après le foulonnage et le dégraissage, qui a débarrassé les fibres des matières d'ensimage, des savons et des agents alcalins nécessités par les opérations antérieures. On n'utilise qu'exceptionnellement les Colorants pour mordant, pour des nuances foncées et des noirs. Les difficultés d'unisson et de mise au type inhérentes à la plupart des marques de ces produits les rendent, à quelques exceptions près, peu propres à la teinture en pièces.

Ce sont les colorants acides qui jouent le rôle le plus important pour ce genre de travail, et leur choix est déterminé tout d'abord par leur résistance aux opérations de finissage (épaillage chimique, décatissage), puis par les exigences relatives aux solidités de l'article terminé.

Feutres. — Les feutres sont constitués par des nappes de laine (ou de poils) dont les fibres ont été soudées ensemble par frottement et compression en présence de liquides alcalins ou acides. Ils se teignent en principe comme les tissus, mais exigent des précautions particulières en ce qui concerne le tranchage.

APPLICATION DES DIVERSES CLASSES
DE COLORANTS A LA TEINTURE DE LA LAINE

Teinture au moyen des colorants acides. — On a vu dans les paragraphes précédents que ces colorants avaient une importance primordiale pour la teinture de la laine en pièces, en filés, et, éventuellement, en rubans de peigné pour certains usages particuliers. Quelle que soit la forme sous laquelle la fibre se présente, le principe de la teinture est le même. Il faut que le colorant monte lentement, pour que la marchandise soit pénétrée à cœur et bien unie, c'est-à-dire présente une teinte régulière dans toute son étendue.

Les colorants acides, en tenant compte de leurs propriétés tinctoriales, peuvent être classés en trois catégories.

1^o *Colorants de grand unisson*, qui sont franchement solubles en milieu sulfurique et conduisent facilement à des nuances unies et bien pénétrées. Comme type de cette catégorie, on peut citer le Jaune pyrazolone J, les Rosindulines acides, le Bleu Carmin V, le Vert acide naphthaline J, le Violet acide solide 10 B.

Le procédé de teinture adopté pour ces colorants est le suivant : on monte un bain avec le colorant bien dissous, 2 à 4 g de sulfate de soude et 0,5 à 1 g d'acide sulfurique par litre. Le volume du bain peut varier de 50 l par kilogramme de marchandise pour la teinture des pièces et des chapeaux, à 10 l et moins par kilogramme pour la teinture en appareils. On entre la marchandise vers 45-50°, monte à 95-100° en 30 minutes et teint une heure à cette température. On échantillonne, regarnit au besoin avec des colorants de grand unisson et teint encore au moins vingt minutes pour permettre au produit de nuancement de se répartir d'une façon parfaite dans toute la masse.

2° *Colorants d'unisson délicat*, qui sont moins solubles en milieu acide que les précédents. Le Jaune foulon J, les Citronines, la Roccelline, le Violet formyle S4B, le Vert d'alizarine J, la plupart des Noirs acides rentrent dans cette catégorie.

Pour obtenir un bon résultat avec ces produits, il convient de ralentir autant que possible leur montée sur la fibre : pour cela, on utilise comme adjuvant de teinture des acides organiques comme l'acide acétique ou l'acide formique, qui gonflent moins la laine que l'acide sulfurique (voir page 58) et qui diminuent moins que ce dernier la solubilité du colorant dans le bain.

Le procédé de teinture adopté est le même que pour les colorants de la première catégorie, à cela près que les doses d'acide sulfurique mentionnées ci-dessus sont remplacées par 0 g, 2 à 0 g, 4 d'acide acétique cristallisable ou par 0 g, 25 à 0 g, 5 d'acide formique 80° Bé. On ajoute un peu d'acide sulfurique à la fin de l'opération pour parfaire l'épuisement du bain.

Il n'y a pas de démarcation nette entre les colorants de ces deux premiers groupes. Très souvent et surtout pour les nuances claires et sur articles difficiles à trancher, on commence la teinture en acide organique, même pour les colorants unissant bien, et on n'ajoute l'acide sulfurique qu'en fin d'opération pour épuiser le bain. D'autre part, il est possible de teindre les colorants d'unisson délicat en bain sulfurique quand il s'agit de réaliser des nuances foncées ; c'est le cas pour les noirs acides qui, teints à faible pourcentage (moins de 4 %) en bain sulfurique, ne peuvent unir et pénétrer convenablement, tandis qu'ils donnent d'excellents résultats quand on les teint à 8 % et plus. L'addition aux bains de teinture de petites quantités (0,25 à 1 g par litre) de sulfonate d'alcool gras comme l'alcool oléique (voir page 20), seul ou combiné à certains solvants organiques comme les

terpènes, favorise l'unisson, vraisemblablement en accroissant le gonflement de la fibre et en diminuant la tension superficielle du bain à son contact.

Enfin, certains colorants de la deuxième catégorie, comme les noirs et les bleus pour drap (colorants sulfone), ont tellement d'affinité pour la laine en bain d'acide, même organique, qu'on doit utiliser comme adjuvant de l'acétate d'ammoniaque. Ce sel s'hydrolyse et l'ammoniac est éliminé peu à peu au cours de l'ébullition, de telle sorte que le bain ne devient acide que très progressivement.

Un certain nombre de colorants acides de la seconde catégorie ont de l'affinité pour la laine même en bain neutre. Ils interviennent comme on le verra page 123, dans la teinture en un seul bain des articles laine-fibres cellulosiques.

3° *Colorants insolubles en milieu acide.* — Les Bleus alcalins (Voir *Les Matières colorantes artificielles*, page 107) sont insolubles en milieu acide, où ils précipitent à l'état d'acide-colorant. On les teint en milieu alcalin (0 g, 5 à 1 g, 5 de borax par litre) pendant une heure vers 90-95°. Le sel-colorant, incolore ou peu coloré, monte sur la laine. La nuance définitive s'obtient par traitement du textile ainsi imprégné dans un bain chaud d'acide sulfurique étendu, où l'acide-colorant, très coloré, se développe au sein de la fibre.

Les solidités des teintures faites sur laine avec les colorants acides sont très différentes selon les individus chimiques utilisés. Par exemple leur résistance à la lumière varie de la plus faible (Fuchsine acide), à la plus grande (colorants acides dérivés de l'antraquinone). Leurs tenues au carbonisage, aux alcalis, à l'eau de mer, etc., sont aussi très inégales. En général, ils résistent moins bien au lavage, à la sueur et au foulonnage que les Colorants pour mordant. C'est pourquoi, à quelques excep-

tions près, on ne peut les utiliser pour la teinture des articles grand teint.

Teinture de la laine au moyen des colorants pour mordant. — On a vu (*Matières colorantes artificielles*, p. 80 et p. 161) que certains colorants azoïques ou anthraquinoniques étaient susceptibles de donner, avec les oxydes métalliques ou les sels basiques (chrome, fer, alumine, cuivre, etc.) des laques insolubles ou peu solubles dans l'eau, et résistant bien à l'action de la lumière, des alcalis, etc. Cette propriété est mise à profit pour la teinture de la laine. Trois procédés sont possibles ; on peut tout d'abord former le mordant métallique sur la fibre, et la teindre ensuite : c'est la teinture dite *sur laine mordancée*. On peut également teindre d'abord la laine avec le colorant, et provoquer la formation de la laque par addition ultérieure d'un bichromate alcalin : c'est la méthode *par bichromatage après teinture*. Enfin, il est parfois possible de mettre simultanément dans le même bain le colorant et le bichromate, ce qui constitue la méthode dite *chromate, ou monochrome*.

Ces trois procédés ne sont pas employables indifféremment pour tous les colorants et ne conduisent pas à des nuances identiques et de mêmes solidités.

La teinture sur mordant, qui est peu employée à l'heure actuelle, a l'avantage de donner directement le ton définitif que fournit le colorant employé ; elle permet également le nuancement avec des Colorants pour mordant.

Le procédé monochrome ne convient pas à tous les colorants ; de plus, la formation du complexe métallique se fait parfois trop rapidement, soit au sein même du bain, soit en surface de la fibre, et il en résulte des teintures peu solides au frottement. L'application des colorants bichromes, Néolanes et Palatins solides se rat-

tache à ce procédé. Ces produits sont des complexes métalliques solubles en milieu acide ; ils se transforment en laque insoluble sur la fibre sans qu'il y ait lieu d'ajouter de bichromate. Ils fournissent sur laine des nuances beaucoup mieux pénétrées et beaucoup plus solides au frottement que celles provenant de l'application simultanée du colorant et du bichromate.

Le bichromatage ultérieur est le procédé le plus employé. C'est lui qui conduit aux nuances les plus solides, en particulier au frottement. Il a l'inconvénient de ne pas donner directement le ton définitif, celui-ci n'étant obtenu qu'après bichromatage, c'est-à-dire à un moment où le nuancement au moyen de colorants chromatables est pratiquement impossible. Ce nuancement peut se faire au moyen de Colorants foulon ou Inochrome, ou par correction sur seconde passe (voir page 63).

Teinture sur laine mordancée. — Les seuls mordants utilisés en pratique sont les oxydes de chrome et d'alumine. Lorsqu'on fait bouillir de la laine dans une solution acide de bichromate, le bain se décolore peu à peu tandis que la fibre prend une teinte grisâtre par suite de la formation d'oxyde de chrome plus ou moins hydraté. On emploie 0,5 à 3 % de bichromate par rapport au poids de la fibre, et la même quantité d'acide formique 85 %, ou de tartre, ou d'acide lactique, etc. La laine mordancée est rincée, puis teinte en nouveau bain acétique ou formique comme s'il s'agissait d'un colorant acide ordinaire. Pour l'Alizarine et pour certains azoïques orangés, on mordance tout d'abord en alumine par traitement en bain d'alun, d'acide oxalique et de tartre. On obtient ainsi des nuances plus vives que sur mordant de chrome. La formation sur la fibre d'oxyde ou de sel basique est provoquée par la dissociation du sel de mordantage à l'ébullition. Cette dissociation est beaucoup plus rapide en bain neutre qu'en bain acide. C'est pour la ralentir, et par con-

séquent pour obtenir un mordantage plus régulier et plus pénétrant que l'on opère en présence d'acides.

Teinture par le procédé monochrome. — Elle se fait en présence de 4 g de sulfate de soude et de 1 g d'acide acétique 6° Bé par litre. On ajoute au bain le colorant et le bichromate (moitié du poids du colorant sans dépasser 2 1/2 %¹ dissous séparément). On commence à teindre vers 45°, monte doucement vers 100° que l'on maintient pendant 3/4 d'heure. On ajoute alors un peu d'acide formique pour favoriser l'épuisement et teint encore 3/4 d'heure.

Teinture par bichromatage ultérieur. — Les colorants pour mordant unissent en général difficilement. On les teint donc tout d'abord en présence d'un acide organique, comme indiqué page 66. Quand l'épuisement du bain est satisfaisant, on ajoute une solution de bichromate alcalin (moitié du poids du colorant sans dépasser 3 %) et on développe la nuance par ébullition pendant 45 minutes.

L'addition de bichromate dans un bain non épuisé provoquerait la précipitation du complexe métallique au sein du liquide ; cette laque, restant plaquée à la surface des fibres, ne peut être facilement éliminée par rinçage, et rend les nuances peu solides au frottement.

Les composés colorant-métal se forment très facilement avec les sels cuivriques. Aussi, lorsque les teintures sont faites dans des appareils en cuivre, la nuance obtenue peut être fortement influencée par ce métal. On pallie plus ou moins cet inconvénient en mettant dans l'appareillage une solution de sulfocyanure d'ammonium qui provoque à la surface du métal la formation d'une pellicule protectrice de sulfocyanure de cuivre. Toutefois,

1. Les pourcentages s'entendent toujours par rapport au poids de la marchandise.

certain colorants particulièrement délicats ne peuvent être traités que dans des appareils en bois, avec adduction de vapeur en plomb durci ; ou mieux dans du matériel en acier inoxydable. Ce dernier est de plus en plus utilisé dans l'industrie tinctoriale, et la régularité des résultats qu'il permet d'obtenir compense rapidement son prix d'achat élevé.

La plupart des Colorants acides chromatables sont solides à la lumière, au lavage, à la sueur, au foulonnage et conviennent à l'obtention des articles dits *grand teint*.

Teinture de la laine au moyen des colorants directs. —

Ces produits sont des colorants acides caractérisés par la propriété de teindre les fibres végétales non mordancées (Voir *Les Matières colorantes artificielles*, page 10). Ils sont également utilisables sur laine, en bain neutre ou mieux en présence d'acétate d'ammoniaque ; ils donnent des nuances assez solides au lavage et au foulon léger. Ils sont rarement employés pour les articles en laine pure, mais plutôt pour les tissus mixtes, comme il est expliqué page 122.

Teinture de la laine au moyen des colorants basiques. —

Ces produits possèdent une bonne affinité pour la laine, qu'ils teignent en bain de savon, ou en milieu neutre ou légèrement acide. En raison de leur solidité médiocre à la lumière, leur emploi est restreint aux articles pour lesquels les questions de vivacité sont primordiales.

Teinture de la laine au moyen des colorants pour cuve. —

L'Indigo est le Colorant pour cuve le plus important pour laine. Les autres produits de la même classe sont beaucoup moins utilisés. Cela tient à ce que les colorants pour mordant permettent d'obtenir sur cette fibre, avec un prix

de revient moindre, des nuances dont les solidités atteignent ou dépassent celles des Colorants pour cuve. De plus, ces derniers ne peuvent s'appliquer qu'en bain alcalin, ce qui n'est pas sans danger pour la laine.

Enfin, l'échantillonnage est très délicat, car les fibres qui sortent du bain possèdent la couleur du leuco-dérivé et non pas celle du colorant définitif.

La teinture en indigo, qui sera prise pour type des applications de Colorants pour cuve, comprend trois phases : préparation de la cuve-mère, teinture proprement dite, oxydation.

Préparation de la cuve-mère. — Les Colorants pour cuve étant insolubles dans l'eau, on doit tout d'abord les transformer en leuco-dérivés, solubles en milieu alcalin. On sait que l'Indigo est susceptible de se transformer en leuco-indigo soluble sous l'action de certains réducteurs. (Voir *Les Matières colorantes artificielles*, page 185). Pour la teinture de la laine, le seul réducteur présentant à l'heure actuelle une importance industrielle est l'hydro-sulfite de soude. La cuve-mère, ou solution concentrée du leuco-indigo, est préparée comme suit : on prend 10 kg d'Indigo en pâte 20 %, ou la quantité correspondante d'Indigo en poudre que l'on mouille soigneusement. On les délaye dans 30 l d'eau, puis on empâte avec 3 l, 200 de soude caustique 36° Bé, et on ajoute 2 kg d'hydro-sulfite de soude. On brasse doucement. Au bout d'un quart d'heure environ, la *cuve* est formée. L'Indigo bleu insoluble est transformé en Indigo blanc soluble et, si on trempe dans la cuve une lame de verre, elle se recouvre d'une pellicule jaunâtre qui devient bleue en s'oxydant à l'air.

Le bain de teinture se prépare en ajoutant une quantité convenable de cuve-mère au volume d'eau nécessaire pour teindre la laine. On compense l'action oxydante de l'air dissous ou en contact avec la surface par addition

d'hydrosulfite ; on alcalinise avec un peu d'ammoniaque. Il ne faut pas que le pH dépasse 8, correspondant à un léger rosissement de la phénolphthaléine. Enfin, on introduit dans le bain un peu d'une solution fraîche de colle forte. La présence de ce colloïde atténue dans une large mesure l'action agressive des alcalis sur les fibres animales.

La laine préalablement mouillée est introduite dans la cuve où elle est remuée doucement pendant 35 à 40 minutes à une température de 50 à 60°.

Oxydation. — Au bout de ce temps, la laine est sortie du bain et mise à *déverdir*. De jaune verdâtre qu'elle était, elle bleuit peu à peu au fur et à mesure que l'Indigo blanc dont elle est imprégnée se transforme en Indigo bleu. On peut obtenir ainsi des nuances allant du bleu très pâle, correspondant à un simple azurage, au bleu moyen. Pour réaliser des nuances très corsées, on doit teindre deux fois de suite dans un bain moyennement chargé ; la teinture en bain concentré conduirait à des nuances peu solides au frottement.

C'est surtout sous forme de bourre que la laine est teinte en Indigo. La laine peignée, d'un maniement plus délicat, se teint sur appareils. Les filés se traitent en appareil ou en cuve, sur bâtons coudés permettant de maintenir les écheveaux complètement immergés. L'Indigo s'applique rarement sur laine en pièce ; on utilise alors soit une machine à crochets, soit une machine à teindre au large comme dans le cas des tissus de coton.

Les autres colorants pour cuve pour laine, qui comprennent des Indigos halogénés et quelques Indanthrènes (Hélandones, Cibanonnes) s'appliquent suivant des procédés analogues, principalement sur bourre et sur peigné.

Les colorants pour cuve, et en particulier l'Indigo, sont fréquemment associés aux Colorants pour mordants. On donne à la laine un *piéd* d'Indigo, puis on la *remonte* avec

des colorants au chrome par le procédé comportant un bichromatage subséquent. En utilisant, par exemple, un Noir au chrome, on obtient un ton noir bleuté très fleuri, impossible à réaliser au moyen de Colorants pour mordants employés seuls. Ce genre de teinture est fréquemment utilisé sur laine en bourre ou peignée destinée à la confection des draps militaires ou d'administration.

L'Indigo a servi pendant longtemps à la teinture des uniformes de l'armée française ; son importance pour la laine a beaucoup baissé du fait de l'adoption de la teinte kaki, que l'on prépare au moyen de Colorants azoïques chromatables.

Teinture de la laine au moyen de colorants végétaux. — Les seuls produits végétaux possédant actuellement une certaine importance pour la teinture de la laine sont le campêche et le bois jaune. Le campêche est un bois dur, de couleur rouge bleuâtre, renfermant de l'hématoxylène. Par oxydation, celle-ci se transforme en hémateïne, qui se comporte vis-à-vis des mordants métalliques comme un colorant polygénétique. Elle donne avec les sels de fer un précipité noir bleuâtre ; avec des sels de cuivre, un précipité bleu ; avec le bichromate un précipité noir.

L'hémateïne a pour formule $C^{16}H^{10}O^4(OH)^2$. Avec les sels de fer, par exemple, on admet qu'elle forme des la-

ques possédant soit la formule $C^{16}H^{10}O^4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Fe}$, soit la for-

mule $C^{16}H^{10}O^4 \begin{array}{c} \diagup \text{O}-\text{Fe}-\text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O}-\text{Fe}-\text{O} \diagup \end{array} \text{O}^4\text{H}^{10}\text{C}^{16}$. La matière colorante

du campêche peut en être extraite par décoction aqueuse. On la trouve également dans le commerce sous forme d'extrait liquide ou de pâte, ainsi que sous la forme d'hémateïne cristallisée. Pour la teinture de la laine, on

associe presque toujours le campêche au bois jaune. Ce dernier corrige le ton violacé désagréable que donnerait le campêche employé seul.

Les procédés de teinture de la laine au campêche se rattachent aux 3 méthodes décrites à propos des Colorants pour mordant. Les applications les plus solides se font en deux bains. On commence par mordancer la laine au bouillon avec 4 % de sulfate ferreux, 2 % de sulfate de cuivre et 3 % de tartre ; ce dernier pour empêcher la formation sur la laine de sulfate ferrique basique. Ensuite, on teint pendant 1 heure 1/2 au bouillon avec 10 % d'extrait de campêche et 0,5 % d'extrait de bois jaune. On laisse oxyder à l'air avant rinçage.

Ces teintures sont solides à l'eau, au savon et au foulon. Sous l'action de ce dernier, elles dégorgent fortement en noir, mais la laque ainsi éliminée ne tache pas les blancs.

Le Noir au campêche sur laine n'est employé que pour des articles de qualité ordinaire. Il a le grave inconvénient de verdir assez rapidement à la lumière. Par contre, il a l'avantage de donner des noirs *fleuris* dont la tonalité plaît davantage que celle de la plupart des noirs obtenus avec les colorants synthétiques. La teinture au campêche *charge* les fibres, et l'augmentation de poids peut atteindre 6 %, ce qui est apprécié pour certains articles comme les feutres, qui se vendent au poids. Enfin, le campêche couvre bien les impuretés végétales que la laine peut contenir, et ceci permet d'éviter l'époutillage (voir page 124).

CHAPITRE VII

CHARGE ET TEINTURE DE LA SOIE

La soie peut être teinte sous forme de soie grège, de soie cuite, de soie souple, ou de soie chargée. Dans certains cas, et notamment pour les noirs et les bleus marine, les opérations de charge et de teinture sont simultanées. Ces divers traitements se font soit sur filés, soit sur tissus.

La définition des trois premières sortes de soie mentionnées ci-dessus a été donnée page 40.

CHARGE DE LA SOIE

La soie chargée est obtenue en incorporant à la fibre des substances qui augmentent son poids et son volume. A l'origine, on avait simplement pour but, en chargeant la soie, de lui redonner le poids et le volume qu'elle possédait avant décreusage. Mais on arriva rapidement, pour des besoins commerciaux, à dépasser ce taux, et à fabriquer des soies tellement chargées qu'elles ne possédaient presque plus les propriétés d'un textile.

Une soie est dite : chargée poids pour poids lorsqu'elle a reçu une charge correspondant à la perte au décreusage ; — chargée 50 % si cette charge correspond à un accroissement de 50 % du poids de la soie grège.

La charge peut être exclusivement minérale, ou bien organique, ou bien organique et minérale. Ces deux derniers procédés de charge sont le plus souvent appliqués en même temps que la teinture et seront brièvement décrits en même temps qu'elle. Ils ne conviennent pas aux soies devant être teintées en nuances claires. Ils conduisent à des charges légères qui augmentent peu le poids spécifique de la fibre.

Charge à l'étain. — Actuellement la charge minérale la plus employée est la charge au phosphosilicate d'étain. C'est une opération très délicate, d'un mécanisme assez complexe qui a été expliqué par P. Sisley d'une façon remarquable. L'opération se fait en plusieurs phases. Elle se fait soit sur flottes, soit sur tissus.

Charge à l'hydrate stannique. — On manœuvre la soie dans une solution de chlorure stannique à 30° Bé, essore, lave à grande eau et traite en bain tiède de carbonate de soude. Au cours du premier bain, la soie absorbe le SnCl_4 . Par lavage, ce dernier s'hydrolyse; l'acide chlorhydrique est éliminé et il se forme dans la fibre un gel d'hydrate stannique $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Le carbonate de soude forme avec ce produit une combinaison instable, décomposable par les acides en fournissant l'hydrate stannique sous une forme qui n'est plus soluble dans les acides. Ce traitement augmente le poids de la soie de 10 % environ et peut être répété plusieurs fois.

Charge au phosphate d'étain. — La soie chargée en hydrate stannique peut fixer certains sels comme le phosphate et le silicate de soude qui n'ont pas d'affinité propre pour la soie non mordancée à l'étain. Il se forme un phosphostannate de soude $\text{SnO}_2 \cdot \text{PO}_4 \text{Na}^2 \text{H}_x \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Si on donne alors un second passage en chlorure stannique, il se forme du phosphate stannique qui reste sur la fibre, et du chlorure de sodium. Une nouvelle quantité de SnCl_4

se fixe sur la fibre, et peut être transformée en phosphostannate par nouveau traitement en phosphate de soude. La soie chargée uniquement au phosphostannate perd une partie de son sodium à l'avivage et à la teinture, et renferme en définitive surtout un phosphate stannique. Six passes successives donnent une charge d'environ 100%.

Charge au silicophosphate stannique. — En traitant la soie chargée au phosphate dans un bain à 50° de silicate de soude à 5° Bé, on augmente beaucoup son poids. Il se forme une combinaison répondant à la formule $3\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{SnO}_2, x\text{H}_2\text{O}$, assez peu stable aux acides qui la transforment en trisilicate stannique.

Charge au silicophosphate d'étain et d'alumine. — On intercale un bain de sel d'alumine entre le phosphatage et le silicatage. Il se forme un phosphosilicate double d'étain et d'alumine, qui est plus stable aux acides que le silicophosphate stannique.

La soie chargée à l'étain reste blanche et brillante. Sa conservation est bonne quand la quantité de sels métalliques qui lui sont adjoints n'est pas excessive et quand on a évité avec soin tout contact de la marchandise terminée avec le chlorure de sodium. Des traces de ce corps suffisent pour amener la destruction rapide, le *fusage*, de la soie chargée, surtout à chaud. P. Sisley a montré qu'il s'agissait d'une oxydation catalysée par NaCl, et il a réussi à l'éviter en traitant la soie chargée par des anti-oxygènes : sulfocyanures et thiourée.

Les poids spécifiques des diverses soies sont les suivants :

Soie grège	1,34
Soie décreusée	1,33
Soie chargée au tanin	1,69
Soie chargée à l'hydrate stannique	3,63
Soie chargée au phosphate stannique	2,88
Soie chargée au silico-phosphate stannique .	2,45

Les soies contenant des charges minérales se reconnaissent facilement à ce que, en brûlant, elles laissent un squelette de cendres, conservant la forme primitive du textile.

PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA TEINTURE DE LA SOIE

Soie grège. — La soie grège peut être destinée à la fabrication d'articles auxquels elle doit communiquer sa raideur, ou bien elle doit être tissée teinte, pour être soumise ultérieurement au décreusage ou autres traitements alcalins qui la priveront de son grès.

Dans le premier cas, on utilise les mêmes colorants que pour la soie cuite, mais on teint à froid pour ne pas altérer le grès et laisser à la fibre toute sa raideur. Dans le second cas, on doit employer soit des Colorants pour cuve, soit certains Colorants directs diazotables qui sont solides au savon bouillant, soit des azoïques dérivant des Naphtols AS.

Les noirs sur soie grège sont obtenus exclusivement par tannage, suivi d'un passage en pyrolignite ou en rouil, puis en campêche. La séricine a une forte affinité pour les matières tannantes. Par deux passages en tanin-pyrolignite, on peut obtenir une charge de 70 %. Elle atteint 200 % en 4 passages.

Les Noirs azoïques, du fait qu'ils ne peuvent être appliqués qu'en bain tiède pour que la soie ne soit pas décreusée, ne donnent que des noirs peu corsés, dits noirs légers, car ils n'augmentent pas le poids de la soie, contrairement aux noirs précédents que l'on appelle parfois noirs lourds.

Soie souple. — Elle se traite, en principe, comme la soie cuite, mais on doit éviter de la teindre à température trop élevée pour

Soie cuite. — Les colorants suivants interviennent pour la teinture de la soie non chargée : basiques, acides, pour mordants, directs, directs diazotables, au soufre, pour cuve, indigosols. On fait appel aux uns ou aux autres selon les qualités exigées. Les colorants basiques, ainsi que certains colorants acides dérivés du xanthène (éosines, érythrosine, etc.) sont utilisés pour l'obtention de nuances vives, de solidités générales assez faibles. Les colorants acides sont employés dans tous les cas où une solidité parfaite au lavage et à l'eau n'est pas exigée. Les Colorants directs et directs diazotables donnent à cet égard une plus grande garantie, et sont encore surpassés par les Colorants pour mordant et les Colorants pour cuve. Le choix de ces produits est encore déterminé par la nature des fibres autres que la soie qui peuvent être filées ou tissées avec elle, et qu'il faut, suivant les cas, teindre ou réserver.

Soie chargée à l'étain. — On emploie, pour la teinture de cette matière, des colorants basiques, acides, directs pour cuve, et les procédés d'application sont voisins de ceux qui sont utilisés pour la soie non chargée. Toutefois comme la charge de la soie est diminuée par l'action des acides et des bains de teinture bouillants, il convient d'opérer avec le minimum d'acide, et à température aussi basse que possible. Ces remarques font comprendre l'importance, pour la teinture de la soie chargée, des colorants directs et des colorants acides montant en bain d'eau, comme les Ponceaux pour soie, les Colorants foulons, etc. La nécessité de teindre en bain de savon de grès non coupé ou en bain d'eau oblige souvent à utiliser des bains très concentrés en colorants de manière à ne laisser la soie chargée que peu de temps en contact avec les liquides susceptibles de l'altérer. Les teintures ainsi obtenues sont solides à l'eau et

au frottement, car elles restent toujours assez superficielles.

On a remarqué que l'émulsion savonneuse de séricine ou *savon de grès* obtenue par le décreusage de la soie était un adjuvant précieux pour la teinture de celle-ci. Il favorise l'unisson et donne plus de brillant à la soie teinte.

Les solutions savonneuses contenant de la séricine possèdent la propriété de pouvoir être acidifiées sans que l'acide gras du savon mis en liberté se sépare en grumeaux ou sous forme d'huile. Les bains de savon de grès coupé sont donc des émulsions d'acides gras. La présence simultanée du grès et du savon empêche les colorants de se fixer trop rapidement sur la fibroïne. P. Sisley admet que cet effet retardateur est dû à l'affinité que possède le grès émulsionné pour la matière colorante. Grâce au savon de grès, on peut teindre la soie avec succès au moyen de colorants peu solubles qui, en bain acide ou même en bain neutre, plaqueraient et donneraient du mal uni. Il est curieux de noter que dans un bain contenant du grès on peut teindre au moyen d'un mélange de colorants acides et basiques sans qu'ils se précipitent mutuellement.

L'emploi du savon de grès est particulièrement intéressant pour la teinture de la soie chargée.

L'addition aux bains de substances colloïdes comme la gélatine, la dextrine est recommandée quand on ne dispose pas de grès ; mais l'efficacité de ces succédanés est nettement inférieure.

APPLICATION DES DIVERSES CLASSES DE COLORANTS A LA TEINTURE DE LA SOIE

Colorants basiques. — On les applique en bain légèrement acidifié ou en bain de savon de grès exactement neutralisé à l'acide acétique. Un excès d'acide ralentit

la montée du colorant et favorise l'unisson. On obtient également des nuances plus régulières en ajoutant le colorant en plusieurs portions, et en ne montant que lentement à 85-90°. Par traitement ultérieur en léger bain de tanin, les teintures sur soie en colorants basiques acquièrent une meilleure solidité à l'eau et au lavage.

La teinture en basiques se fait soit en écheveaux, soit sur tissus, disposés de préférence sur cadre ou en étoile.

On teint parfois la soie en basiques sur bain de savon de Marseille, dit bain de savon gras. C'est ainsi que l'on obtient les nuances les plus vives et les plus corsées.

Colorants acides. — Tandis que l'acidité du bain retarde la montée des colorants basiques, elle accroît celle des acides. On applique ces colorants soit en bain d'eau acidulée par l'acide sulfurique ou l'acide acétique, soit mieux en bain de savon de grès coupé. Les colorants très solubles, qui unissent bien, comme la Tartrazine, la Rosinduline, etc., tolèrent des bains assez acides et l'emploi d'acide sulfurique. Avec des colorants comme les Citronines, la Roccelline, le Ponceau pour soie, les Indulines et la plupart des Colorants foulon, moins solubles, on utilise plutôt un bain coupé à l'acide acétique ou formique à un pH voisin de 4. Enfin, lorsque la préoccupation d'obtenir un bon unisson prime celle de tirer des colorants le meilleur rendement possible, on teint en bain d'eau ou en bain de grès non coupé et termine par un rinçage ou avivage acide, qui favorise la fixation. Un certain nombre de colorants acides peuvent teindre la soie en bain alcalin ; c'est le cas du Bleu alcalin, et également le cas de certains colorants acides, comme le Ponceau pour soie, le Ponceau cristallisé, et certains Rouges foulon qui ont de l'affinité pour la fibre aussi bien à l'état de sel-colorant (bain alcalin) qu'à l'état d'acide-colorant (bain acide).

Colorants directs. — Ils montent sur soie en bain de savon de grès très légèrement acidifié, ou bien en bain neutre. Dans ce cas, on favorise l'épuisement du bain, en fin de teinture, par addition d'une petite quantité d'acide acétique. Les colorants directs sont très employés pour la teinture des filés destinés à la bonneterie et aux tissus pour parapluies en raison de leur solidité fort convenable à l'eau et au lavage. On utilise de préférence ceux qui sont solides aux acides, afin que les coloris ne virent pas à l'avivage. On réalise des nuances très solides, en particulier à la surteinture et au lavage en utilisant les colorants directs diazotables, qui se traitent comme dans le cas du coton (voir page 92). Une mention particulière doit être faite du Diazo-noir brillant R qui, diazoté et copulé sur éthyl- β -naphtylamine, donne sur soie grège un noir solide au décreusage.

Azoïques dérivés des Naphtols AS. — Ces produits sont parfois utilisés sur soie pour l'obtention de nuances solides au décreusage et à l'eau oxygénée. L'application se fait par imprégnation préalable en bain alcalin de Naphtol AS, puis par développement dans un bain de diazoïque d'une Base solide. Contrairement à ce qui se passe pour le coton, ces opérations doivent être suffisamment prolongées pour laisser à la marchandise le temps d'être imbibée à fond. On ajoute aux bains alcalins de Naphtol des colloïdes protecteurs (par exemple des extraits de lessives bisulfiques provenant du raffinage de la cellulose de bois), pour diminuer l'action agressive de la soude sur la fibre animale.

Colorants pour mordants. — Ils s'emploient sur soie pour nuances solides au lavage et au foulon, lorsque la question du brillant de la fibre est secondaire, car elle perd quelque peu son lustre au cours des traitements

qu'elle subit. On peut teindre soit sur mordant de chrome, soit en bichromatant après teinture. On utilise soit le bichromate de soude, soit le fluorure de chrome.

Colorants au soufre. — Ils n'ont d'intérêt que dans le cas de la teinture d'articles mixtes soie-coton ou soie-viscose (doublures). Comme l'alcalinité du bain attaquerait facilement la soie, on la réduit au minimum en utilisant, pour la dissolution des colorants, un mélange de sulfure de sodium et de glucose, et on augmente l'action protectrice de ce dernier par addition de colle. On peut également teindre les Colorants au soufre comme des Colorants pour cuve, en les réduisant par le glucose et l'hydrosulfite de soude en présence de carbonate de soude. Ce dernier procédé est utilisé en particulier pour les colorants Hydrone (Voir *Matières Colorantes artificielles*, page 149).

Colorants pour cuve. — Ils s'appliquent comme sur laine et sont en général réservés aux très beaux articles et aux fils d'effet devant résister au blanchiment à l'eau oxygénée, au foulon, au décreusage, etc.

Indigosols. — L'emploi des Indigosols est intéressant pour obtenir, par foulardage, des nuances grand teint sur tissus soie. Les résultats sont remarquables en ce qui concerne l'unisson, surtout pour les nuances claires. On applique les Indigosols soit par le procédé vapeur (voir page 205), soit par le procédé au bichromate (voir page 110). Les tissus ainsi préparés se prêtent admirablement bien à des opérations ultérieures d'enlevage et d'enluminage.

Colorants végétaux. — Comme pour la laine, le campêche, associé au bois jaune, a encore une grande importance pour la réalisation de nuances noires sur soie. Malgré

sa solidité assez faible à la lumière et au stockage, il fait prime sur tous les autres procédés de teinture en noir en raison de la profondeur des tons qu'il permet d'obtenir. La soie est tout d'abord mordancée en rouil, c'est-à-dire traitée dans un bain de nitrosulfate basique ou de nitroacétate basique de fer. On lave, savonne, et traite en ferrocyanure de potassium acidifié pour obtenir un piétage en bleu de Prusse. On donne ensuite un bain de cachou, qui forme avec l'excès de sels de fer un tannate insoluble de couleur noir-violacé. Enfin on teint au campêche et bois jaune. Les procédés exacts de teinture de la soie en noir campêche sont jalousement gardés secrets par les maisons qui sont spécialisées dans ce genre de travail.

Cette teinture en noir est parfois combinée avec des opérations destinées à charger la soie. Le procédé le plus connu est celui d'Ehrmann, qui a reconnu que l'hématoxylène non oxydé en hémateïne possédait la propriété de se fixer sur la soie chargée au phosphate d'étain en donnant une augmentation de poids considérable. Il traite la soie chargée au phosphate stannique par un extrait de campêche non oxydé sur bain de savon. Elle se teint en violet rougeâtre très rabattu et très foncé, que l'on vire au noir au moyen de colorants basiques appropriés, Vert méthylène, Bleu méthylène, Chrysoïdine, etc.

Traitements subséquents à la teinture de la soie. — La soie teinte, soit en flottes, soit en tissu, subit un certain nombre de traitements mécaniques et chimiques destinés à améliorer son toucher et son aspect.

Le secouage, le chevillage, le lustrage, le dérompage sont des manipulations spéciales destinées à paralléliser les fibres, à les rendre plus brillantes ou plus souples.

Parmi les traitements chimiques on peut citer :

1^o *L'avivage*, qui communique à la soie un toucher craquant particulier. Il consiste à passer la soie dans un

bain très dilué d'acide acétique, formique, tartrique, etc. Ces produits éliminent les sels de chaux ou les alcalis provenant des bains de savonnage ; le craquantage persiste même quand toute trace d'acide a été éliminée par rinçage à l'eau pure.

2° *L'adouçissage*, qui consiste à traiter la soie teinte dans une émulsion d'un corps gras ou dans un bain de sulfonate d'alcool gras. Elle acquiert ainsi un toucher plus doux et se travaille mieux en filature.

3° *Le mi-craquantage*, qui s'obtient en traitant la soie par une émulsion diluée d'huile d'olives traitée par l'acide sulfurique ; il se forme un mélange d'acides gras sulfonés et de produits d'oxydation de l'acide oléique qui possèdent des propriétés adoucissantes spéciales ; la méthode comportant l'emploi de cet adjuvant est appelée procédé aux deux huiles.

CHAPITRE VIII

TEINTURE DU COTON ET AUTRES FIBRES CELLULOSIQUES NATURELLES

PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA TEINTURE DU COTON

Comme la laine et la soie, le coton peut être teint sous différentes formes, correspondant aux états successifs qu'il occupe au cours de la fabrication.

Le coton arrive des pays producteurs sous forme de balles renfermant 70 à 250 kg de fibres convenablement nettoyées; ne contenant pas beaucoup d'impuretés; cette bourre peut être teinte telle quelle. Au sortir des cardes, où ces fibres sont peignées et parallélisées, le coton se trouve sous forme de rubans ayant à peu près la grosseur d'un doigt, possédant une faible consistance, mais susceptibles cependant d'être roulés en bobines peu compactes; on teint également le coton sous cette forme. On le teint aussi après filature, en écheveaux, bobines ou ensouples, et enfin sous forme de tissus. Dans ces différents états physiques le coton peut être traité sans blanchissage préalable ou après avoir été blanchi. Sous forme de fils et de tissus, il peut avoir subi ou non le mercerisage. Ces différents traitements préalables ne sont pas sans modifier profondément les affinités de la fibre pour les colorants et il faut en tenir compte pour la teinture.

D'une façon générale le coton blanchi, débarrassé des

impuretés et des matières grasses qui l'imprègnent naturellement, se teint plus facilement et en nuances plus unies et mieux pénétrées que le coton brut. Le coton mercerisé a pour tous les colorants une affinité plus grande que celle du coton non mercerisé. Il unit plus difficilement et sa teinture nécessite des précautions particulières, tendant toujours à retarder autant que possible la montée du colorant sur la fibre.

Un grand nombre de matières colorantes interviennent pour la teinture du coton ; colorants basiques, colorants directs et directs-diazotables, au soufre, pour mordant, azoïques insolubles, colorants développés sur fibres par oxydation, Colorants pour cuve, Indigosols, etc., ainsi que certains produits végétaux et minéraux. Le choix de tel ou tel colorant est guidé par des questions de nuances, de solidités, de prix de revient, de possibilités d'exécution... Les explications données à propos de la laine sur l'opportunité de ce choix s'appliquent sans grand changement au coton.

Le coton est teint en bourre ou en rubans de cardes toutes les fois que l'on désire une parfaite pénétration et un excellent unisson, et pour la fabrication d'articles mélangés. Les colorants directs et les colorants au soufre sont fréquemment utilisés dans ce cas. Le coton filé ou en tissus peut être teint, en principe, avec toutes les classes de colorants. Le matériel nécessaire étant décrit au chapitre XI, il n'en sera plus autrement question dans celui-ci.

APPLICATION DES DIVERSES CLASSES DE COLORANTS A LA TEINTURE DU COTON

Colorants basiques. — Ces produits n'ont que très peu d'affinité pour le coton. Par contre, ils montent avec énergie sur cette fibre lorsqu'elle a été mordancée soit

en tanin-émétique, soit en substituts de tanin (en général dérivés sulfurés des phénols). Lorsqu'on plonge le coton dans une solution de tanin, une partie de celui-ci se dissout dans la fibre, et peut être transformée en laque insoluble par action de sels métalliques : le sulfate ou le pyrolignite de fer donnent une laque tannique de couleur noir-violacé ; le tartrate double d'antimoine et de potassium (émétique), donne une laque incolore. Le coton imprégné de ces mordants a beaucoup d'affinité pour les colorants basiques : les laques de fer interviennent pour les nuances sombres, les laques tanno-antimoniques pour les nuances vives. Les laques de colorants basiques sont loin de posséder la même fixité que les laques de colorants acides. Tandis que celles-ci sont insolubles ou très peu solubles, les premières se dissolvent assez bien dans l'eau chaude, surtout si elle est acidulée ; elles sont complètement extractibles par l'alcool et un grand nombre d'autres solvants organiques. Cette particularité permet de reconnaître si le coton a été teint ou remonté en colorants basiques.

Les colorants basiques ne sont plus guère employés seuls pour la teinture du coton ; leurs solidités au frottement, à la lumière et autres agents de dégradation sont en général assez faibles. Par contre, ils trouvent encore un emploi marqué dans l'avivage des teintures, et en particulier des teintures en Colorants au soufre ou en Colorants pour cuve. Les fibres teintes avec ces produits présentent une bonne affinité pour les basiques et n'ont pas besoin de mordantage en tannate métallique. La plupart des velours coton sont teints en Colorants au soufre et remontés en basiques. Un grand nombre de toiles de coton traitées en Indigo sont ensuite foulardées en Violet de méthyle ou en Bleu de Safranine, qui leur communiquent un certain reflet métallique. En même temps, le tissu acquiert la propriété de dégorger au moindre frot-

tement, ce qui est apprécié par certaine clientèle exotique qui retrouve là une des caractéristiques des teintures qu'elle obtenait elle-même par des moyens primitifs.

Les teintures en colorants directs peuvent également être avivées au moyen des basiques. Mais il ne faut pas mélanger les produits de ces deux classes dans le même bain, l'acide-colorant formant avec la base-colorant un complexe peu soluble ou insoluble.

Colorants directs. — L'apparition sur le marché des premiers colorants directs (Rouge Congo, 1884), provoqua une véritable révolution dans la teinture de cette fibre, que l'on avait toujours dû mordancer pour lui donner de l'affinité. Bien que les premiers colorants directs fussent peu solides, leur facilité d'application prima toutes autres considérations et leur succès fut énorme. Actuellement, ils sont battus en brèche par des produits d'autres classes, mais ils conservent cependant une importance encore considérable. La découverte des colorants directs diazotables solides au lavage, et des colorants directs solides à la lumière a d'ailleurs donné un regain d'intérêt à cette classe de produits.

En raison de leur bon marché, ils sont actuellement irremplaçables pour tous les articles de qualité ordinaire, soit en teinture, soit en impression pour l'obtention de fonds rongeables.

Mode d'application des colorants directs sur coton. — On admet généralement que le phénomène de teinture au moyen des colorants directs est une véritable dissolution de ces produits dans la fibre, et non une combinaison chimique. Les colorants très solubles dans l'eau et peu solubles dans la fibre la teignent peu et lentement, tandis que ceux qui sont peu solubles dans l'eau et plus solubles dans la fibre la teignent énergiquement. Tout

adjuvant qui tend à accroître la solubilité du colorant dans l'eau (savon, sulfonates d'alcool gras, carbonate de soude...) retarde la teinture au détriment du rendement, mais à l'avantage de l'unisson et de la pénétration. Au contraire, les produits comme le sel marin ou le sulfate de soude, qui diminuent la solubilité des colorants dans l'eau, favorisent le rendement au détriment de l'unisson et de la pénétration. Une augmentation de température agit sur le pouvoir dissolvant du bain de teinture et de la fibre. En général, cette dernière acquiert plus d'affinité vers 80°. Plus haut, le colorant fixé par elle a tendance à se déplacer vers le bain ; mais cette règle souffre de nombreuses exceptions, et la température correspondant au rendement optimum varie avec les colorants.

Les colorants directs ne tirent pas complètement, et peuvent être utilisés pour une nouvelle opération de teinture après addition d'une quantité suffisante de colorant et d'adjuvants. On peut ainsi, selon le volume du bain, économiser $1/3$ à $1/5$ de la quantité utilisée pour la première charge. Cette méthode des *bains suivis* n'est d'ailleurs recommandable que pour les nuances moyennes et foncées obtenues au moyen de colorants homogènes.

Si on travaille avec un mélange de produits ne possédant pas la même affinité pour le coton, les proportions relatives des colorants fixés sur la fibre diffèrent de celles des colorants restant dans le bain, et, par suite, des proportions primitivement choisies pour la teinture. Il en résulte que pour rétablir le bain dans son état initial, il faudrait ajouter des quantités de colorants qui ne seraient pas, pour chacun d'eux, dans le même rapport avec la quantité première. D'où difficultés d'échantillonnage et perte de temps compensant, et au delà, le bénéfice que l'on peut faire en conservant le vieux bain.

Dans la teinture en bains suivis, on doit régler l'addi-

tion de sulfate de manière que la solubilité des colorants ne soit pas trop diminuée. Pour cela, la densité du liquide tinctorial ne doit pas dépasser 4° B^é à froid.

Certains colorants directs, comme le Rouge direct 4B, le Brun direct PGO, sont facilement précipités à l'état de sels calciques ou magnésiens par les eaux dures. Ils ne doivent donc être travaillés qu'avec des eaux douces ou épurées. Les nuances d'un grand nombre de colorants directs sont affectées par la présence de cuivre : aussi est-il préférable de ne pas laisser séjourner longtemps les fibres dans des appareils construits avec ce métal.

Les remarques précédentes permettent de conduire en toute connaissance de cause une opération de teinture en colorants directs. On prépare un bain contenant le colorant bien dissous, du carbonate de soude (1 g par litre) et du sulfate de soude (0 à 10 g par litre) et on teint pendant 30 à 45 minutes entre 80 et 90°. Si le colorant monte trop lentement on ajoute du sulfate de soude ; s'il a tendance à plaquer, on ajoute un peu de carbonate et pousse la température vers 100°. Pour les nuances claires et pour le coton mercerisé, on n'utilise pas de sulfate de soude, ou bien on ne l'ajoute qu'en fin d'opération, lorsque la concentration du bain en colorant a diminué par suite de son absorption par la fibre. Certains directs, comme la Chrysophénine, sont très peu solubles en présence de faibles quantités de sulfate ; ce sel doit donc, dans certains cas, être utilisé avec beaucoup de circonspection.

Traitements subséquents des colorants directs. — Les solidités des applications sur coton de certains colorants directs sont accrues par des traitements ultérieurs effectués sur les fibres teintes. Les principaux sont décrits ci-après.

Diazotation et copulation. — Certains colorants directs possédant une fonction amine $-NH_2$ peuvent être dia-

zotés et copulés sur une amine ou un phénol pour donner un azoïque contenant un chromophore $-N=N-$ en plus. Ces réactions peuvent se faire sur la matière colorante fixée par la fibre.

Les colorants directs diazotables utilisés dans la pratique sont ceux qui, par diazotation et copulation, conduisent à des polyazoïques peu solubles, donc plus solides au lavage. En raison de leur faible solubilité, il ne serait pas possible de les appliquer sur fibre comme des colorants directs ordinaires.

La teinture est traitée dans un bain froid contenant du nitrite de soude et de l'acide chlorhydrique, où se fait la diazotation. Ensuite, on passe dans un bain de β -naphtolate de soude, ou d'une amine comme la m-toluyène diamine, et la copulation se fait peu à peu. La teinture en colorants directs diazotables est utilisée pour de très nombreux articles : coton à coudre, fils pour bonneterie, tissus pour impression, etc... Les colorants directs diazotables sont vendus dans le commerce sous des noms divers : directs diazotables, diazamines, diaminogènes, etc.

Traitement en bain de diazoïque. — Certains colorants directs, déjà teints sur fibre, peuvent intervenir comme composants azoïques dans la formation de colorants polyazoïques. Il suffit pour cela qu'ils possèdent une fonction $-OH$ ou $-NH^2$, ainsi qu'une place libre pour la copulation avec un diazoïque, comme celui de la p-nitraniline. Ainsi, en traitant une teinture obtenue avec Noir direct 2V (*Matières colorantes artificielles*, page 88) avec une solution d'un diazoïque de paranitraniline, on obtient un tétrazoïque de meilleure solidité au lavage que le Noir direct 2V. Les produits de ce groupe sont vendus sous les noms de Paradiazol, Nitrazol, etc. Ils donnent des teintures plus solides au lavage, et parfois à la lumière que les colorants directs ordinaires.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Traitement au formol. — Enfin, la solidité à l'eau et au lavage est fréquemment améliorée par traitement à chaud pendant 20 minutes dans un bain contenant 3 % de formol (formaldéhyde 40 %) et à 2 % de bichromate. Ce traitement est particulièrement favorable à un grand nombre de Noirs et de Bleus directs.

Traitements aux sels métalliques. — Les teintures de certains colorants directs acquièrent une meilleure solidité à la lumière par un traitement à 60° en bain de sulfate de cuivre acidifié par l'acide acétique (on emploie ordinairement 2 % de sulfate de cuivre et 2 % d'acide acétique cristallisable par rapport au poids de la fibre). Il se forme avec le colorant un complexe métallique possédant des propriétés supérieures. Le Bleu pur diamine FF, la Benzoazurine directe J, la Mélanthérine BH, le Brun direct M, etc., sont particulièrement influencés par ce traitement, qui a d'ailleurs l'inconvénient de ternir un peu les nuances. Un certain nombre de colorants directs solides à la lumière ne sont d'ailleurs que des complexes contenant déjà le cuivre dans leur molécule, donnant directement des teintures solides à la lumière, sans qu'il soit besoin de les traiter ultérieurement.

D'autres teintures en colorants directs, comme le Brun direct M, le Rouge diazol solide NF, ont leur solidité au lavage augmentée par traitement en bichromate de soude.

Colorants au soufre. — Cette classe de produits est très importante pour la teinture du coton sous toutes ses formes. Elle permet la réalisation de nuances dont les solidités générales sont intermédiaires entre celles des colorants directs et celles des colorants pour cuve et azoïques insolubles. Toutefois, leurs solidités au chlore sont le plus souvent médiocres.

La gamme des colorants au soufre ne comporte pas de rouges francs. Par contre, elle est très riche en bruns,

bleus, verts et noirs. La teinture des fibres cellulosesques consomme un tonnage très important de ces derniers.

Les colorants au soufre (Voir *Matières colorantes artificielles*, page 145) sont insolubles dans l'eau. Par contre, ils sont solubles en présence de sulfure de sodium, vraisemblablement à la faveur d'une réduction. Comme cela se passe pour les Colorants pour cuve, les solutions de colorants au soufre n'ont pas toujours la couleur des produits dont elles dérivent. Les noirs au soufre conduisent à des bains plus ou moins verdâtres, certains bleus à des solutions jaunâtres. Enfin certains colorants au soufre comme les Hydrones ou les Solanes (*Matières colorantes artificielles*, page 149) se comportent de la même façon que les Colorants pour cuve et peuvent être appliqués indifféremment en bain de sulfure ou en bain d'hydrosulfite. Ils se rapprochent encore de cette classe de produits par leur solidité au chlore, exceptionnelle pour des colorants au soufre.

Les observations qui ont été faites au sujet des conditions qui influent sur la marche en teinture des colorants directs sont applicables aux colorants au soufre.

Le colorant doit d'abord être mis en solution au moyen de sulfure de sodium. Pour cela, on utilise soit les cristaux de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, qui contiennent environ 30 % de Na_2S , soit le sulfure concentré, qui se présente en masses amorphes de couleur brique et qui renferme environ 60 % de Na_2S . Le sulfure est dissous dans l'eau chaude, et on y ajoute le colorant. Selon la richesse de ce dernier en produit pur, il faut plus ou moins de sulfure pour le dissoudre : 1 fois 1/2 à 3 fois son poids de sulfure cristallisé. Il est très mauvais de faire bouillir longtemps le colorant avec la solution de sulfure. En effet, celle-ci s'oxyde peu à peu, la dissolution du colorant devient moins parfaite et les résultats en teinture s'en ressentent.

Les colorants au soufre dissous dans le sulfure s'appli-

quent comme les directs, en bain de sulfate et de carbonate. Toutefois, en raison de l'oxydabilité des bains, il y a avantage à protéger la fibre de l'action de l'air pendant la teinture. On y arrive, pour les écheveaux, en teignant sur bâtons coudés plongeant complètement dans le bain ; pour les tissus, en travaillant sur jigger immergé, ou bien en ajoutant au bain des substances oxydables, comme un excès de sulfure ou de glucose. Ce qui a été dit pour la teinture des colorants directs en bains suivis s'applique également aux colorants au soufre.

Après teinture, la matière doit être rincée sans tarder pour éviter les phénomènes d'oxydation locale, et le rinçage doit être poussé à fond pour éliminer toute trace de sulfure ou de colorant non fixé.

La présence dans la fibre de composés sulfurés non fixés est très dangereuse pour la conservation des marchandises. Sous l'action de l'oxygène et de l'humidité, le sulfure ou les colorants non absorbés peuvent donner des produits acides qui transforment peu à peu la cellulose en hydrocellulose au détriment de sa solidité. Pour pallier cet inconvénient, on ajoute parfois aux dernières eaux de rinçage du carbonate ou de l'acétate de soude, dont une partie reste occluse dans la matière. Si, ultérieurement, il y a tendance à la formation d'acide sulfurique, celui-ci décompose tout d'abord ces sels et met en liberté les acides carbonique ou acétique, inoffensifs pour la fibre. L'action agressive des produits non éliminés par rinçage peut être particulièrement violente et rapide au cours du séchage, si celui-ci est fait à température élevée. On peut néanmoins affirmer que les colorants au soufre sont absolument inoffensifs pour le coton quand ils sont appliqués avec les précautions nécessaires.

Les colorants au soufre sont souvent remontés au moyen de colorants basiques, pour lesquels ils constituent

un véritable mordant. Ils sont également employés comme pied sous Colorants pour cuve, de manière à diminuer les prix de revient.

Colorants pour mordant. — Les colorants azoïques chromatables, les Gallocyanines et Gallophénines ont de l'affinité pour le coton mordancé aux sels métalliques. Mais ils n'ont guère d'application sur cette fibre qu'en impression, et seront étudiés au chapitre XIV. Par contre, les oxyanthraquinones, et en particulier l'Alizarine, sont largement employés en teinture. L'Alizarine permet d'obtenir sur coton des nuances extraordinairement solides (Rouge turc). Son importance est d'ailleurs en décroissance par suite de la concurrence que lui font les azoïques insolubles formés sur la fibre, d'application plus rapide et plus facile, et dont les qualités atteignent et dépassent parfois celles du Rouge d'alizarine.

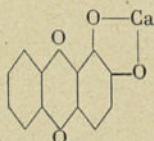
Une description détaillée et une critique des différents procédés permettant d'obtenir du Rouge d'alizarine sur coton sortiraient du cadre de cet ouvrage.

Le principe de l'application est le suivant : le coton est huilé, soit avec de l'huile tournante (huile d'olives rance), soit avec du sulforicinate d'ammoniaque. Après séchage vers 70°, on passe dans un bain de mordantage contenant de l'acétate d'alumine ou un sulfoacétate basique d'alumine. On essore, sèche, et on obtient ainsi du coton imprégné de mordant gras, susceptible de dissoudre l'Alizarine.

On traite le coton ainsi mordancé dans un bain contenant de l'Alizarine finement divisée, de l'acétate de chaux et de l'acide acétique ou du tanin. On porte lentement à l'ébullition. La laque d'alumine-alizarine se forme peu à peu au sein de la fibre. On recommence encore une fois la série des huilage, mordantage, teinture, et termine par un vaporisage d'une heure et demie à 2 kg.

Le sel de chaux intervenant dans l'opération sert de

solvant à l'Alizarine pendant la teinture, en la transformant en alizarate de chaux



et se combine sous cette forme à l'oléate ou au ricinate d'alumine fixé sur la fibre.

En raison de sa difficulté, la teinture en Rouge turc est restée l'apanage de quelques maisons seulement. Elle nécessite l'emploi d'eau et d'adjuvants rigoureusement exempts de fer. Ce métal donne en effet avec l'Alizarine des complexes violets qui terniraient le rouge de la laque alumino-calcique.

Les teintures en Rouge turc résistent à la lessive alcaline, à la lumière, au chlore, etc. Mais on peut également, en utilisant des procédés plus rapides, obtenir des Rouges d'alizarine beaucoup moins solides, en particulier aux lessives alcalines qui les dissolvent plus ou moins complètement.

Le Rouge d'alizarine trouve un large emploi dans la teinture du coton à coudre et à broder, des filés pour linge de table et de maison, enfin pour certains tissus destinés à recevoir des enluminages par impression.

Colorants azoïques formés sur la fibre. — Ces colorants ont pris au cours de ces dernières années, une importance considérable ; ils se sont développés parallèlement avec les Colorants pour cuve au détriment des produits d'autres classes, en particulier des basiques, des directs, des colorants au soufre et pour mordant, aussi bien dans le domaine de la teinture que dans celui de l'impression.

Les produits actuellement dans le commerce permettent de réaliser les coloris les plus divers.

Le principe de la teinture en azoïques insolubles est très simple. On imprègne la fibre d'une solution alcaline de naphthol, puis on développe le colorant azoïque dans un bain de composé diazoïque.

Les premières teintures réalisées d'après ce principe sont le Rouge de paranitraniline et le Grenat d' α -naphtylamine, obtenus sur piétage de β -naphtolate de soude. On dissout du β -naphthol dans son poids de lessive de soude 40° Bé et de l'eau chaude, et on ajoute cette solution au bain d'imprégnation, contenant du savon de ricin en solution (4 kg pour 100 l environ). La concentration en β -naphthol dépend de l'intensité de la nuance que l'on veut obtenir, elle ne dépasse pas, en général, 1 kg, 500 pour 100 l de bain. Les écheveaux sont imprégnés, ou le tissu foulardé dans ce bain ; on exprime, sèche à douce température et développe dans un bain de diazoïque. La paranitraniline diazotée conduit à un rouge vif, l' α -naphtylamine à un grenat.

Pour préparer le bain de diazoïque de paranitraniline, on empâte 750 g de paranitraniline dans 2 kg d'acide chlorhydrique 20° Bé, puis on ajoute 5 l d'eau bouillante où le chlorhydrate formé se dissout. On verse cette solution en un mince filet dans 40 l d'eau glacée où il précipite en fine bouillie. On ajoute alors rapidement, en agitant, une solution de 430 g de nitrite de soude dans 4 l d'eau froide. Au bout d'un quart d'heure environ, la diazotation est terminée, et on complète le volume à 70 l. Le bain contient un fort excès d'acide chlorhydrique qui rend le diazoïque stable, mais qui empêcherait la copulation. Au moment de l'emploi, on remplace cette acidité minérale par une acidité organique au moyen d'acétate de soude que l'on ajoute jusqu'à ce que la solution ne bleuisse plus un papier au Rouge Congo.

Après développement, les teintures sont rincées, savonnées au bouillon pour éliminer autant que possible le colorant non fixé. Le savon de ricin incorporé au bain de foulardage conduit à des nuances plus vives et plus solides. Il semble favoriser la dissolution de l'azoïque dans la fibre.

Les teintures ainsi obtenues sont solides à la lumière, au lavage, au chlorage ; mais elles ne résistent pas au débouillissage alcalin et ont tendance à sublimer. Comme la préparation du diazoïque demande une basse température et souvent de la glace, on appelle parfois les azoïques genre Rouge de paranitraniline des *colorants à la glace*.

L'emploi des Naphtols AS ou Naphtazols (voir *Matières colorantes artificielles*, p. 74) a donné à la teinture en azoïques insolubles son véritable essor.

Les solutions alcalines de Naphtols AS, contrairement au β -naphtolate de soude, ont de l'affinité pour le coton. Aussi, le piétage au moyen de ces produits constitue une véritable teinture, dont le mécanisme rappelle celles que l'on réalise avec les colorants directs. Elle nécessite, pour les Naphtols AS ayant peu de substantivité, l'emploi de sel marin pour en assurer la montée sur la fibre. Les marchandises imprégnées de Naphtol AS et essorées régulièrement peuvent être passées en bain de diazoïque sans séchage intermédiaire.

Les composés diazoïques intervenant avec les Naphtols AS dérivent de bases organiques dites Bases solides. (Les principales ont été décrites dans l'ouvrage sur les *Matières colorantes artificielles*, page 75). Ces bases sont ou bien diazotées au moment de l'emploi, ou bien utilisées sous forme de sels de diazonium stables, préparés à l'avance et vendus dans le commerce sous le nom de Sels solides (*Les Matières colorantes artificielles*, page 64).

Une même Base solide donne avec les Naphtols AS

dérivés de l'acide β -hydroxynaphtoïque des nuances de même nature. Ainsi, la p-nitro-o-anisidine, diazotée et copulée avec les Naphtols AS, AS-SW, AS-BO, AS-TR, par exemple donne des rouges. D'où le nom de Base de rouge solide B qui lui a été donné. L'apparition de Naphtols AS d'autres constitutions, comme le Naphtol AS-G, dérivé diacétoacétylé de la toluidine, qui donne avec cette base un jaune orangé ; ou d'arylides dérivées de l'acide hydroxy-naphtocarbazol-carboxylique, comme le Naphtol AS-SG, qui conduit à un noir avec la même base, rend la terminologie commerciale adoptée au début illogique et inexacte.

Toutes les combinaisons possibles entre les Bases et les Naphtols AS ne donnent pas des coloris de bonnes solidités, et l'on doit marier ensemble ceux de ces produits qui conduisent aux résistances les meilleures. Malgré cette restriction, la gamme des nuances grand teint ainsi réalisable est très complète, et elle s'enrichit chaque jour d'éléments nouveaux.

Le principe d'application des azoïques des Naphtols AS est le même que celui du Rouge de paranitraniline, exception faite du séchage intermédiaire après naphtolage, que l'on effectue seulement pour les teintures dont on exige une très grande solidité au frottement.

La préparation du bain de Naphtol AS est délicate : elle doit se faire en présence de soude caustique ; les naphtolates alcalins flocculent facilement en présence d'un excès de ce réactif et on doit ajouter au bain un protecteur colloïdal (sulfocinate de soude) pour éviter cette précipitation. D'autre part, les naphtolates alcalins s'oxydent facilement à l'air. On a trouvé que le formol était susceptible de donner avec eux des produits dérivés du dinaphtalène méthane, moins oxydables. D'où la pratique de stabiliser les bains de Naphtol AS par addition d'un peu de formaldéhyde.

La mise en dissolution des Naphtols AS est grandement facilitée si on prend soin de les empâter au préalable dans de l'alcool dénaturé.

Les doses exactes de chaque réactif à utiliser pour les différentes marques de Naphtol AS, tant pour le travail discontinu que pour la marche en continu, sont données, en détail, dans les manuels spéciaux édités par les fabricants de matières colorantes. Il n'y a pas lieu de s'en préoccuper ici. Ces mêmes manuels fournissent également des procédés précis pour la diazotation des Bases solides. Le remplacement de celles-ci par les diazoïques stables, ou Sels solides, facilite considérablement le travail du teinturier.

Pour obtenir des teintures très résistantes au moyen des Naphtols AS-Bases solides, il est nécessaire de les savonner énergiquement, en bain bouillant contenant au moins 10 g de savon par litre. Dans ces conditions, les micelles de colorant qui adhèrent à la surface du coton grossissent et migrent à l'intérieur. On comprend qu'ainsi la solidité au frottement devienne meilleure, et que le colorant, enrobé par la fibre, résiste mieux aux divers agents de dégradation.

La teinture en azoïques dérivés des Naphtols AS sur coton en bourre, en rubans de cardes ou en bobines se fait dans des appareils genre Obermaier, disposés de manière à permettre un essorage de la matière après naphtolage.

Sur écheveaux, elle s'effectue soit à la main par imprégnations successives dans le bain de naphtolate et dans le bain de diazoïque, soit au moyen de machines spéciales.

La teinture sur tissu se fait en général à la continue dans un appareil comprenant un premier foulard pour le piétage en Naphtol, des rouleaux exprimeurs, un second foulard pour le développement en diazoïque, un bac de rinçage, un bac à savonnage et un autre bac de rinçage.

Colorants développés par oxydation. — Le représentant le plus important de cette catégorie est le Noir d'aniline. On a vu (*Les Matières colorantes artificielles*, p. 132) que l'Aniline peut donner par oxydation des produits polyquinoniques et des azines, dont la nuance varie du vert foncé au noir. Leur formation sur la fibre conduit aux différents Noirs d'aniline, qui sont caractérisés par des tonalités et des solidités distinctes. Les meilleurs noirs sont ceux qui se rapprochent le plus de la constitution azinique. Ils sont beaucoup moins verdissables que ceux qui sont formés de pernigraniline, c'est-à-dire qu'ils ont moins tendance à rétrograder vers l'émeraaldine sous l'action des acides, surtout réducteurs comme l'acide sulfureux.

Les bains de teinture en Noir d'aniline contiennent toujours un oxydant : chlorate, bichromate, et un acide : chlorhydrique ou sulfurique. Ils renferment également, dans un grand nombre de cas, un catalyseur véhicule d'oxygène. C'est en principe un composé d'un métal susceptible de s'oxyder à plusieurs degrés : sels de cuivre, de cérium, de vanadium ; ferrocyanure alcalin, etc.

Le Noir d'aniline peut être obtenu soit directement dans le bain de teinture : c'est le Noir plein bain ; soit en faisant d'abord une imprégnation dans un bain convenable, puis en laissant l'oxydation se poursuivre en dehors de ce bain : c'est le Noir d'oxydation.

Noir d'aniline plein bain. — L'oxydant est le bichromate de soude ou de potasse. On prépare 2 solutions : la première contenant de l'acide chlorhydrique, ou un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, et l'Aniline, qui se trouve ainsi dissoute sous forme de sel. La seconde contient le bichromate. On verse la solution d'aniline dans le bain de teinture, maintenu à la température ordinaire, et on y manœuvre le coton pour l'imprégner uniformément. On ajoute alors la première moitié

du bichromate. Le bain devient vert et la fibre se colore en vert. Au bout de 20 minutes, on lève la marchandise, ajoute la seconde moitié du bichromate et continue à teindre à froid pendant encore 20 minutes. Ensuite, on chauffe lentement vers 50-60° et reste une demi-heure à cette température. Le coton se colore peu à peu en noir intense. Pour réaliser un noir moyen sur 100 kg de coton on peut employer 6 kg d'Aniline, 28 kg d'acide chlorhydrique 20° B^e et 10 kg de bichromate. L'addition progressive du bichromate et le chauffage tardif et modéré permettent d'éviter la précipitation du Noir d'aniline dans le bain, au détriment du rendement tinctorial.

Le noir ainsi obtenu est peu solide au frottement et possède un reflet bronzé. Si, après rinçage, on le savonne à haute température, il devient plus bleuté, perd son aspect bronzé et acquiert un peu plus de solidité au frottement.

Les noirs bronzés sur filés sont beaucoup utilisés comme chaîne dans les tissus mi-laine. Les noirs savonnés sont utilisés pour la trame, pour les fils d'effet, etc. Les Noirs plein bain sont très peu employés pour la teinture des tissus. Le procédé *plein bain* ne diminue pas beaucoup la résistance du coton, car ce dernier n'est jamais en présence d'acides assez chauds ou assez concentrés pour le transformer en hydrocellulose.

Noir d'oxydation. — Tandis que le Noir plein bain est de réalisation facile, à la portée du plus modeste teinturier, le Noir d'oxydation est beaucoup plus difficile à bien réussir, sur filés comme sur tissus. Aussi n'est-il appliqué que par des maisons spécialisées, susceptibles d'assurer un contrôle minutieux de toutes les opérations. Le coton, débouilli pour pouvoir être mouillé régulièrement, est tout d'abord imprégné dans un bain contenant du chlorhydrate d'aniline, du chlorate de soude, de l'acide chlorhydrique et du sulfate de cuivre. Certains praticiens

ajoutent à ces ingrédients du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'acétate d'alumine qui contribuent, pensent-ils, à protéger la fibre contre l'action agressive des agents acides et oxydants.

A titre d'exemple, le bain d'imprégnation peut être constitué comme suit : pour un litre : 75 g d'Aniline, 75 cm³ d'HCl 20° Bé, 20 g, 25 de ClO³Na, 15 g de sulfate de cuivre. Après imprégnation, on essore de manière que la fibre ne retienne que 45 à 50 % de son poids de bain.

S'il s'agit d'écheveaux, on les place sur des supports dans un séchoir à la température de 35-40°. Il ne faut pas enlever toute l'humidité, car la cellulose serait rapidement attaquée. On oxyde ensuite l'Aniline en éméraldine dans des chambres d'oxydation, à une température d'environ 25-30°, et en prenant grand soin de maintenir dans l'enceinte le taux d'humidité à 70-75 % de la saturation. Au bout de 5 à 6 heures, la transformation de l'Aniline en éméraldine (ou verdissage) est complète, et on retire de la chambre d'oxydation des écheveaux couleur vert bouteille.

On complète l'oxydation par un traitement à chaud ou à froid dans un bain de bichromate. On a remarqué que l'addition à ce bain des liquides usés ayant servi à l'imprégnation, et contenant encore un peu d'aniline, d'acide, de sulfate de cuivre et d'oxydant améliorerait la solidité des Noirs, qui devenaient moins verdissables.

Dans certaines usines, la teinture en Noir d'oxydation se fait sur bobines, en appareil. Une imprégnation régulière est assurée par l'emploi d'agents mouillants (alcool dénaturé). Le chromatage se fait également sur appareil.

S'il s'agit de tissus, on procède un peu différemment. On les imprègne par plusieurs passages au foulard, on les exprime entre rouleaux et on les sèche modérément sur tambour ou en hot-flue. On les passe ensuite dans la chambre d'oxydation, où règne une température d'envi-

ron 50°, avec un taux d'humidité de 70 %. L'oxydation se poursuit ensuite à l'air, et le bichromatage se fait au foulard, à la continue.

Les autres procédés de teinture en Noir d'oxydation sont moins employés que le noir au cuivre. Le Noir Prud'homme, au prussiate, est surtout utilisé en impression et sera étudié au chapitre XIV.

Quels que soient les soins apportés à la teinture en Noir d'oxydation, ce traitement fait toujours subir à la fibre une certaine perte de résistance. Elle est de 10 % dans les cas les plus favorables, atteint normalement 20 % et dépasse largement cette valeur si des erreurs ont été commises dans la conduite des opérations. Cette détérioration est due à l'action oxydante des produits chloreux mis en liberté pendant le séchage et le séjour dans la chambre d'oxydation.

Les Noirs d'oxydation sont plus solides au frottement et à la lessive que les Noirs plein bain. Ils conduisent à des tons plus pleins et plus fleuris que les noirs directs et au soufre. Ils résistent mieux aux différents agents de dégradation, et en particulier au chlore. Enfin ils sont d'un prix de revient assez bas ; ce sont les raisons pour lesquelles le Noir d'aniline jouit encore à l'heure actuelle d'une situation de premier rang dans la teinture en noir du coton.

D'autres amines que l'Aniline sont également susceptibles d'être utilisées pour la teinture du coton par oxydation. Les toluidines donnent des noirs ou des bruns moins solides et moins profonds que le Noir d'aniline. Toutefois, mélangées à l'Aniline, elles permettent d'obtenir des noirs moins verdissables que ceux dérivant de l'Aniline pure.

La paraphénylène diamine permet d'obtenir sur tissu, par le procédé d'oxydation utilisant le vanadate d'ammoniaque comme catalyseur, un brun solide, dit Brun de paramine. Il a trouvé quelques applications en impression.

Enfin, on a remarqué que l'addition aux bains de noir d'oxydation d'une certaine quantité de p-phénylènediamine, sous forme de son sulfocyanure, donnait un noir plus bleuté et moins verdissable. Ce sel semble également jouer un rôle de protection contre la détérioration de la fibre par les agents acides et oxydants.

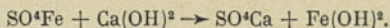
Colorants pour cuve. — Pendant de longues années, le seul Colorant pour cuve utilisé sur coton fut l'Indigo. La gamme en est aujourd'hui très complète et comprend les indigoïdes et des dérivés de l'antraquinone ou de ses homologues.

L'Indigo s'applique sur coton en bourre, en filés ou en tissus. Il fut pendant longtemps le principal colorant utilisé par les peuples de l'Inde et de la Chine, qui le teignaient selon des procédés empiriques, conduisant à une réduction plus ou moins complète du Colorant à l'état de leuco-dérivé.

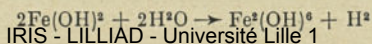
Il n'y a pas encore très longtemps qu'on utilisait en Europe des cuves de réduction dites à fermentation contenant les produits les plus inattendus : pastel, urine, suint, garance, mélasse, etc. La fermentation de ces produits créait un milieu réducteur favorable à la transformation de l'Indigo en Indigo blanc.

Actuellement on n'utilise plus guère que des cuves dites chimiques, telles que la cuve à la couperose, et surtout la cuve à l'hydrosulfite.

Cuve à la couperose. — Cette cuve est montée avec de l'eau, de l'Indigo, du sulfate ferreux et de la chaux vive. La chaux décompose le sulfate ferreux en donnant de l'hydrate ferreux,



Ce dernier a tendance à s'oxyder en hydrate ferrique



avec formation d'hydrogène naissant qui réduit l'Indigo. Le plus souvent, on dispose de trois cuves inégalement concentrées en Indigo. On passe d'abord la matière à teindre dans la cuve faible, laisse déverdir ; puis dans la cuve moyenne, puis dans la cuve forte. La cuve à la couperose est surtout intéressante pour la teinture des tissus de coton, en raison de la bonne pénétration et du bon unisson qu'elle permet d'obtenir. On accroche ces tissus par la lisière à un cadre muni de pointes (champagne) et on les plonge ainsi dans la cuve où ils flottent.

Cuve à l'hydrosulfite. — C'est maintenant, et de loin, le procédé le plus important pour teindre l'Indigo et les autres Colorants pour cuve, indigoïdes ou anthraquinoniques. L'agent réducteur est l'hydrosulfite de soude ou de chaux. On prépare tout d'abord une cuve mère. L'Indigo en pâte, ou la quantité correspondante d'Indigo en poudre (15 kg) préalablement mouillé, est mélangé avec de la soude caustique 25° Bé et de l'eau chaude (40 l) de manière que la température soit d'environ 45°. On ajoute lentement 15 kg environ d'hydrosulfite en poudre. Le bain s'éclaircit peu à peu, devient jaune verdâtre, la cuve mère est alors prête pour l'emploi. Le bain de teinture (4 000 l environ) se prépare en ajoutant à l'eau portée à 45°, 250 g d'hydrosulfite, puis la cuve mère. Après un séjour d'environ une demi-heure dans le bain, le coton est levé, exprimé, déverdi à l'air et rincé. Pour les nuances foncées, on donne 2 ou 3 passages successifs suivis chacun d'un déverdisage.

Un certain nombre de colorants pour cuve nécessitent, pour se développer complètement et pour acquérir toute leur solidité, une oxydation en bain d'eau oxygénée, voire de chloramine, ainsi qu'un savonnage au bouillon.

Le procédé de teinture à la cuve à l'hydrosulfite s'applique au coton sous toutes ses formes. En bourre, il se teint dans des cuves munies d'un panier en fer mobile,

permettant de le sortir facilement du bain. Les écheveaux sont teints sur bâtons coudés et complètement immergés. Les tissus sont teints en champagne ou à la continue, dans des cuves à roulettes (voir page 152).

L'Indigo peut être appliqué sur des tissus déjà teints. Fréquemment, pour des raisons d'économie, on piète tout d'abord les tissus en colorant au soufre (brun au soufre, cachou de Laval), et on applique ensuite l'Indigo. On obtient ainsi, en une seule passe de Colorant pour cuve, des nuances soutenues et bon marché possédant des solidités générales très convenables.

Les Colorants pour cuve appliqués sur coton sont solides à la lumière, au lavage, à l'avivage. Un certain nombre seulement sont solides au chlore. Leur résistance au frottement est parfois médiocre. Pour l'Indigo, ce défaut est considéré comme un certificat d'authenticité par une certaine clientèle, qui n'accepterait pas des articles teints en bleu ne déchargeant pas au frottement.

Indigosols. — Il est très difficile d'obtenir, au moyen de Colorants pour cuve, des nuances claires bien unies sur tissu de coton. Les Indigosols, qui sont des éthers-sels des leuco-dérivés de ces produits (*Les Matières colorantes artificielles*, page 190) permettent au contraire d'arriver à ce résultat et sont assez employés pour cette technique malgré leur prix élevé. Les Indigosols sont toujours appliqués au foulard, en bain très court alimenté au fur et à mesure des besoins, pour que la constitution du bain ne varie pas au cours du passage des pièces, au détriment de la régularité des nuances.

On sait que les Indigosols régénèrent les Colorants pour cuve dont ils sont issus par oxydation en milieu acide. Les oxydants les plus utilisés pour le développement après foulardage sont le nitrite de soude et le bichromate de soude.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Dans le premier cas, le tissu est foulardé dans un bain contenant par litre, 0 g. 1 à 5 g d'Indigosol, 10 g de nitrite de soude et un agent de pénétration. Après exprimage, on passe pendant quelques secondes dans un bain à 70° contenant 20 cm³ d'acide sulfurique par litre ; puis on rince, neutralise en carbonate de soude et savonne au bouillon.

Dans le procédé au bichromate, on foularde le tissu dans le bain contenant le colorant et un agent de mouillage ; on exprime puis on développe quelques secondes dans un bain à 35° contenant, par litre, 30 g de bichromate alcalin et 40 cm³ d'acide sulfurique. On rince et termine comme dans le cas du procédé au nitrite.

Les procédés de teinture en Indigosols sont souvent combinés à des applications de réserves ou d'enlevages, et il en sera plus amplement question au chapitre relatif à l'impression (voir page 204).

Colorants végétaux. — Depuis que l'Indigo naturel a été presque totalement supplanté par l'Indigo synthétique, les seuls colorants végétaux pour coton qui aient conservé une réelle importance sont le Campêche et le Cachou ; le Bois jaune et le Quercitron sont parfois utilisés pour nuancer les deux premiers. Les colorants végétaux s'appliquent sur coton mordancé.

Campêche. — On mordance tout d'abord le coton par traitements successifs en bain de tanin (sumac, châtaigner, myrobolans, cachou) et de sulfate ou de pyrolignite de fer, et enfin en bain de craie, qui provoque une meilleure fixation du sel basique de fer. On teint ensuite en bain bouillant de Campêche ou d'hématoxyline, nuancé de Quercitron ou d'un autre extrait jaune pour rabattre la nuance trop violacée du Campêche. On termine par une *bruniture* en bain de bichromate, où le noir acquiert de l'intensité et devient plus solide. Les teintures au Campêche sont solides au foulon et au lavage,

mais elles brunissent à la lumière. Le Campêche est parfois appliqué sur fond d'Indigo ce qui conduit à de très beaux noirs qui résistent beaucoup mieux à l'action de la lumière.

Cachou. — Ce produit, extrait du bois de l'acacia catechu du Bengale, se présente sous forme de masses friables, dont les principes actifs sont la catéchine et l'acide cachou-tannique. On commence par imprégner le coton de la solution de Cachou, puis on traite en sel métallique ; il se forme un complexe tannique et catéchique. Les sels de cuivre donnent un brun rougeâtre ; les sels de fer des bruns plus rabattus. Ces nuances évolueraient à la longue par oxydation à l'air ; aussi les fixe-t-on en provoquant cette oxydation par traitement au bichromate. Les teintures en Cachou sont solides à la lumière, au lavage, à l'air marin ; de plus, elles confèrent aux tissus une certaine imperméabilité. D'où leur emploi pour la teinture des toiles à voiles, toiles de tente, vêtements militaires et vêtements de chasse.

Colorants minéraux. — Ce sont des oxydes ou des complexes métalliques insolubles précipités sur la fibre. Ils sont en général solides à la lumière, au lavage, aux alcalis, mais ils sont sensibles aux acides et aux réducteurs.

Le Jaune de chrome se forme par double décomposition entre l'acétate de plomb et le bichromate de potassium en milieu acide. Il est constitué par du chromate neutre de plomb CrO_4Pb .

L'Orangé de chrome est le chromate basique de plomb $\text{CrO}_5 \cdot 2\text{PbO}$ qui se forme, quand on traite les teintures en Jaune de chrome en bain d'eau de chaux, au bouillon. Cet Orangé est très solide à tous les éléments de dégradation : lumière, lavage, chlore ; il est très employé pour la teinture des bâches et des rideaux pour extérieurs.

Les kakis métalliques sont obtenus en foulardant les tissus dans un mélange de chlorure ou d'alun de chrome

et de sulfate ferreux ou de pyrolignite de fer. On précipite les oxydes sur la fibre par passage en bain alcalin. De la même façon, on obtient le Bistre de manganèse par foulardage en bain de chlorure de manganèse contenant un peu de fer, suivi d'un séchage et d'un développement en bain d'hypochlorite et de soude caustique. Tous ces procédés comportent de nombreuses variantes tant par la composition que par la température des bains. Ils conduisent à des nuances plus ou moins rougeâtres ou verdâtres, qui sont solides à tous les agents de dégradation, sauf aux acides forts et aux réducteurs.

*TEINTURE
DES FIBRES CELLULOSIQUES NATURELLES
AUTRES QUE LE COTON*

Les indications qui ont été données pour la teinture du coton s'appliquent presque sans modifications au lin et à la ramie.

Le jute, qui est une fibre cellulosique renfermant une assez forte proportion de substances ligneuses, se comporte différemment. Par ses propriétés tinctoriales, le jute se rapproche davantage des matières animales que des matières cellulosiques.

Il possède une affinité naturelle pour les colorants basiques, qui sont susceptibles de le teindre sans mordantage en tanin-émétique. Les colorants directs et les colorants au soufre conviennent également pour cette fibre. Enfin, elle possède une affinité marquée pour un grand nombre de colorants acides, en bain d'alun.

Le jute naturel est d'une nuance gris-jaunâtre et ne s'accommode que des nuances foncées. Pour obtenir des nuances claires, il faut le blanchir. On lui fait subir un débouillissage suivi d'un bain d'hypochlorite, puis d'un acidage. Un traitement alcalin a tendance à redonner au jute sa nuance primitive.

CHAPITRE IX

TEINTURE DES RAYONNES

On désignait autrefois ces textiles sous le nom de soies artificielles. Elles rappelaient en effet la soie naturelle par leur aspect, leur brillant et leur longueur de fibre. Une législation récente a interdit l'emploi du mot *soie* pour désigner d'autres matières que celles qui sont produites par des insectes. On a adopté, pour les fibres celluloses artificielles, la dénomination de *rayonne* déjà en usage depuis plusieurs années dans les pays anglo-saxons.

Les rayonnes peuvent être divisées en deux catégories :

1° *Les rayonnes de cellulose régénérée*, dont l'élément constitutif est de la cellulose, et qui possèdent par conséquent les propriétés tinctoriales de celle-ci. Par ordre d'importance croissante, ce sont : la viscose, obtenue à partir du xanthogénate de cellulose ; la soie au cuivre ou soie de Bemberg, ou Glanzstoff, obtenue à partir d'une dissolution de cellulose dans la liqueur de Schweitzer ; la rayonne de Chardonnet, obtenue par saponification de la nitrocellulose.

2° *Les rayonnes d'éthers celluloses*, dont le seul élément ayant une importance pratique est l'acétyl-cellulose, préparée par acétylation de la cellulose. On a vu page 15 comment on pouvait distinguer ces deux sortes

de rayonne, dont les propriétés tinctoriales sont tout à fait différentes.

*TEINTURE DES RAYONNES DE CELLULOSE
RÉGÉNÉRÉE*

En principe, ces fibres se teignent comme le coton et avec les mêmes classes de produits. Elles ont cependant suffisamment d'affinité pour les colorants basiques pour qu'il ne soit pas utile de les mordancer au préalable en tanin-émétique. La technique de la teinture de ces rayonnes doit toutefois tenir compte de leurs propriétés caractéristiques.

Particularités de la teinture des rayonnes de cellulose. —

La solidité de ces fibres diminue beaucoup quand elles sont mouillées : dans les proportions de 3 à 1 environ. Aussi doivent-elles être travaillées avec beaucoup de précautions : écheveaux lisés avec soin, et essorés à la centrifugeuse plutôt qu'entre des rouleaux ou chevillés ; tissus teints en boyau ou au large sans tension. L'emploi d'appareils comme le jigger est absolument à rejeter.

L'unisson des teintures sur rayonne est parfois très difficile à obtenir : les écheveaux présentent souvent des tours plus clairs ou plus foncés ; les tissus et les tricotages montrent des bandes de tonalités irrégulières. Ces défauts ne sont pas dus aux matières colorantes utilisées. Ils peuvent avoir diverses origines : par exemple, une torsion irrégulière. Un fil très tordu ne fournit pas, toutes autres conditions restant identiques, la même nuance qu'un fil peu tordu. Mais la cause la plus fréquente du mauvais unisson réside dans les irrégularités de fabrication. On a montré que les propriétés tinctoriales de la viscose dépendent de toutes les transformations que la cellulose a subies avant d'arriver à l'état de rayonne. En

particulier, la durée de maturation du xanthogénate de cellulose et la constance de la composition des bains de filature ont une grande influence sur les affinités tinctoriales de la fibre. C'est la teinture qui révèle les irrégularités, et c'est par des épreuves de teinture que les fabricants de viscose sélectionnent leur production en lots de premier, second, troisième choix.

Unisson des teintures sur viscose. — Il est possible de remédier plus ou moins complètement aux défauts mentionnés ci-dessus en utilisant soit des procédés d'application particuliers, soit des colorants spéciaux, soit une combinaison de ces deux méthodes.

On a remarqué que l'addition d'un peu de sulfonate d'alcool gras aux bains de teinture en colorants directs améliore le pouvoir d'unisson.

La *Courtauld's Ltd* a élaboré un certain nombre de méthodes expérimentales qui permettent de déterminer si les colorants directs possèdent un bon pouvoir d'unisson sur viscose.

1^o On plonge dans un bain de teinture l'extrémité inférieure d'un écheveau de rayonne maintenu vertical. Le liquide monte dans les fibres. Au bout de 15 minutes, on mesure la hauteur de l'ascension capillaire. L'expérience a montré que le pouvoir d'unisson des colorants directs était inversement proportionnel à cette hauteur.

2^o Épreuve au savonnage. — On traite une échevette de viscose teinte, en même temps qu'une échevette de même poids non teinte, pendant une demi-heure dans un bain de savon bouillant. Si au bout de ce temps les deux échevettes sont uniformément teintées, le colorant essayé est de bon unisson. Si au contraire l'échevette préalablement teinte reste beaucoup plus foncée que le témoin, le colorant unit moins facilement.

3^o Les colorants tirant le plus rapidement sur la viscose sont ceux qui unissent le plus facilement. Il y a

donc là une différence essentielle entre le pouvoir d'unisson des colorants sur viscosse et sur les autres fibres. Dans la majorité des cas, les produits qui ont beaucoup d'affinité pour une fibre sont aussi ceux qu'il est le plus difficile de teindre en nuances unies.

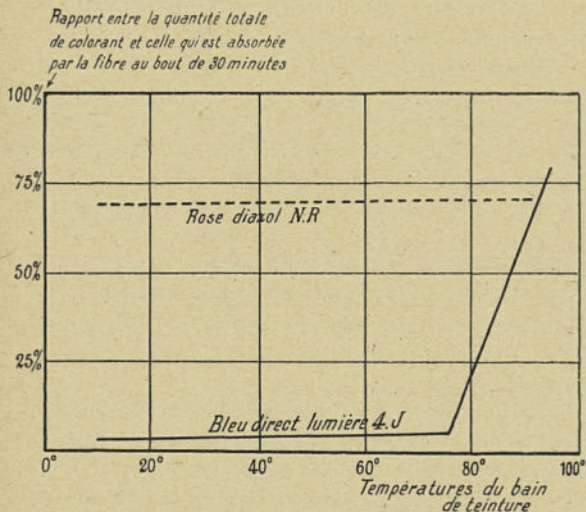


FIG. 5. — TYPES DE COURBES PERMETTANT DE DÉTERMINER LE POUVOIR D'UNISSON DES COLORANTS DIRECTS SUR VISCOSE.

4° On établit pour chaque colorant à examiner une série de teintures à des températures croissantes : 20° - 30° - 40°... 90° - 100°, d'une durée uniforme de 30 minutes. Les colorants qui montrent déjà à basse température une forte affinité pour la viscosse, unissent facilement. Par contre, les colorants qui ont une faible affinité à froid pour cette fibre et qui ont une forte affinité à chaud unissent moins facilement. L'une des courbes de la figure ci-

dessus est établie avec un colorant d'excellent unisson, dont l'affinité pour la viscosse est à peu près la même à chaud qu'à froid : Rose diazol NR ; l'autre, avec un colorant dont l'affinité à chaud est beaucoup plus forte qu'à froid : Bleu direct lumière 4J. On a porté en abscisses les températures de teinture et en ordonnées le rapport entre la quantité totale de colorant et celle qui est absorbée par la fibre au bout d'une demi-heure de teinture.

Actuellement, on a adopté d'une manière à peu près générale le procédé de teinture suivant pour les colorants directs sur viscosse. On choisit tout d'abord des colorants possédant une excellente affinité pour la viscosse tels que la Chrysophénine directe J, le Brun direct M, le Rouge direct solide F, le Rose direct R, le Bleu pour soie artificielle RW, le Noir viscosse NJ, le Noir diazol solide NL, etc... Les fabricants de matières colorantes vendent d'ailleurs les colorants d'unisson pour viscosse sous des noms génériques spéciaux ; colorants pour viscosse, colorants Icycl, Rigan, etc... Ce sont des mono ou des poly-azoïques, parfois des colorants métallifères. On prépare le bain avec le colorant bien dissous et 1 à 2 % de savon. On teint pendant une demi-heure vers 100°, on rince et on avive. L'addition de sulfate de soude n'est utile que pour les nuances très foncées.

Il peut être mauvais d'ajouter au bain un agent alcalin comme le carbonate de soude. En effet, à la température du bouillon, ce sel dissout le soufre colloïdal dont il reste toujours une certaine quantité sur la fibre, et il se forme du sulfure de sodium susceptible de réduire certains colorants directs au détriment du rendement et de la solidité des teintures. Plus que pour toute autre fibre, l'emploi d'eau non calcaire permettant une mise en solution parfaite des colorants sans addition de carbonate est donc recommandable pour la teinture de la viscosse.

Emploi des Indigosols. — Une mention particulière est

due à l'application des Indigosols à la teinture de la viscose dans la masse. M. H. Dosne a trouvé que les Indigosols, produits stables aux alcalis et solubles dans l'eau, peuvent être incorporés au xanthogénate de cellulose sans subir de décomposition et sans altérer la matière première de la viscose. Au moment de la filature, en traversant le bain de coagulation, l'Indigosol reste emprisonné à l'intérieur de la pellicule formée autour du fil, et de cette façon, il n'a pas tendance à se diffuser dans la phase liquide. En faisant subir au fil un traitement combiné en bain acide et en bain oxydant, le colorant se développe dans la masse. On peut, par exemple, employer le procédé au nitrite, ou bien on peut incorporer au xanthogénate un oxydant comme le chlorate d'alumine en même temps que l'Indigosol. Après filature, la nuance se développe dans la fibre au fur et à mesure que l'acide pénètre dans le fil. La viscose ainsi teinte dans la masse est solide à toutes les opérations de finissage : désulfuration, chlorage, etc. Ce procédé de teinture ne modifie pas les solidités de la fibre ni son toucher. Les Indigosols peuvent d'ailleurs être incorporés à la viscose en même temps que certains pigments destinés à la rendre mate. On obtient ainsi des viscoses matées dont l'aspect et la couleur résistent d'une façon parfaite aux différents éléments de dégradation.

TEINTURE DE L'ACÉTYL-CELLULOSE

Cette matière artificielle possède des propriétés tinctoriales tout à fait spéciales. Pendant plusieurs années, on a essayé de la colorer avec les produits utilisés pour les autres fibres; mais aucun des procédés élaborés n'a donné entière satisfaction. Cela tient à ce que l'acétyl-cellulose se mouille mal et qu'on ne connaît pas d'agent susceptible de la gonfler suffisamment pour qu'elle

puisse s'imprégner de colorant comme le font les fibres animales et végétales sous l'action de l'eau, des acides et des alcalis. Le problème a été résolu lorsqu'on a eu l'idée de mettre à profit les propriétés dissolvantes de l'acétyl-cellulose pour certains corps colorants ou susceptibles de donner des colorants par traitement convenable.

Les colorants basiques et quelques rares colorants acides comme le Jaune métanile, la Roccelline, etc., tachent fortement l'acétyl-cellulose ; ce furent les premiers produits utilisés pour sa teinture. On arriva même à des nuances assez corsées en ajoutant, aux bains de colorants basiques, du nitrate de zinc qui provoquait un certain gonflement de la matière et augmentait son affinité. Mais les nuances ainsi obtenues étaient peu solides à la lumière et à l'eau.

On a aussi essayé de saponifier superficiellement la fibre, pour la transformer en cellulose, susceptible de se teindre avec des colorants directs. Mais ce procédé barbare n'a eu aucun succès.

L'emploi de bases organiques diazotables permet d'obtenir des résultats meilleurs. Certains de ces produits sont solubles dans l'acétyl-cellulose. Si, dans une solution aqueuse d'une de ces amines, on plonge de l'acétyl-cellulose, elle s'en imprègne peu à peu. En diazotant sur fibre et copulant sur un composant azoïque convenable, on forme un colorant azoïque. Les produits du commerce dénommés Acétylines, Acétonines, Acétronols, Cellitazols, etc., étaient constitués par des amines solubles dans l'acétyl-cellulose.

Parmi eux on peut mentionner :

l'Aminoazobenzène, qui diazoté et copulé sur β -Naphтол donne un rouge, la dianisidine, qui diazotée et copulée sur acide- β -hydroxynaphtoïque donne un bleu,

la Benzidine, qui diazotée et copulée sur acide- β -hydroxynaphtoïque, donne un violet.

l' α -naphtylamine, qui diazotée et copulée sur acide β -hydroxynaphtoïque donne un noir.

De tous ces produits, seul ce dernier possède encore une importance industrielle, car il conduit à un noir bon marché.

Le grave inconvénient que présente cette méthode de teinture est la difficulté d'échantillonnage.

La véritable solution du problème a été donnée par l'emploi de colorants insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acétyl-cellulose. Si on plonge cette rayonne dans un bain chaud contenant une dispersion extrêmement fine d'un colorant possédant cette propriété, elle s'en imprègne peu à peu et finit par former avec lui un tout homogène. En examinant la fibre au microscope, on constate qu'elle est teinte uniformément, et qu'elle a dissous les petites particules qui étaient en suspension dans le bain. La réussite de la teinture est d'autant plus facile que cette suspension se rapproche le plus de l'état colloïdal. La préparation des colorants de ce genre demande beaucoup de soins ; l'emploi d'agents de mouillage et de dispersion comme les sulforicines, les sulfonates d'alcools gras, etc..., favorise d'ailleurs la mise et le maintien de ces produits sous la forme la plus favorable à la teinture.

Les colorants insolubles dans l'eau pour l'acétyl-cellulose se trouvent dans le commerce sous les noms généraux de Acétates solides, Acétoquinone, Duranol, Celliton, etc. Ce sont pour la plupart des azoïques insolubles, ou des dérivés amino- ou oxyamino-anthraquinoniques (voir *Les Matières colorantes artificielles*, p. 165). Ils ont été choisis parmi ceux qui possèdent les meilleures solidités à la lumière et au lavage. On les teint simplement en bain d'eau, à une température ne dépassant pas 80° pour éviter une saponification partielle de la fibre.

CHAPITRE X

TEINTURE DES ARTICLES MIXTES

Les articles mixtes sont constitués par des fibres de natures différentes, rapprochées soit au cours de la filature, soit au cours du tissage, soit au cours du feutrage. Elles peuvent être intimement mélangées, pour donner l'impression que le tissu qu'elles forment est constitué uniquement par la plus noble d'entre elles (draperies laine et coton par exemple) ; dans d'autres cas, elles sont nettement séparées (tissus brochés, draperies fantaisie, fils jaspés, etc.) et permettent ainsi d'obtenir des effets de tissage particuliers.

Le teinturier peut désirer couvrir ces articles mixtes par une nuance aussi uniforme que possible, ou bien au contraire donner à chaque espèce de fibre une coloration différente, ou encore teindre les unes et réserver les autres, c'est-à-dire leur laisser leur couleur naturelle.

La teinture des tissus mixtes est une opération en général assez compliquée ; elle demande une véritable habileté de la part des praticiens qui, pour la mener à bien, doivent connaître quatre choses principales :

- 1° La composition de l'article à teindre,
- 2° Les propriétés tinctoriales des colorants dont ils disposent,

3° L'influence des drogues auxiliaires (acide, sulfate, etc.) sur la marche de la teinture,

4° L'influence de la température sur l'affinité des fibres pour les colorants.

Les 3 derniers points sont en général développés dans les notices que les fabricants de matières colorantes donnent à leur clientèle.

Il est bien entendu que pour réussir la teinture des articles mixtes, il est indispensable de travailler sur des matières parfaitement propres, comme dans le cas des fibres homogènes.

TEINTURE DES ARTICLES MI-LAINE (LAINE ET COTON)

Elle peut se faire soit en un seul bain, soit en deux bains successifs.

Teinture en un bain. — *Nuances uniformes.* — Les colorants directs utilisés en présence de sulfate de soude jouent un rôle de premier plan pour ce genre de travail. En général, ils n'ont que peu d'affinité pour la laine à froid ou à tiède ; par contre, ils montent énergiquement sur cette fibre vers 100°. C'est vers 80° qu'ils ont le maximum d'affinité pour le coton ; à plus haute température, cette affinité diminue le plus souvent, et une partie du colorant fixé passe de nouveau en solution dans le bain.

Pour conduire une opération, on procède comme suit : Le tissu est placé dans la barque de teinture contenant les colorants directs bien dissous, 5 à 10 g de sulfate de soude par litre, et éventuellement la quantité voulue de carbonate de soude pour corriger la dureté de l'eau. On commence à tiède et on monte au bouillon en 30 minutes. Au bout d'un quart d'heure environ, on arrête le chauffage et continue à teindre pendant encore 30 minutes,

tandis que le bain se refroidit. On échantillonne. Si le coton est plus clair que la laine, on continue à teindre sans chauffer ; si la laine est plus claire que le coton, on porte de nouveau le bain au bouillon.

L'action de la température seule n'est pas toujours suffisante pour obtenir l'uniformité de nuance sur les 2 fibres au moyen des colorants de départ, et on peut être obligé d'en utiliser d'autres. Si l'on doit nuancer le coton, on choisira parmi les colorants directs ceux qui montent le mieux sur cette fibre à froid, comme le Rose direct lumière 2BL, le Diazo-noir direct BH, le Jaune diamine A, le Bleu diazol N2B, etc.. On fera la retouche à température aussi basse que possible pour ménager la laine. Si, au contraire, c'est la nuance de cette dernière fibre qui doit être corrigée, on fera appel aux colorants acides qui possèdent de l'affinité pour la laine en bain neutre comme les Citronines, la Roccelline, le Vert sulfo 2B, les Noirs et Bleus pour drap, les Colorants foulon, etc. Il suffit d'ajouter un de ces produits au bain de teinture et de porter la température à 100° pendant 15 à 20 minutes pour modifier la nuance de la laine sans toucher beaucoup à celle du coton.

On trouve dans le commerce, sous le nom de *Colorants mi-laine*, des mélanges contenant des colorants directs et des colorants acides montant en bain neutre. Ces produits donnent en général de bons résultats, en ce qui concerne l'uniformité de nuances sur les deux fibres, lorsque celles-ci sont contenues en parties sensiblement égales dans les articles à teindre. Par contre, dans les tissus très riches en laine et contenant peu de coton, ce dernier est teint en nuance trop foncée. C'est au contraire la laine qui est trop foncée dans les articles contenant beaucoup de coton et peu de laine. Cette remarque peut d'ailleurs s'appliquer à tous les articles mixtes. Il est indispensable de connaître leur composition qualita-

tive et quantitative pour pouvoir les traiter rationnellement, en n'utilisant que les quantités de colorants strictement nécessaires.

Les solidités des teintures en un bain sur mi-laine sont en général assez faibles, surtout en ce qui concerne le lavage. On peut les améliorer, lorsque les constituants s'y prêtent, par un des traitements décrits aux pages 93 et 94 : action du formol, des sels métalliques, diazotation et copulation, traitement au moyen de composés diazoïques. Toutefois, ces opérations ne vont pas sans altérer quelque peu la nuance et le toucher de la laine.

Articles bicolores. — On obtient facilement des articles bicolores, ou ton sur ton, en teignant à froid ou à tiède au moyen de colorants directs ayant une grande affinité pour le coton à basse température. Dans ces conditions, la laine est très peu colorée, ou même complètement réservée. L'addition d'un peu de carbonate de soude au bain diminue encore l'affinité de cette fibre pour les colorants directs.

La teinture du coton avec réserve de la laine se fait souvent en bain très court et très concentré, renfermant par exemple, 5 g de colorant direct, 20 g de sulfate de soude, 2 g de carbonate de soude par litre. On utilise, comme matériel, un foulon ou une laveuse, et on termine par un bon rinçage. Cette opération, qui porte le nom d'époutillage¹, permet de couvrir dans le ton général les impuretés végétales qui sont renfermées dans les tissus de laine, principalement lorsqu'ils sont faits à partir d'effilochages.

La teinture des tissus mi-laine avec réserve du coton est une opération qui ne présente aucune difficulté. On choisit en général des colorants acides qui réservent

1. Époutillage vient du vieux mot français poutie, qui signifie ordure : époutiller = faire disparaître les ordures, les impuretés.

bien le coton, comme la Tartrazine, les Rouges amidonaphtols, les Bleus brevetés A et V, le Vert naphthaline J, etc., et on opère comme s'il s'agissait de laine pure, mais en calculant le pourcentage de colorant d'après le poids de cette fibre et non pas d'après le poids total du tissu.

Teinture en deux bains. — Ce procédé est moins fréquemment utilisé que le précédent ; il n'a guère d'intérêt que pour obtenir des nuances plus solides que celles en un bain. En général, on commence par teindre la laine en colorants acides chromatables, et on teint ensuite le coton soit au moyen de colorants directs, soit avec des directs diazotables. On peut également utiliser les colorants au soufre ; il faut alors opérer de manière à éviter une attaque sensible de la laine par le sulfure de sodium ; on y arrive plus ou moins parfaitement en réduisant au strict minimum la quantité de ce produit, en ajoutant au bain des substances qui protègent la laine contre l'action des alcalis (glucose, colle, résidus du traitement des celluloses par le bisulfite, etc.) et en opérant à température assez basse (30 à 35°).

Le procédé de teinture en deux bains se prête naturellement à l'obtention de nuances unies et de nuances bicolores.

Les articles laine-viscose se traitent d'après les mêmes principes que les articles mi-laine, en tenant compte des affinités particulières des colorants pour ces différentes fibres.

TEINTURE DES ARTICLES LAINE ET SOIE (GLORIA)

Ces articles, constitués uniquement de fibres animales, se prêtent bien à l'obtention de nuances uniformes. Par contre, il est très difficile de réserver l'un des éléments, ou

de teindre chacun d'eux en nuances franchement distinctes.

Les colorants acides sont les plus intéressants pour le traitement des laine et soie. Ceux qui sont fortement sulfonés, et qui possèdent un caractère acide très marqué (Tartrazine, Ponceaux, Sulfindigotine, etc.) teignent plus facilement la laine que la soie ; par contre, les colorants à caractère acide peu marqué (Colorants foulon, Citronines, Roccelline, etc.), montent plus facilement sur soie que sur laine. Un grand nombre de marques donnent sur gloria, en bain sulfurique et au bouillon, des nuances uniformes.

Il faut remarquer que, au voisinage du bouillon, la soie a en général moins d'affinité que la laine pour les colorants acides ; c'est le contraire qui se passe vers 60°, surtout en milieu fortement acide. Si au moment de l'échantillonnage on constate que la laine est trop foncée, il faut ajouter du colorant et de l'acide, et teindre vers 60°. Au contraire, si la soie est trop foncée, on peut diminuer son intensité par traitement en bain d'eau bouillante. Les teintures sur soie étant moins solides à l'eau chaude que les teintures sur laine, il est ainsi possible de ramener les 2 fibres à même hauteur de ton. L'addition d'acétate d'ammoniaque au bain de démontage permet, dans certains cas, de décolorer presque complètement la soie sans attaquer sensiblement la teinture sur laine.

Un grand nombre de colorants directs peuvent être utilisés pour la teinture des articles laine et soie. On les applique en bain de sulfate de soude, neutre ou très légèrement acétique. La soie se teint mieux que la laine vers 60° ; au contraire, la laine présente plus d'affinité à 100°. Les teintures en colorants directs sur gloria sont plus solides au lavage que celles obtenues avec les colorants acides, mais l'unisson est un peu plus délicat à obtenir.

Les colorants basiques interviennent surtout pour le nuancement. Au bouillon, ils montent également sur laine et sur soie ; à basse température, ils montent surtout sur cette dernière fibre. On peut les employer, conjointement avec les colorants acides, pour obtenir des doubles teintes sur gloria. On commence par teindre au moyen de colorants acides présentant pour la laine une plus forte affinité, et on démonte ensuite le colorant fixé sur la soie par traitement en eau bouillante, puis à l'eau ammoniacale tiède. On teint ensuite à froid avec des colorants basiques qui montent sur soie en réservant presque entièrement la laine.

*TEINTURE DES ARTICLES LAINE
ET ACÉTYL-CELLULOSE*

L'acétyl-cellulose ne présente aucune affinité pour un grand nombre de colorants acides ou acides chromatables : la teinture de ces articles mixtes avec réserve de la fibre artificielle ne présente donc aucune difficulté ; il suffit d'opérer comme s'il s'agissait de laine pure. Par contre, la réserve de la laine est beaucoup plus difficile à obtenir, car la plupart des colorants pour acétyl-cellulose montent plus ou moins sur les fibres animales.

L'obtention de nuances bicolores en un seul bain est très aisément réalisable ; il suffit de traiter la marchandise, aux environs de 90°, dans un bain contenant simultanément des colorants pour acétyl-cellulose et des colorants acides montant de préférence en bain neutre ou en bain acétique, et réservant la rayonne aussi parfaitement que possible.

TEINTURE DES ARTICLES COTON ET SOIE (MI-SOIE)

Ce traitement a de nombreuses analogies avec celui des articles mi-laine.

Nuances uniformes. — On les obtient soit avec des colorants directs seuls, soit en utilisant à côté de ceux-ci des colorants acides et des basiques. Un certain nombre de colorants directs, comme la Thioflavine S, le Bleu pour viscose R, le Vert direct J, le Rouge direct 4B, etc., donnent des nuances très voisines sur coton et sur soie quand on les applique vers 80-90° en bain de sulfate de soude. Si la nuance de la soie reste trop claire par rapport à celle du coton, on peut la rendre plus intense par divers procédés. 1° En teignant en bain légèrement acétique, ce qui accroît l'affinité de la soie pour les colorants directs ; 2° en ajoutant au bain de teinture, neutre ou de préférence additionné d'acide acétique, des colorants acides appropriés, comme les Citronines, la Roccelline, les Indulines, les Colorants foulon ; 3° en donnant après teinture un bain d'avivage acide contenant un colorant basique, qui monte surtout sur la soie.

Les colorants directs diazotables, ainsi que les colorants directs susceptibles d'être développés par passage en diazoïque de paranitraniline sont assez fréquemment utilisés sur mi-soie pour obtention de nuances plus solides que celles provenant des colorants directs ordinaires. La Primuline, le Diazonoir brillant R sont les types de ces produits développables pour mi-soie. Leur mode d'application est le même que sur coton.

Pour les noirs très solides, on peut employer le Noir d'aniline d'oxydation qui s'obtient sur mi-soie par le même procédé que sur coton, à quelques détails près.

Articles bicolores. — Un certain nombre de colorants directs, comme le Jaune direct A, l'Écarlate direct solide 4BS, le Rose direct lumière 2BL, ont plus d'affinité pour le coton que pour la soie. L'addition aux bains de teinture de certains produits comme le savon, le carbonate de soude, le Katanol W (thiophénol éther) favorise la ré-

serve de la soie et permet de l'obtenir pratiquement blanche à côté du coton teint. Si, dans le même bain, on ajoute des colorants acides montant sur soie en bain neutre, on obtient facilement des nuances différentes sur les deux fibres.

Les colorants au soufre sont assez fréquemment utilisés pour le traitement de la mi-soie, pour réserver la soie tout en teignant le coton en nuance solide (article grisaille noir et blanc, ou gris et blanc pour doublures). On dissout le colorant avec le minimum possible de sulfure de sodium, puis on ajoute au bain 20 à 40 g de colle forte par litre. Ce colloïde protège la fibre animale contre l'action agressive de l'agent alcalin. En teignant en présence de sulfate de soude vers 40°, la soie n'est pratiquement pas altérée. La plupart des colorants au soufre peuvent servir, au même titre que les noirs, à l'obtention de ces teintures solides du coton dans les mi-soie.

La réalisation d'articles contenant de la soie colorée et du coton blanc est des plus aisées; il suffit d'utiliser des colorants acides montant bien sur soie en bain acide et réservant le coton, comme la Tartrazine, l'Éosine, les Ponceaux, etc. Le traitement ultérieur à froid ou à tiède au moyen de colorants directs réservant la soie permet d'obtenir des articles bicolores identiques à ceux dont il est question dans le paragraphe précédent.

Les articles soie et viscose se traitent comme les articles mi-soie. Les articles soie et acétyl-cellulose se teignent comme les articles laine et acétyl-cellulose.

TEINTURE DES ARTICLES COTON-VISCOSE

Comme il s'agit de fibres dont les constitutions chimiques et les affinités tinctoriales sont très voisines, on ne peut guère espérer pouvoir teindre l'une en réservant

l'autre. Le problème qui se pose en général est l'obtention en un seul bain d'une nuance uniforme sur le coton et la viscosse. Sa résolution est particulièrement difficile en raison des variations que présentent les affinités de ces deux matières suivant la durée de la teinture, la température du bain, sa concentration en colorant et en sulfate. En ce qui concerne les colorants directs, il est impossible de donner une règle générale permettant d'arriver à coup sûr au résultat cherché. Le plus souvent, le colorant monte un peu mieux à froid sur coton ordinaire que sur viscosse ; c'est le contraire à chaud. La présence de savon favorise le coton au détriment de la viscosse ; le sulfate provoque un effet inverse. On réussit plus facilement les nuances foncées en travaillant à 100°, et sur viscosse-coton mercerisé, à cause de sa forte affinité. Par contre, les nuances claires sont plus aisément obtenues à froid, et sur viscosse-coton non mercerisé.

Quoi qu'il en soit, une teinture convenable ne peut être obtenue que par des praticiens très exercés, connaissant parfaitement la marche en teinture des colorants qu'ils emploient. L'uniformité des nuances sur viscosse et coton mercerisé est une des plus grosses difficultés que l'industrie de la bonneterie ait à résoudre ; les bas de rayonne sont en effet renforcés au talon et au bout du pied par du coton mercerisé. Il importe, pour la bonne présentation des articles, que les deux fibres soient exactement de la même nuance.

Les colorants au soufre peuvent également intervenir dans la teinture des mélanges coton-viscosse ; on les utilise surtout pour les nuances foncées. Les azoïques dérivés des Naphtols AS servent également pour les nuances solides sur ces articles, ainsi que les Colorants pour cuve.

*TEINTURE DES ARTICLES COTON
ET ACÉTYL-CELLULOSE*

A de rares exceptions près, ces marchandises se font en deux tons ; coton coloré et acétyl-cellulose blanche ou colorée dans une autre nuance. Un grand nombre de colorants directs et directs diazotables, comme la Chrysophénine, l'Écarlate diazol solide N4BS, le Bleu pur diamine FF, le Noir direct solide J, etc., réservent la rayonne acétylée en blanc pur. La seule précaution à prendre au cours de la teinture est d'éviter les traitements prolongés à une température supérieure à 80°, ou en présence d'éléments alcalins comme le carbonate de soude, susceptibles de saponifier la fibre en la transformant partiellement en cellulose, au détriment de la réserve. Il arrive fréquemment que des colorants directs du commerce teignent l'acétyl-cellulose en nuance tout à fait différente de celle qu'ils communiquent au coton. Cela tient à ce qu'ils renferment, à l'état de traces, certaines impuretés moins solubles dans le bain de teinture que dans l'ester cellulosique où elles s'accumulent. Le phénomène est particulièrement visible dans les noirs directs analogues au Noir direct 2V, qui colorent fortement l'acétyl-cellulose en orangé brunâtre. La réserve de cette fibre dans la teinture en colorants directs diazotables est très difficile ; elle ne réussit bien qu'en employant certains produits sélectionnés, comme le Diazo noir direct BH, et, comme développeur, la Résorcine. Les autres développeurs, en se dissolvant dans la fibre, la colorent en une nuance qui tend à s'accroître à la longue par oxydation à l'air. D'autre part, la plupart des directs diazotables contiennent comme impuretés des traces de bases organiques qui, pendant la fabrication, ont échappé aux diazotations. Ces bases se dissolvent dans l'acétyl-

cellulose, le plus souvent sans la colorer sensiblement ; mais, par action du nitrite de soude et de l'acide, elles sont diazotées sur fibre en même temps que le colorant principal, et l'action du développeur peut les transformer en produits nettement colorés, d'où mauvaise réserve.

Un certain nombre de colorants pour acétyl-cellulose, comme le Jaune acétate solide 3J, l'Héliotrope acétoquinone N, etc., réservent le coton en blanc. Ils conduisent à des articles coton-blanc, acétyl-cellulose teinte. Dans le cas où le coton est un peu taché, on peut le nettoyer par un très léger chlorage.

En mélangeant les colorants pour acétyl-cellulose avec des colorants directs, on obtient avec la plus grande facilité des articles bicolores.

Les articles viscose et acétyl-cellulose se traitent exactement comme les articles coton et acétyl-cellulose.

*TEINTURE DES ARTICLES
CONTENANT A LA FOIS DES FIBRES ANIMALES,
DES FIBRES CELLULOSIQUES
ET DE L'ACÉTYL-CELLULOSE*

De nombreuses combinaisons peuvent être envisagées selon que l'on veut obtenir une nuance uniforme sur toutes les fibres, ou bien réserver une ou plusieurs d'entre elles. Comme il est possible de mélanger dans un même bain de teinture des colorants directs, des colorants acides montant en bain neutre et des colorants pour acétyl-cellulose, il suffit de connaître les affinités de chacun d'eux pour les fibres en présence, ainsi que les proportions de chacune de ces fibres, pour arriver au résultat cherché. Par exemple pour teindre un tissu laine contenant quelques effets d'acétyl-cellulose que l'on désire réserver en blanc, on prendra des colorants directs, ou simultanément des colorants directs et des

colorants acides sans affinité pour la rayonne acétylée. Si cette dernière doit être colorée en nuance différente de celle du fond, on ajoutera au bain une petite quantité d'un colorant pour acétyl-cellulose.

On trouve dans le commerce, sous les noms de Colorants toutes fibres, Colorants universels, etc., des mélanges tout préparés de produits directs, acides et pour acétyl-cellulose, donnant, par simple traitement en bain d'eau, des nuances uniformes sur tissus composés de fibres animales, végétales et acétylées ; les résultats sont convenables et économiques si les trois fibres sont en proportions à peu près égales ; mais il est bien évident que si l'une d'elles est prédominante, elle sera teinte moins intensément que celles qui existent en plus faible quantité, et sur lesquelles se concentrent les colorants appropriés.

Ces quelques exemples suffiront sans doute pour montrer combien difficile peut devenir la tâche du teinturier dans le traitement des articles mixtes. Cette tâche se complique encore chaque jour du fait des traitements que l'on est accoutumé de faire subir aux fibres pour les ennoblir, pour leur donner un toucher ou un aspect particuliers. Pour ne citer qu'un exemple, les rayones matées, c'est-à-dire traitées de manière à perdre leur lustre naturel, ne possèdent plus les mêmes affinités que les fibres non matées. C'est donc, chaque fois qu'on rencontre une telle matière, une étude nouvelle à faire, et cela complique terriblement la technique de la teinture.

CHAPITRE XI

LE MATÉRIEL ET LES OPÉRATIONS MÉCANIQUES DE LA TEINTURE

Les fibres textiles sont teintées sous différentes formes : à l'état brut, et à tous les stades de la fabrication. Le coton, par exemple, peut être traité en bourre, en rubans de carde, en filés sous forme d'écheveaux, de bobines, de canettes, d'ensouples, enfin en tissus, ou autres objets confectionnés tels que bas, dentelles, etc... La laine se teint en bourre, après désuintage, en rubans de peigné, en filés, en tissus et autres objets confectionnés : bas, chapeaux, feutres, etc... Quant à la soie et aux rayones, elles sont traitées soit après filature sous forme d'écheveaux, soit sous forme de tissus.

Si, en principe, le processus chimique de la teinture est indépendant de la forme sous laquelle se présente le textile, les opérations mécaniques et le matériel qu'elle nécessite doivent être adaptés à cette forme. Leur étude fait l'objet du présent chapitre.

TEINTURE EN BOURRE

Elle s'applique au coton brut ou blanchi, à la laine lavée, plus rarement au chanvre et au jute. Les opérations sont faites soit à la main, soit au moyen de machines.

Teinture à la main. — Dans la teinture à la main, la marchandise est traitée dans des chaudrons en cuivre ou en fer de forme hémisphérique, chauffés à feu nu, ou bien dans des barques en bois chauffées par barbotage ou par circulation de vapeur. La bourre de coton ou la laine sont remuées doucement dans le bain de teinture au moyen de fourches, pour assurer un chauffage régulier et favoriser l'unisson. Quand l'opération est terminée, on rince dans la barque elle-même (ou dans un autre récipient si l'on tient à conserver le bain pour une opération ultérieure) ; on chasse l'eau mécaniquement en faisant passer la matière dans uneessoreuse à rouleaux, ou mieux dans uneessoreuse centrifuge, et on sèche soit à l'air libre, soit dans des séchoirs à air chaud.

Ce procédé manuel de teinture ne nécessite qu'un matériel assez rudimentaire ; par contre il exige beaucoup de main-d'œuvre. Comme le volume de bain est le plus souvent assez considérable (environ 25 à 30 l pour 1 kg de textile), la consommation de combustible ou de vapeur est très forte. Enfin, la laine s'accommode mal des manipulations au sein des bains bouillants ; les fibres se feutrent toujours plus ou moins, au détriment de la bonne marche en filature.

Teinture en appareils. — Les appareils mécaniques donnent des résultats bien supérieurs à ceux que l'on obtient par teinture à la main. La matière à teindre reste immobile, et c'est le liquide qui la traverse, il n'y a donc plus risque de feutrage. De plus, comme on opère avec une plus petite quantité de bain (6 à 10 l par kilogramme de textile), on économise sensiblement la vapeur.

Selon les colorants qu'ils reçoivent, les appareils de teinture sont construits en matériaux différents ; en fer pour les colorants au soufre ou pour cuve ; en bois, en cuivre, ou mieux en acier inoxydable pour les colorants

directs, acides, acides chromatables, pour cuve, etc. L'emploi des aciers inoxydables est particulièrement intéressant, car il évite les variations de nuance qui se produisent très souvent quand on teint en présence de fer ou de cuivre.

Il existe de nombreux types d'appareils à teindre la bourre. Leur principe découle toujours de celui de l'appareil Obermaier, qui est constitué par une cuve cylindrique, contenant un panier de même forme dans lequel est tassée la matière à teindre. Les parois de ce panier sont percées de petits trous pour permettre la circulation du bain, qui est injecté à l'intérieur par un tuyau perforé en relation avec une pompe centrifuge. Le bain qui a traversé la matière à teindre se répand dans l'intervalle compris entre la cuve et le panier, où il est repris par une canalisation qui le ramène à la pompe. Le chauffage est assuré par une couronne ou un serpentín parcourus par la vapeur, placés au fond de la cuve. Dans certains appareils, le sens de circulation peut être inversé, de telle sorte que le liquide tinctorial entre dans la matière tantôt par la périphérie, tantôt par l'axe central. Dans d'autres, le mouvement du liquide est produit par la pression de la vapeur (Mascelli), ou par l'air comprimé, ou par le vide. Les appareils à vide ont l'avantage d'éliminer l'air qui se trouve dans les fibres, et de permettre ainsi une circulation plus régulière, correspondant à un meilleur unisson ; mais ils sont naturellement de construction beaucoup plus coûteuse. Dans tous les cas, un dispositif spécial de tuyauterie permet de renvoyer les vieux bains dans des bacs de réserve et d'amener l'eau pour le rinçage dans l'appareil même.

Les appareils perfectionnés possèdent plusieurs paniers interchangeables ; pendant que l'un est dans l'appareil, l'autre est vidé de son contenu puis rechargé. Dans certaines machines, l'essorage se fait en plaçant directe-

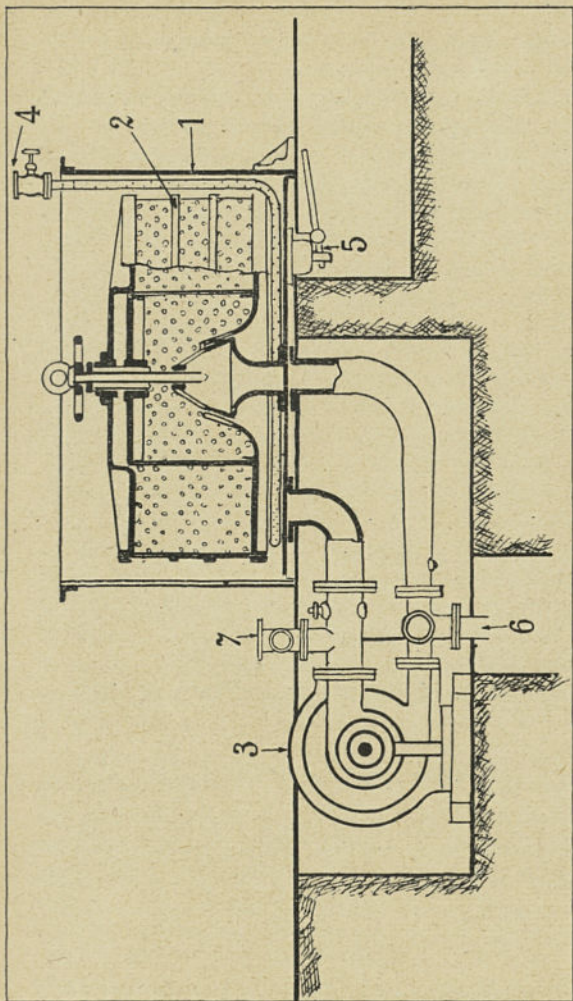


FIG. 6. — APPAREIL DE TEINTURE PAR CIRCULATION POUR BOURRE OU POUR ÉCHEVEAUX (genre Obermaier).

1. Cuve de teinture. — 2. Panier perforé. — 3. Pompe pour la circulation du bain. — 4. Arrivée de la vapeur de chauffage. — 5. Vanne de vidange. — 6. Vidange de la tuyauterie. — 7. Arrivée d'eau.

ment le panier sur l'axe de la centrifugeuse, ce qui évite une manœuvre supplémentaire.

On construit, pour la teinture des textiles en bourre, des appareils de toutes dimensions ; depuis ceux qui permettent de traiter à la fois une tonne de coton brut, jusqu'aux petits appareils de laboratoire où l'on peut traiter des passes de 250 g.

TEINTURE DU COTON EN RUBANS DE CARDE ET DE LA LAINE EN RUBANS DE PEIGNÉ

Sous cette forme, ces textiles ont peu de consistance. Aussi les procédés mécaniques sont-ils presque exclusivement utilisés pour leur traitement. Les rubans sont entassés dans des appareils genre Obermaier, ou bien mis individuellement dans des pots perforés, où circule le bain de teinture. Les rubans de laine peignée sont parfois teints sur des appareils à embrochage, analogues à ceux qui seront décrits à propos du traitement des bobines.

Les marchandises teintes en rubans, qui sont mieux épurées que la bourre, unissent plus facilement qu'elle. D'autre part, comme celle-ci se prête mieux aux opérations préliminaires de la filature lorsqu'elle est à l'état écru, on teint de préférence les marchandises fines et délicates sous forme de rubans.

TEINTURE DES FILÉS

Au cours de la fabrication, les filés se présentent soit en écheveaux, soit en bobines, soit en canettes, soit en ensouples. Les écheveaux peuvent être teints à la main ou en appareils ; sous les autres formes, les filés sont toujours traités en appareils.

Teinture à la main. — La teinture des écheveaux à la main se fait dans des barques parallépipédiques en bois

(ou en fer pour certains colorants), chauffées au moyen d'un serpentin où circule la vapeur. Ils sont enfilés sur des bâtons de bois lisse, qui reposent par leurs extrémités sur les deux grands côtés de la barque. Le niveau du bain dans la barque est établi pour que les $\frac{3}{4}$ environ de leur hauteur soient immergés. Deux ouvriers, placés de chaque côté de la barque, saisissent d'une main le bâton qu'ils maintiennent immobile, et, de l'autre, l'écheveau auquel ils font faire un demi-tour, de manière à plonger dans le liquide la partie qui émergeait tout d'abord (lisage). Ensuite, ils glissent le bâton jusqu'à l'autre extrémité de la barque et recommencent les mêmes opérations avec les bâtons suivants, jusqu'à ce qu'ils aient retourné tous les écheveaux et qu'ils les aient amenés à côté du premier. Puis ils ramènent rapidement tous les bâtons à l'autre extrémité, recommencent le lisage et le va-et-vient jusqu'à la fin de l'opération.

La teinture des écheveaux en barque est une opération qui peut s'adapter à la plupart des colorants. Pour les Colorants au soufre et les Colorants pour cuve, on utilise des bâtons coudés en forme de Γ — Γ , de telle sorte que tout l'écheveau plonge dans le liquide sauf au moment du lisage. Ce dispositif évite l'oxydation prématurée du colorant sur la fibre pendant qu'elle reste à l'extérieur du bain.

Après teinture, les écheveaux sont sortis du bain et pliés sur les bâtons de manière que le liquide d'égouttage retombe dans la barque. Ensuite, ils sont passés dans uneessoreuse à rouleaux ou centrifuge, éventuellement oxydés à l'air, puis rincés à grande eau. Ils sont ensuite séchés.

Dans les usines importantes, ils sont disposés sur des bâtons qui circulent automatiquement dans une étuve parcourue par de l'air chaud. Le séchage peut aussi se faire à l'air libre ou dans des étuves ordinaires.

La teinture sur barque exige une main-d'œuvre importante : deux ouvriers ne peuvent guère manipuler que 50 kg de filés ; beaucoup moins même, s'il s'agit de nuances difficiles à unir ou de fibres présentant une forte affinité, comme la viscose ou le coton mercerisé.

Comme la teinture en chaudron, elle nécessite un volume de bain considérable par rapport au poids du textile (30 à 40 l par kilogramme) et conduit à une forte dépense de vapeur. C'est pourquoi on tend de plus en plus à remplacer la teinture manuelle des écheveaux en barque par la teinture en appareils.

Teinture en appareils. — Les écheveaux peuvent être teints en vrac dans des appareils à circulation semblables en tous points à ceux que l'on utilise pour la bourre. Ce procédé est surtout utilisé pour la teinture en noir ou en bleu foncé avec les colorants au soufre, car il évite le contact de l'air avec le textile, et par suite le mal uni et le bronzage qui pourraient résulter d'oxydations locales.

Pour la soie, les rayones et le coton, on utilise très souvent des machines, telles que les appareils Mayoux, Dehaître, Decock, Coron, etc., dont les dispositifs réalisent mécaniquement les opérations de lisage et de va-et-vient de la teinture à la main. Les écheveaux reposent sur des *guindres* en métal ou en porcelaine, sortes de cylindres cannelés horizontaux qui, par leur rotation, entraînent la marchandise tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre à la façon d'une courroie flottante. Les guindres sont animés également d'un léger mouvement de translation perpendiculaire à leur axe, ce qui provoque, en même temps que le lisage, un va-et-vient. Le bain de teinture est placé en dessous des supports à une distance suffisante pour que le poids de l'écheveau non immergé permette son entraînement par les guindres.

Ce système ne convient pas pour la teinture des éche-

veaux de laine, dont il provoquerait le feutrage au même titre que le travail à la main. On les traite de préférence dans des appareils à circulation, constitués en principe par une barque en bois ou en acier inoxydable divisée en deux compartiments inégaux par une paroi verticale,

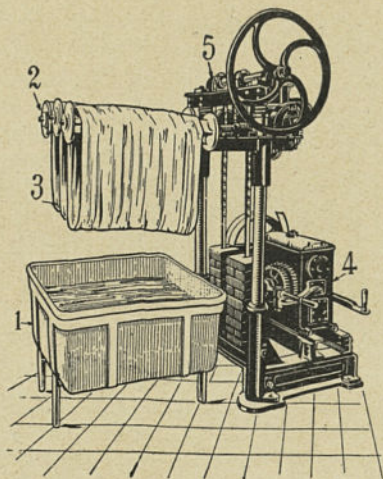


FIG. 7. — APPAREIL A GUINDRES POUR LA TEINTURE DES ÉCHEVEAUX.

1. Cuve de teinture. — 2. Guindres. — 3. Écheveaux. — 4. Appareils de transmission de mouvement. — 5. Dispositif de levage et de rotation des guindres.

mais communiquant par le haut et par le bas. Dans la plus petite partie se trouvent les tuyaux de chauffage et une hélice à axe vertical destinée à mettre le bain de teinture en mouvement. La plus grande case est fermée par un couvercle auquel sont fixés les bâtons supportant les écheveaux, qui sont totalement immergés dans le bain. Parfois, un dispositif spécial permet de donner à ces sup-

ports un très léger mouvement de translation perpendiculaire à la direction des bâtons, suffisant pour assurer une bonne circulation du bain à l'endroit où l'écheveau est suspendu, mais insuffisant pour provoquer le feu-

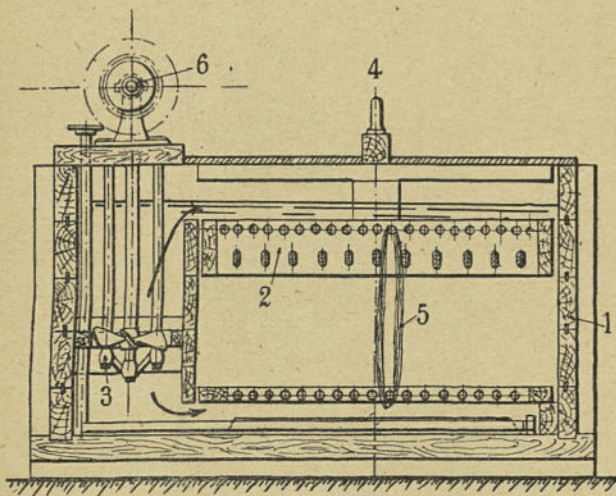


FIG. 8. — APPAREIL POUR LA TEINTURE DES ÉCHEVEAUX DE LAINE.

1. Cuve de teinture. — 2. Cadre-support amovible. — 3. Hélice à axe vertical pour la circulation du bain. — 4. Anneau de soulèvement du cadre amovible. — 5. Écheveau. — 6. Dispositif permettant de faire tourner l'hélice dans l'un ou l'autre sens.

trage. Ce genre d'appareil peut d'ailleurs être utilisé pour d'autres textiles que la laine.

Le rinçage se fait en général dans l'appareil même après avoir, éventuellement, envoyé le bain dans un bac de réserve, en vue de sa récupération pour les opérations ultérieures.

Imprégnation. — La teinture du coton en Noir d'aniline, en Rouge de paranitraniline ou autres azoïques insolubles demande tout d'abord une imprégnation régulière de la fibre par un liquide convenable : solution d'aniline, de naphthol, etc. Cette opération se fait en terrine ou à la machine à mordancer.

Dans le premier cas, on plonge l'écheveau dans une terrine contenant une petite quantité de bain, où on le foule un peu pour l'imbiber, puis on le tord sur lui-même, à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que la quantité voulue de liquide.

Dans le second cas, le coton est placé sur deux cylindres horizontaux parallèles dont les génératrices inférieures plongent dans le bain de mordantage ; il est ensuite chevillé à la main ou mécaniquement. Les écheveaux ainsi imprégnés sont passés soit dans la chambre d'oxydation s'il s'agit du Noir d'aniline, soit dans le bain de diazoïque s'il s'agit de Rouge para ou d'un azoïque analogue (Grenat de naphtylamine, azoïques dérivés des Naphthols AS).

Teinture à la continue. — Lorsqu'une pénétration parfaite n'est pas exigée, on peut teindre à la continue ; c'est par exemple le cas pour les chaînes destinées à certains tissus bon marché et pour les ficelles. On les fait circuler dans un bain d'apprêt contenant les colorants convenables et un agent de mouillage qui rend l'imprégnation plus régulière et plus rapide. Après exprimage du bain en excès, elles sont séchées directement sur tambour ou par tout autre moyen.

Teinture des chaînes. — La préparation de tous les tissus comporte un ourdissage, c'est-à-dire la formation d'une nappe de fils parallèles qui constitueront l'armature du tissu dans le sens de la longueur et que l'on nomme chaîne. Elle se fait sur un tambour appelé

ensouple. Il est parfois nécessaire de teindre ces fils avant tissage, par exemple dans certains tissus mi-laine comportant une chaîne coton. Le procédé généralement adopté consiste à utiliser des ensouples à axe perforé, que l'on place dans un appareil à circulation. Tout se passe comme si l'on avait à teindre une très grosse bobine. Le rinçage se fait sur le même appareil, et le séchage par insufflation d'air chaud par l'axe perforé. Cette méthode est couramment employée pour le traitement des chaînes coton en noirs, bleus ou bruns au soufre : elle exige l'emploi de colorants très solubles, en raison de la densité et de l'épaisseur de la couche de textile que le bain doit traverser.

Teinture des bobines et des canettes. — Ce travail est tout à fait courant pour la laine et pour le coton, il ne donne pas de bons résultats sur la soie. Lorsque l'on n'est pas trop difficile pour l'unisson, on peut opérer dans un appareil pour la teinture de la bourre, où l'on entasse tant bien que mal la marchandise en bouchant les interstices avec des déchets de laine ou de coton. Seules les nuances foncées peuvent être réussies par ce procédé.

La plupart des machines modernes sont dites à embrochage ; elles comportent une série de tubes perforés en métal inattaquable, sur lesquels on peut enfiler et fixer les bobines ou les canettes. Ces tubes sont vissés ou soudés sur un tube central par lequel arrive le liquide tinctorial. Le tout est plongé dans une cuve contenant le bain de teinture, et la circulation est assurée par une pompe centrifuge. Le rinçage se fait sur l'appareil même, et le séchage dans des étuves, ou plus rapidement par insufflation d'air chaud à travers les filés. L'insufflation d'air peut d'ailleurs avoir pour but l'oxydation du colorant, dans le cas des Colorants pour cuve.

Le traitement des bobines et canettes en appareil se

1. Cuve de teinture. — 2. Tubes perforés pour l'embrochage des bobines. — 3. Vase de distribution du liquide tinctorial dans les tubes perforés. — 4. Pompe pour la circulation du bain. — 5. Arrivée d'eau. — 6. Vidange de la tuyauterie. — 7. Vanne de vidange. — 8. Bobines à teindre. — 9. Arrivée de la vapeur de chauffage.

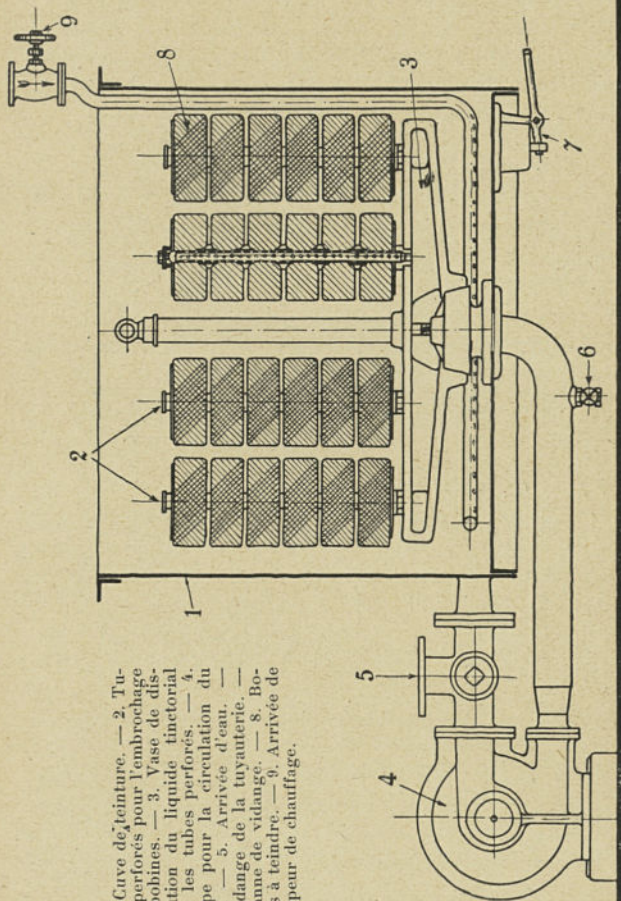


FIG. 9. — APPAREIL DE TEINTURE PAR CIRCULATION POUR BOBINES.

prête à l'application d'un grand nombre de colorants : directs, acides, chromatables, au soufre, pour cuve, etc. Il nécessite naturellement l'emploi de produits de bon unisson, tirant lentement pour que la nuance ait bien la même intensité dans toute l'épaisseur des bobines.

TEINTURE DES TISSUS

Les appareils destinés à teindre les tissus sont de conceptions très différentes selon le genre de marchandise à traiter. Il est bien évident que l'on ne peut manipuler de la même façon un tissu de rayonne, peu résistant à l'état humide, un tissu de coton, qui craint les cassures, et un tissu de laine pratiquement infroissable.

Les principaux modes de teinture des tissus sont les suivants :

Teinture en boyau. — Le tissu, dont les deux chefs sont cousus ensemble, est placé sur un tourniquet horizontal et plonge par sa partie inférieure dans le bain de teinture. La rotation du tourniquet entraîne la pièce sous forme d'un boyau sans fin, et assure ainsi un contact régulier entre le liquide tinctorial et les fibres. Le moulinet a parfois une section elliptique, ce qui a l'avantage de provoquer l'ouverture des plis, donc de favoriser l'unisson. La teinture en boyaux ne convient qu'aux tissus qui ne craignent pas les cassures : laine, soie, gloria, etc... Les colorants acides et acides chromatables s'appliquent très aisément par ce procédé. Les moulinets et les barques sont en bois ou en métal inoxydable. Le lavage se fait dans la barque même de teinture ou bien, si l'on préfère conserver les vieux bains, dans une rinceuse, sorte de bac alimenté d'eau courante surmonté de deux cylindres presseurs en bois entre lesquels passe la pièce à épurer.

Teinture en coudreuse. — La coudreuse est un appareil emprunté à l'industrie du cuir. Elle est constituée, en

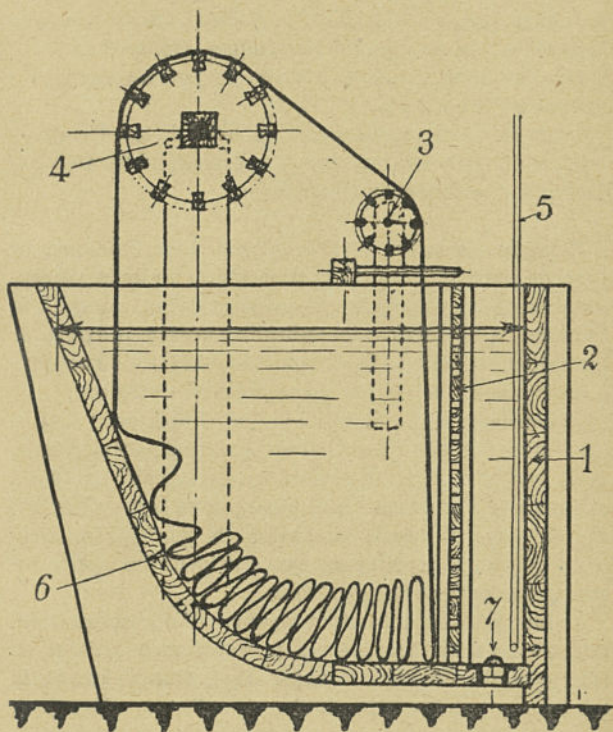


FIG. 10. — APPAREIL POUR LA TEINTURE DES TISSUS.

1. Bac de teinture. — 2. Cloison intérieure perforée. — 3. Rouleau-guide. — 4. Moulinet d'entraînement. — 5. Arrivée de la vapeur. — 6. Tissu en boyau. — 7. Vidange.

principe, par un demi-cylindre horizontal formant bac de teinture, et par une roue à aubes placée au-dessus,

dont l'axe est parallèle à celui du cylindre. En tournant, les pales effleurent la surface du liquide et le mettent en mouvement. Les tissus placés dans le bac sont entraînés en même temps, sans subir de frictions ou de contacts violents avec les organes mécaniques. On teint en coudreuse les tissus légers et fragiles, les petits coupons, les vêtements usagés, etc.

Dans les deux procédés qui viennent d'être décrits, le volume du bain est toujours assez considérable : 20 à 40 l de liquide par kilogramme de tissu.

Teinture au large. — Comme son nom l'indique, ce procédé consiste à traiter le tissu tendu au large ; il convient surtout aux articles de coton et de lin, auxquels la teinture en boyaux est inapplicable, car elle provoque la formation de plis qu'il est impossible de faire disparaître complètement, même par un calandrage énergique.

Foulardage. — Le matériel le plus simple pour la teinture au large est le foulard ; il est constitué par un châssis, petit bac peu profond, renfermant le liquide tinctorial, et dans lequel circule le tissu, guidé par un certain nombre de rouleaux. Au sortir du châssis, la pièce passe entre deux rouleaux exprimeurs qui éliminent le liquide en excès et le renvoient aux châssis.

Le foulard est donc surtout un appareil d'imprégnation, utilisé en particulier pour la préparation des tissus en Noir d'aniline et pour le naphtholage, dans le cas de la teinture en azoïques insolubles. On dispose alors deux foulards en série, le premier contenant le naphtholate, le second la solution du diazoïque. Les pièces passent à la continue dans cet ensemble, dont les châssis sont alimentés au fur et à mesure en bain frais pour compenser l'absorption par le tissu ; puis elles circulent dans les bains de rinçage, de savonnage, et enfin passent au séchoir.

On peut naturellement régler la vitesse de circulation et la longueur du parcours des pièces dans chaque châssis pour donner à chacune des diverses opérations la durée qui convient le mieux. Les Colorants pour cuve, les Indigo-sols s'appliquent et se développent également au foulard.

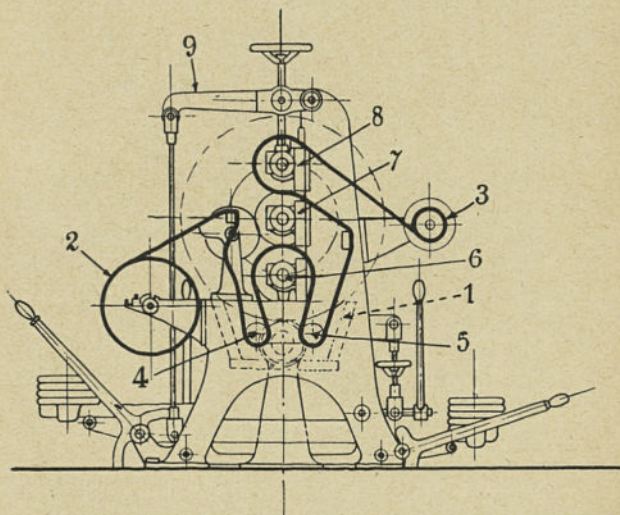


FIG. II. — FOULARD.

1. Châssis contenant le liquide tinctorial. — 2. Tissu à teindre. — 3. Tissu teint. — 4, 5. Rouleaux-guides. — 6, 7, 8. Rouleaux exprimeurs. — 9. Dispositif pour la pression.

Enfin, cet appareil est utilisé pour la teinture rapide d'articles bon marché en Colorants directs, acides ou basiques. Dans ce cas, ces produits sont incorporés à un apprêt léger et les pièces sont séchées aussitôt après exprimage, sans rinçage préalable.

Jigger. — La plupart des tissus de coton ou de lin susceptibles de résister à une assez forte traction sont teints

sur jigger, surtout s'il s'agit d'appliquer des colorants basiques, des directs ou des colorants au soufre. Un jigger est constitué par un bac en bois, en fer ou en métal inattaquable, de section généralement trapézoïdale, dans lequel on place le liquide tinctorial. Un certain nombre de rouleaux mobiles (en général 3 ou 5) parallèles à la

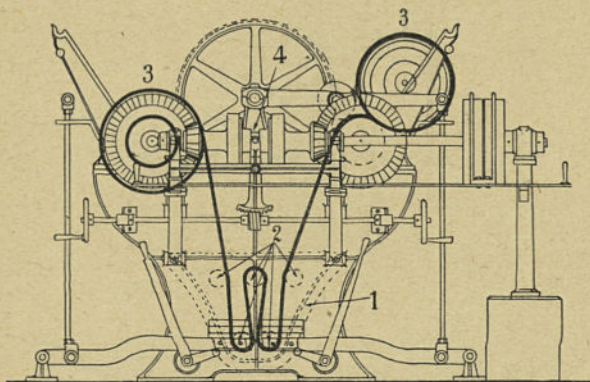


FIG. 12. — JIGGER SIMPLE A EXPRIMEUR.

1. Bac de teinture. — 2. Rouleaux-guides. — 3. Enroulements du tissu. — 4. Dispositif pour le changement du sens de la marche.

grande dimension du récipient, permettent de guider le tissu. Celui-ci, placé sur un tambour approprié, pénètre dans le bain en passant sur les rouleaux guides, puis vient s'enrouler sur un second tambour analogue au précédent. Quand la pièce est passée tout entière dans le bain, on change le sens de marche de la machine, et l'enroulement se fait sur le premier cylindre. On donne ainsi 10-12-18... *bouts*, suivant l'intensité de la nuance à obtenir et selon la difficulté plus ou moins grande de tranchage du tissu. Certains jiggers comportent d'ailleurs

des cylindres presseurs qui favorisent la pénétration du bain au cœur du tissu.

Le chauffage des jiggers est assuré par un serpentín où circule la vapeur. Leur fonctionnement ne demande qu'un volume de bain assez faible (4 à 8 l de bain par kilogramme de tissu).

Après teinture, les pièces sont rincées au large dans d'autres jiggers alimentés en eau courante, ou mieux sur cuves à roulettes, dont on lira plus loin la description.

Teinture à la continue. — Lorsqu'on a une grande quantité de pièces à teindre d'une façon toujours identique, comme c'est le cas pour les tissus de coton traités en colorants directs, au soufre (noirs, bleus, kakis), ou en Colorants hydrone, ou en Indigo, il est avantageux de teindre au large à la continue. Les appareils sont constitués par des bacs en bois ou en métal, munis de roulettes qui permettent de guider la marchandise en lui faisant parcourir un long trajet dans le bain. Le chauffage est assuré par des serpentins dans lesquels passe la vapeur. La vitesse de circulation du tissu, la température et la concentration du liquide tinctorial sont réglées de telle sorte que l'on obtienne, à la sortie, la nuance désirée.

Le bain est alimenté par une solution de colorants ou de drogues qui doit compenser exactement les quantités emmenées par le tissu. A la suite de cette première barque se trouve toujours l'appareillage permettant l'achèvement des opérations de teinture : cuves de rinçage, de savonnage, d'avivage, etc. Par exemple, s'il s'agit de directs diazotables, le tissu passe dans une série de cuves analogues à la première où il est successivement diazoté, copulé, rincé. Pour les Colorants pour cuve, une certaine course à l'air libre est nécessaire pour assurer l'oxydation avant de passer dans la cuve de rinçage. L'avivage en bain acide, contenant au besoin des colorants basiques,

se fait également dans un bac spécial placé à la suite des premiers. En sortant des différentes barques constituant un appareil de teinture à la continue, les tissus passent entre des cylindres presseurs qui expriment l'excédent de liquide qu'ils renferment. Leur action est parfois com-

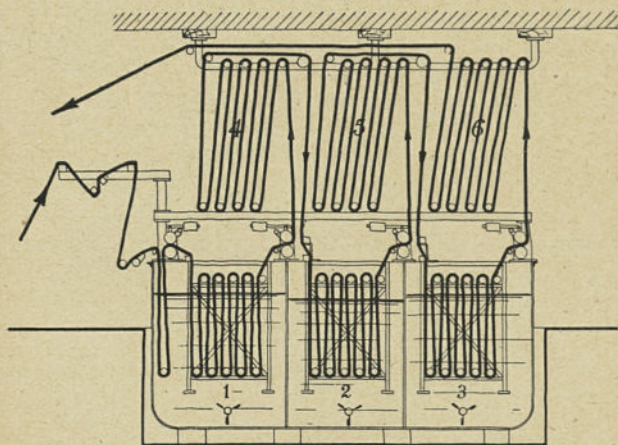


FIG. 13. — MACHINE A TEINDRE AU LARGE EN INDIGO, à 3 compartiments.

1, 2, 3. Cuves à roulettes. — 4, 5, 6. Parcours à l'air pour oxydation.

plétée par une suceuse, constituée par un tube cylindrique horizontal fendu suivant une génératrice, sur lequel s'applique le tissu circulant au large. On fait le vide d'une façon continue dans le tube et l'air aspiré à travers le tissu entraîne une grande partie du liquide dont ce dernier est chargé. La production des machines à teindre à la continue peut être considérable ; elle arrive à dépasser mille mètres à l'heure.

Teinture des tissus en étoile. — Pour la teinture de petites quantités de tissus en Colorants pour cuve, ou bien pour celle de tissus légers ne supportant ni le traitement en boyaux, ni celui en jigger, on utilise parfois la teinture en étoile. Ce nom vient de la forme du support nécessaire pour cette manutention. Il est constitué par un axe portant perpendiculairement à ses extrémités des barreaux disposés comme les rayons d'une roue. Le tissu est enroulé en spirales non jointives autour de l'axe central, les lisières étant accrochées à des pointes recourbées fixées aux barreaux. On peut ainsi le remuer dans le bain sans qu'il ait à craindre de frictions ou de tensions nuisibles.

QUATRIÈME PARTIE

IMPRESSION

CHAPITRE XII

GÉNÉRALITÉS SUR LA TECHNIQUE DE L'IMPRESSION

Les découvertes archéologiques ont montré que depuis la plus haute antiquité, les hommes savaient produire sur les étoffes des dessins multicolores, obtenus soit par des effets de tissage, soit par peinture. Ces deux méthodes de décoration ont persisté à travers les âges, et la peinture des tissus a évolué pour devenir ce que nous appelons l'impression, qui n'est en somme qu'un procédé d'enluminage perfectionné et industrialisé.

On peut considérer que l'impression est une teinture localisée et cette remarque permet d'expliquer le fait que les procédés de teinture et d'impression ont évolué simultanément, en s'apportant souvent une aide mutuelle.

Il est peu d'industries qui soient aussi difficiles que l'impression des tissus. Elle nécessite la connaissance approfondie des textiles sur lesquels elle s'applique, et des produits chimiques et des colorants qu'elle emploie. Le nombre toujours croissant de ces derniers et les propriétés nouvelles qu'ils apportent donnent des possibilités quasi illimitées pour l'obtention de nouveautés, mais exigent des techniciens des mises au point souvent

pénibles et coûteuses. En examinant les superbes productions qui sortent des usines, on peut se demander si, plus encore que le travail de celui qui a composé le dessin et inventé le coloris, il ne faut pas admirer celui du chimiste, qui a su transposer en une œuvre d'art les connaissances innombrables que nécessite la possession entière de son métier.

Il ne peut être question, dans ce volume, d'étudier en détail les nombreux procédés d'impression, et surtout de fournir un grand nombre de recettes précises. On donnera simplement une classification des principales méthodes utilisées, ainsi que quelques exemples caractéristiques se rapportant aux diverses classes de colorants.

PRINCIPES DE L'IMPRESSION

Étant donné un tissu, il s'agit de le recouvrir d'un dessin composé d'une ou plusieurs couleurs. Le procédé le plus simple consiste à appliquer sur ce tissu, à la main ou par des moyens mécaniques, une pâte de colorant convenablement épaissie, puis à fixer la matière colorante. Ce procédé est dit *Impression directe*. Il s'apparente directement à la teinture.

Au lieu d'appliquer une pâte colorante, on peut imprimer sur un tissu déjà teint une pâte rongeante, c'est-à-dire susceptible de détruire la couleur du fond. Ce procédé est celui de l'*enlevage* ou du *rongeage*. Si la pâte rongeante ne contient pas de colorant, elle laisse le tissu incolore là où elle a été appliquée et donne un *enlevage* ou un *rongeage blanc*. Au contraire, si cette pâte contient un colorant résistant à l'élément de rongeage, mais susceptible de se fixer sur le tissu, elle conduit à un *enlevage* ou *rongeage coloré*.

A l'impression directe se rattache l'impression de *réserves*, qui consiste à appliquer localement sur le tissu

des produits qui détruisent l'affinité des colorants pour les fibres. En teignant ce tissu, la teinture ne se fait qu'aux endroits non recouverts par la réserve. De même à l'impression de rongeurs se rattachent les rongeurs sur mordants ; on imprime sur des tissus mordancés des composés qui détruisent ce mordant ; par teinture ultérieure, le colorant ne se fixe pas aux endroits qui ne sont plus mordancés.

PRINCIPAUX PRODUITS UTILISÉS EN IMPRESSION

Avant de commencer l'étude des procédés décrits ci-dessus, il convient de dire quelques mots de la technique employée dans l'industrie de l'impression.

Les épaississants. — Il ne peut être question d'appliquer sur un tissu une simple solution de colorant, aqueuse ou autre. Le liquide gagnerait de proche en proche par capillarité et il serait impossible d'obtenir des dessins ayant des contours définis. On est donc amené à incorporer la matière colorante à un épaississant, qui donne la consistance et l'adhérence voulues pour que la couleur reste exactement sur le tissu à la place où on l'a déposée. Dans la plupart des cas, les épaississants sont éliminés par lavage et savonnage lorsque la matière colorante a été fixée ou combinée aux tissus par un des procédés décrits ci-après.

Les principaux épaississants employés en impression sont les suivants : La gomme arabique ou gomme Sénégal constituée par les exsudations de certains acacias du Sénégal, d'Égypte et d'Arabie. Elle est soluble dans l'eau à froid, et on l'emploie le plus souvent en dissolution 1/1, c'est-à-dire faite d'une partie de gomme pour une partie d'eau.

La gomme adragante, produite par une astragale d'Asie

Mineure, est une masse blanche susceptible de gonfler lentement dans l'eau chaude ou sous pression en fournissant un mucilage très épais. Il suffit de 50 à 60 g par litre pour obtenir un épaississant utilisable en impression.

La graine du caroubier donne, par cuisson, un mucilage épais et économique.

L'amidon et la fécule, délayés avec de l'eau et soumis à une cuisson, donnent un empois dont la consistance est d'autant moins grande que la cuisson a été plus longue. On l'utilise soit seul, soit en mélange avec le mucilage d'adragante.

L'amidon grillé, la fécule de manioc grillée, ou british gum, sont également très utilisés en impression.

Quant à l'albumine et à la caséine, elles jouent à la fois le rôle d'épaississants et de fixateurs pour les colorants pigmentaires, les poudres métalliques, etc. Elles sont en effet insolubilisées par la vapeur d'eau et ne peuvent plus être éliminées du tissu par lavage ou par savonnage.

Rongeants. — Les rongeurs utilisés en impression pour la destruction des colorants sont, comme pour le blanchiment, des produits oxydants ou des produits réducteurs.

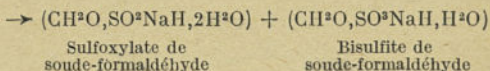
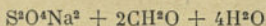
Rongeants oxydants. — Comme rongeurs oxydants, on peut citer : le chlorate de sodium et le chlorate d'aluminium, qui sont parfois employés pour enlevages de colorants basiques, de colorants acides chromatables, de Galléine et de Céruléine, de colorants au soufre et d'Indigo. En raison de leur minime importance pratique, il n'en sera pas davantage question dans ce volume.

Les nitrates interviennent parfois dans les rongeurs d'Indigo. Enfin on utilise, uniquement pour le rongeur en jaune de tapis pour jeux, un mélange d'acide nitrique 30° Bé et de british gum. Certains colorants, soumis vers 100° à l'action de cette mixture, donnent des produits de

décomposition jaunes vifs, appréciés dans ce genre d'article.

Rongeants réducteurs. — Les rongeurs réducteurs sont de beaucoup les plus importants.

Pendant longtemps, on n'a pu utiliser pour les rongeurs l'hydrosulfite de soude en raison de son extrême oxydabilité par l'air. En 1904, des chimistes d'impression français travaillant en Russie, MM. Baumann, Frossard et G. Thesmar mirent au point l'emploi d'un dérivé de l'hydrosulfite, le sulfoxylate-formaldéhyde $\text{CH}^2\text{O}, \text{SO}^2\text{NaH}, 2\text{H}^2\text{O}$, stable à la température ordinaire, mais possédant des propriétés réductrices puissantes à la température du vaporisation. Le sulfoxylate se préparait tout d'abord en traitant l'hydrosulfite par une solution à 40 % d'aldéhyde formique.



Le bisulfite de soude-formaldéhyde qui se forme en même temps que le sulfoxylate n'a pas de pouvoir rongeur. On obtient un meilleur rendement en réduisant le bisulfite de soude par le zinc en poudre en présence de formol.

Le sulfoxylate de soude-formaldéhyde se trouve dans le commerce sous les noms de Rongeol NC, Rongalite C, Hyraldite C, etc. Ces produits sont parfois mélangés à de l'oxyde de zinc et portent alors la marque CW. Le sulfoxylate de zinc-formaldéhyde (Décroline, Hyraldite Z) est également utilisé dans certains cas. La découverte de ces produits a eu une influence considérable sur l'industrie de l'impression, où ils jouent encore à l'heure actuelle un rôle de tout premier plan.

Le chlorure stanneux $\text{SnCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, connu en teinture

et impression sous le nom de sel d'étain, possède des propriétés réductrices qui le font employer parfois comme agent rongeur. Il donne toujours des fonds quelque peu jaunâtres, ce qui restreint son emploi à l'obtention d'enlèves colorés, principalement sur laine.

Les couleurs. — Les *couleurs*, en impression, sont constituées par le mélange des matières colorantes dissoutes, des drogues nécessaires à leur fixation, des rongeurs et des épaississants. De leur bonne préparation dépend la réussite de l'application. Elles doivent être filantes, d'une consistance en rapport avec la nature du dessin à imprimer ; elles ne doivent contenir aucun corps dur susceptible de détériorer les racles et les rouleaux. Leur fabrication demande un tour de main spécial, et exige la connaissance d'une technique qu'il serait trop long de décrire ici.

MATÉRIEL UTILISÉ EN IMPRESSION

Bien que l'impression des tissus se fasse le plus souvent aujourd'hui au moyen de machines perfectionnées, les vieux procédés sont encore en usage pour certains articles.

Impression à la main. — La peinture à la main constitue la méthode la plus simple ; employée dans l'antiquité, et de nos jours encore par certains artistes, c'est par ce procédé qu'étaient faites au XVIII^e siècle les toiles de Jouy.

L'impression au pochoir consiste à appliquer la couleur à travers un cache de métal ou de carton posé sur le tissu. L'apport se fait soit au moyen d'une brosse douce, soit au moyen d'un pistolet aérographe fonctionnant à l'air comprimé et qui projette la couleur en très fines

gouttelettes aux endroits découverts par le cache. Une variante du procédé est l'impression dite à la *Lyonnaise* dans laquelle on applique sur le tissu une toile à bluter tendue sur un cadre. Certaines portions de la toile sont enduites d'un vernis spécial, et la couleur n'imprègne le tissu que sous les portions non vernies.

Dans l'impression à la main, on utilise des *planches* en poirier, portant gravé en relief le dessin que l'on veut reproduire. Les parties saillantes sont recouvertes de tontisse ou de feutre qui assurent une répartition régulière de la couleur. Celle-ci est étendue en couche mince dans un cadre en bois à fond élastique, la planche vient s'en imprégner et la transporte ensuite sur le tissu. L'impression à la planche se fait le plus souvent à la main, ou bien avec certaines machines comme la perrotine.

Impression mécanique. — L'impression au rouleau constitue le procédé véritablement industriel. Elle utilise des machines à imprimer très perfectionnées. Une machine à imprimer est constituée, en principe, par un cylindre métallique à axe horizontal dit cylindre presseur, et de cylindres plus petits, dits rouleaux d'impression. Ce sont des cylindres en cuivre ou en laiton, parfois chromés, gravés en creux suivant le dessin à reproduire. Les parties creuses sont remplies de la couleur d'impression par l'intermédiaire d'un rouleau fournisseur, et une racle convenablement disposée élimine toute la couleur adhérent au rouleau d'impression, exception faite de celle qui se trouve dans les parties en creux. Lorsque la portion du rouleau ainsi nettoyée arrive en contact avec le tissu, celui-ci absorbe la couleur au droit des gravures.

Le tissu à imprimer passe entre les rouleaux et le cylindre presseur, dont il est isolé par un drap épais et par un tissu de coton, dit *dcublier*, qui sont entraînés en même temps que lui.

Les machines à imprimer modernes comportent jusqu'à 16 rouleaux, permettant d'appliquer en un seul passage 16 couleurs ou rongeurs différents. Ces machines sont mues, le plus souvent, par des moteurs électriques

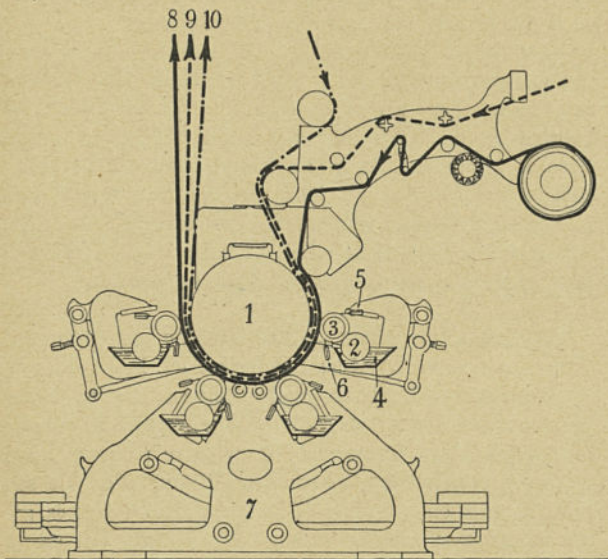


FIG. 14. — MACHINE A IMPRIMER 4 COULEURS.

1. Cylindre presseur. — 2. Rouleau fournisseur. — 3. Rouleau d'impression. — 4. Châssis. — 5. Racle. — 6. Contre-racle. — 7. Bâti. — 8. Tissu imprimé. — 9. Doublier. — 10. Drap sans fin.

indépendants qui commandent les rouleaux d'impression ; ceux-ci entraînent par contact le cylindre presseur. Elles sont munies de dispositifs permettant de régler les positions relatives des rouleaux pour que les différentes parties du dessin soient correctement disposées les unes par rapport aux autres.

La gravure des rouleaux se fait mécaniquement au moyen de molettes en acier. La profondeur de cette gravure, l'écartement des hachures qui en garnissent le fond dépendent de la nature du dessin et de la quantité de couleur qui doit être amenée sur le tissu. En particulier, les parties creuses doivent être plus marquées pour l'impression des tissus épais, devant être complètement traversés, que pour celle des tissus légers.

Séchage. — La suite normale des opérations d'impression comprend en général, après l'application de la couleur, un séchage plus ou moins complet. Il s'obtient en faisant passer le tissu à proximité de plateaux chauffés à la vapeur, ou par simple étendage à l'air.

Vaporisage. — C'est au cours du vaporisage que se produisent les réactions chimiques de l'impression : développement de la matière colorante, fixation, rongage, etc. Il consiste à faire agir sur le tissu imprimé de la vapeur d'eau saturée. On emploie pour cela divers moyens. Si on ne travaille pas à la continue, on peut placer les pièces dans une cuve en bois ou en fonte fermée par un couvercle, et munie d'un dispositif approprié qui permet d'injecter de la vapeur sans projection de gouttelettes d'eau condensée qui provoqueraient des taches. En général, dans ces genres de vaporisages, les tissus imprimés sont épinglés par une de leurs lisières au doublier ; l'ensemble des deux tissus est accroché en spirale à des cadres en forme d'étoile, dont les dimensions sont adaptées à celles des cuves de vaporisage. La présence des doubliers évite les rapplicages de couleur d'une spire à l'autre.

Quand on travaille à la continue, on utilise des vaporisages genre Mather-Platt, constitués en principe par une chambre métallique munie d'un ensemble de rouleaux

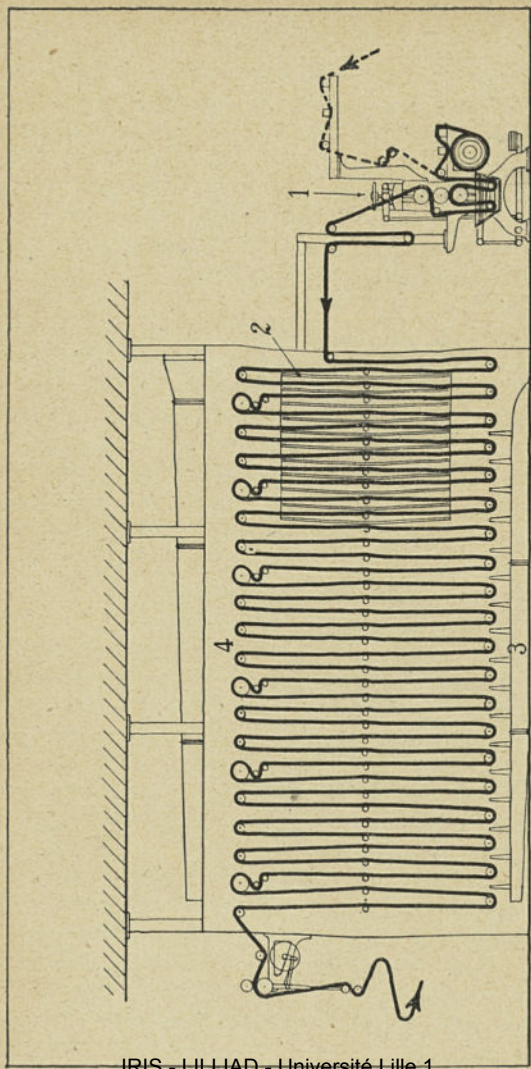


FIG. 15. — MACHINE A NOIR PRUD'HOMME.

1. Foulard pour l'imprégnation. — Mather-Platt : 2. Plaques chauffantes. — 3. Adduction de vapeur. — 4. Chambre de vaporisation.

permettant de faire circuler le tissu à l'intérieur de l'enceinte, dans laquelle on fait arriver de la vapeur saturée. La vitesse de passage de la marchandise dans le Mather-Platt est réglée selon la durée qu'il faut donner au vaporisage. Il existe d'ailleurs de petits appareils pour des passages de quelques minutes, et de grands appareils pour des traitements d'une heure ou plus.

La figure 15 représente une machine à Noir Prud'homme constituée par un foulard d'imprégnation associé à un vaporisage genre Mather-Platt.

Lavage. — Après avoir été vaporisés, les tissus sont lavés à l'eau ou au savon. Pour cela, ils passent dans des appareils analogues à ceux qui servent au rinçage dans l'industrie du blanchiment. Les résultats sont plus réguliers quand on traite les pièces au large pendant toutes ces opérations. Le lavage a pour résultat d'éliminer du tissu les épaisissants, les portions de colorant non combiné, les drogues et les produits de décomposition des colorants dans le cas des rongages. De ce travail dépendent en grande partie la bonne présentation et la conservation des tissus imprimés.

CHAPITRE XIII

IMPRESSION SUR FIBRES ANIMALES

IMPRESSION SUR LAINE

Préparation des tissus. — L'expérience a montré que, pour obtenir sur laine des impressions vives et nourries, des enlevages nets et bien décolorés, il était indispensable de lui faire subir au préalable l'action du chlore. On a vu page 11, que le chlore avait sur les fibres animales une action particulièrement nocive ; aussi le chlorage doit-il être effectué avec des grandes précautions en vérifiant fréquemment que la concentration en chlore actif des bains de traitement n'atteint pas une valeur dangereuse. En général, pour des marchandises légères comme la mousseline de laine, on n'utilise pas plus de 20 g de chlore par kilogramme de tissu. Cette quantité peut être augmentée, voire doublée pour les articles plus lourds, ou destinés à recevoir des impressions très chargées. En utilisant davantage de chlore, la fibre est attaquée plus ou moins profondément, son toucher devient rêche et les blancs ont tendance à jaunir au cours du vaporisage.

Le chlorage de la laine se fait en milieu acide. On peut faire circuler le tissu dans un bain d'hypochlorite de soude acidifié par de l'acide sulfurique dilué, donc contenant du chlore en dissolution ; ou bien on peut imprégner le tissu d'acide, puis le faire passer dans le bain d'hypochlo-

rite. Ce dernier procédé donne des résultats plus réguliers et, dans le travail à la continue, permet une meilleure surveillance des bains. Le tissu passe au large dans une cuve à roulettes renfermant de l'acide sulfurique à 4° B^e. Il est convenablement exprimé, puis il passe dans une cuve analogue à la première contenant de l'eau de Javel diluée, enfin dans une rinceuse. La cuve de chlorage doit être close et munie d'un dispositif de ventilation destiné à évacuer le chlore gazeux. La durée du passage dans le bain d'hypochlorite ne doit pas dépasser 20 secondes.

Le chlorage de la laine peut se faire avec plus de sécurité, mais avec un prix de revient supérieur, en employant la chloramine en bain chlorhydrique. Ce traitement convient surtout pour les tissus teints, avant de procéder à un rongage, car il attaque moins le fond que ne le fait le bain d'hypochlorite.

La vivacité d'un grand nombre de colorants employés en impression est augmentée quand on fait suivre le chlorage d'un traitement au stannate d'étain. La laine se mordance en oxyde d'étain qui forme ensuite avec le colorant une laque particulièrement brillante. Après chlorage ou stannage, la laine est rincée, puis séchée. Si elle est destinée à recevoir un fond par teinture, elle peut être teinte sans être séchée. Pour certains articles, on fait suivre la teinture d'un nouveau chlorage très léger avant de la ronger.

✕ **Impression directe sur laine.** — Les colorants qui interviennent sont les Colorants acides, directs, les Colorants pour mordants, les basiques, les Colorants pour cuve et les Indigosols.

Colorants acides et directs. — Ces produits teignent la laine en bain chaud et acide. La couleur d'impression contiendra donc, à côté du colorant et pour assurer sa fixation, un acide comme l'acide acétique, oxalique, tar-

trique ; ou un sel susceptible de se décomposer à chaud en libérant une base volatile et un acide, comme l'oxalate d'ammoniaque. Les acides minéraux sont à rejeter car ils attaquent trop rapidement les racles et les doubliers. La couleur renfermera également des produits hygroscopiques comme la glycérine, qui retiennent l'humidité et régularisent l'action du vaporisage. Les colorants utilisés doivent être assez solubles pour que la couleur ne présente aucun grain susceptible de nuire au bon unisson des impressions.

Exemple de couleur d'impression directe sur laine :

Dissoudre	25 g d'Orangé 2	dans
	600 g d'eau.	Ajouter
	325 g de british gum sec,	empâter et faire bouillir,
		puis ajouter
	15 g d'acide oxalique	
	15 g d'acide tartrique	
	20 g de glycérine.	
	<hr/>	
	1 000 g	

Imprimer, sécher modérément, puis humidifier entre des doubliers légèrement mouillés. Vaporiser pendant une heure ou deux, en cuve, à 100°, avec de la vapeur saturée. Rincer abondamment et, si nécessaire, savonner à tiède pour débarrasser complètement les blancs de la couleur non fixée qui a pu couler et les souiller un peu.

Colorants pour mordants. — On introduit dans la couleur, en plus des éléments nécessaires à l'impression des colorants acides ordinaires, de l'acétate ou du chlorure de chrome ou du sulfate d'alumine, qui permettront, au cours du vaporisage, la formation du complexe laine-métal-colorant. L'impression en colorants pour mordants exige un vaporisage plus long que pour les colorants acides. Elle conduit à des nuances solides au lavage, mais souvent assez ternes.

L'impression *Vigoureux* (du nom de l'inventeur de ce procédé) se fait sur laine peignée, dégraissée mais non chlorée. Des rouleaux gravés en relief déposent sur les rubans de peignés des bandes plus ou moins larges de couleur assez fluide, contenant le colorant pour mordant, du fluorure de chrome et de l'acide oxalique. Après impression, les rubans sont mis en bobines, humidifiés et vaporisés pendant plusieurs heures à la pression ordinaire ou sous une très légère pression. Après fixation et nettoyage dans une liseuse, le ruban de peigné présente des parties alternativement blanches et colorées. Au cours des opérations ultérieures de filature, par suite du glissement des fibres les unes par rapport aux autres, les parties non teintées se mêlent intimement aux parties colorées et on obtient un effet de chinage, ou *Marengo*, rappelant l'aspect que possède un tissu fait d'un mélange de fibres entièrement teintées et de fibres complètement blanches.

Exemple de couleur pour impression Vigoureux :

Dissoudre	60 g	de Bleu au chrome N dans
	450 g	d'eau. Ajouter
	275 g	British gum sec. Faire bouillir. Ajouter à
		froid une solution de
	40 g	fluorure de chrome et
	20 g	d'acide oxalique dans
	155 g	d'eau.
	<hr/>	
	1 000 g	

Colorants basiques. — Ils donnent des impressions vives, mais peu solides à la lumière. Comme ils possèdent une affinité naturelle pour la laine, point n'est besoin d'ajouter à la couleur d'éléments de fixation particuliers. Elle sera donc constituée par un épaisissant comme le british gum, par un acide organique qui favorise la dissolution du colorant, et, éventuellement, par une dissolution de tanin dans l'acide acétique. En milieu forte-

ment acide, le complexe insoluble tanin-colorant ne se forme pas. Par contre, lorsque l'acidité a été suffisamment éliminée par le vaporisage, le laquage se produit. Les couleurs contenant du tanin conduisent à des impressions un peu plus solides que les couleurs sans tanin.

Exemple de couleur pour impression en basique :

Dissoudre	20 g	de Bleu Victoria B extra concentré dans
	100 g	d'acide acétique 6° B ^é et
	190 g	d'eau. Ajouter
	10 g	d'acide tartrique, puis empâter avec un mélange de
	300 g	de british gum dans
	300 g	d'eau, et ajouter à froid
	40 g	de tanin dissous dans
	40 g	d'eau.
	<hr/>	
	1 000	g

Vaporiser 20 à 30 minutes sans pression.

Colorants pour cuve. — Les colorants pour cuve n'ont pas une grande importance pour l'impression de la laine, car ils nécessitent l'emploi de couleurs alcalines qui attaquent un peu cette matière. De plus, ils ne sont pas très solides au frottement. Éventuellement, on utilise les formules convenant pour le coton, mais en réduisant au minimum la quantité de soude nécessaire à la réduction (voir page 196).

Indigosols. — Les Indigosols (voir *Les Colorants artificiels*, page 190) peuvent s'imprimer en milieu neutre ou faiblement acide. Ils permettent donc d'appliquer des colorants pour cuve sur laine sans endommager celle-ci. Le procédé d'oxydation couramment employé est celui qui met en œuvre un mélange de chlorate de soude, de vanadate et de sulfocyanure d'ammonium. Il nécessite l'emploi d'une laine fortement chlorée.

A titre d'exemple d'impression en Indigol, on peut

citer la recette suivante, donnée par la maison Durand et Huguenin.

50 g	Indigosol O4B
50 g	Glycérine,
40 g	Glyézine (thiodiglycol),
175 g	Eau chaude,
590 g	Epaississant amidon-adragante,
50 g	Chlorate de soude 1/3,
30 g	Sulfocyanure d'Am. 1/1,
10 g	Vanadate d'Am. 1 %,
5 g	Ammoniaque 25 %.
<hr/>	
1 000 g	

On imprime, place entre doubliers humides et vaporise une heure en cuve, sans dépasser 102°. Puis on rince et savonne à tiède.

Impression de rongeurs sur laine. — Les colorants convenant pour l'article rongé doivent donner, avec les réducteurs ou les oxydants, des produits de décomposition facilement éliminables du tissu par rinçage ou savonnage.

Les amines, les diamines, les aminophénols qui résultent de la scission des colorants azoïques (Voir *Les Colorants artificiels*, p. 70) sont susceptibles de se réoxyder à la longue en colorant les fibres en nuances brunâtres ou grisâtres ; d'où nécessité de les éliminer complètement.

Enlevages sur colorants acides ou directs. — 1° *Emploi de dérivés de l'hydrosulfite.* — Le tissu de laine, teint après chlorage, et parfois rechloré légèrement après teinture, est imprimé au moyen d'une couleur réductrice, contenant également de l'oxyde de zinc, qui se fixe en partie sur la fibre et contribue à lui donner une apparence plus blanche. L'addition d'albumine aux pâtes pour enlevages favorise d'ailleurs la fixation du pigment sur la fibre. On trouve dans le commerce des marques de sulfoxylate contenant

une proportion convenable d'oxyde de zinc et convenant bien pour cet usage ; par exemple le Rongeol NCW, etc.

Exemple de rongéage blanc au Rongeol NCW.

Sur tissu chloré teint en Rouge azonaphtol J, appliquer une couleur contenant :

- 200 g Rongeol NCW,
- 730 g Epaississant amidon-adrágante,
- 70 g Solution d'albumine 1/1.

Sécher à une température de 50° au maximum pour ne pas décomposer le sulfoxylate, puis laisser le tissu reprendre son humidité naturelle et vaporiser en vapeur saturée à 100° pendant 5 à 6 minutes. Rincer.

Exemple de rongéage coloré.

Sur tissu teint en Tartrazine, appliquer une couleur contenant :

- 25 g Rhodamine B extra,
- 60 g Glycérine,
- 100 g Eau,
- 415 g Epaississant neutre amidon-adrágante,
- 50 g Kaolin empâté dans
- 50 g Eau
- 200 g Rongeol NC,
- 100 g Eau.

Imprimer, vaporiser une heure en vapeur saturée à 100°. Rincer. Il faut vaporiser pendant plus longtemps que dans le cas des enlevages blancs pour donner aux colorants contenus dans la couleur le temps de se fixer.

Les fabricants de matières colorantes ont édité des documents dans lesquels sont indiqués les colorants pour laine rongéables au sulfoxylate. Il en existe un très grand nombre. Les colorants utilisés pour colorer les enlevages sont la plupart du temps des basiques, comme la Thio-

flavine, les Rhodamines, les Bleus thionines, etc. Certains colorants acides comme le Jaune de quinoléine, les Éosines, les Rosindulines peuvent également servir pour la coloration des rongeages sur laine.

2° *Emploi du sel d'étain.* — La gamme des colorants acides ou directs pour laine, rongeables au sel d'étain, est plus restreinte que celle des colorants rongeables au sulfoxylate, en particulier dans les bleus et les verts. Par contre, un grand nombre de colorants basiques, et des colorants acides comme le Jaune de quinoléine, les Bleus, les Violettes et les Verts du triphénylméthane, les Éosines, la Sulforhodamine, les Nigrosines conviennent pour la coloration des rongeants. Le procédé au sel d'étain n'est plus guère utilisé que dans les usines de petite importance (impressions à la planche) où l'on ne dispose pas d'un vaporisateur bien installé. A titre d'exemple, on peut citer la recette suivante, qui donne un enlevage bleu sur fond rouge.

Teindre le tissu avec 2 % de Rouge acétophénylène S.
Imprimer la couleur suivante :

- 20 g Bleu méthylène nouveau,
- 140 g Eau,
- 50 g Acide acétique 6° B⁶,
- 500 g Gomme Sénégal 1/1,
- 200 g Sel d'étain,
- 20 g Acide tartrique,
- 70 g Acétate de soude.

Sécher, vaporiser pendant 30 à 60 minutes en vapeur saturée, passer dans un bain acidulé par de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le sel d'étain et rincer à fond.

Il est nécessaire de préparer la pâte d'impression avec une quantité suffisante d'acide car la laine est attaquée à chaud par le sel d'étain en milieu neutre.

Les autres procédés de rongages réducteurs, comme celui qui met en œuvre le mélange instable de poudre de zinc et de bisulfite, ont perdu toute leur importance.

IMPRESSION SUR SOIE

On a vu, dans les chapitres relatifs à la teinture, que les affinités de la laine et de la soie pour les colorants étaient très voisines. Les procédés d'impression sur soie se rapprochent donc beaucoup de ceux qui ont été décrits pour la laine, qu'il s'agisse de marchandise chargée ou non à l'étain. Une différence essentielle existe cependant entre les traitements de ces 2 fibres ; la soie ne subit jamais de chlorage préalable à l'impression. Dans certains cas on fait passer les tissus dans un bain d'acétate d'alumine à 2° B^e et on sèche. Cette opération a pour résultat d'empêcher le coulage des couleurs. L'impression à la main, et particulièrement l'impression à la Lyonnaise, est encore très souvent utilisée pour les articles de soie, qui ne se traitent pas en grande série comme la laine ou le coton.

Impression directe. — Pour éviter les salissures et les coulages sur les blancs pendant le lavage qui suit le vaporisage, on utilise surtout les colorants qui résistent bien au savonnage et à l'eau. Les colorants foulon sont particulièrement appréciés pour ce genre de fabrication, ainsi qu'un certain nombre de colorants directs. Les couleurs d'impression sont composées, à peu de chose près, comme pour la laine, avec addition d'un acide organique pour les colorants acides ; pour les directs, on peut parfois remplacer l'acide par du phosphate de soude. On vaporise environ une heure sans pression, en Mather-Platt ou plus souvent en cuve, et on rince à fond.

Dans le cas des colorants basiques, on ajoute à la couleur une solution de tanin dans l'acide acétique, et, après

vaporisage, on traite le tissu dans un bain froid contenant du tartrate double d'antimoine et de soude (émétique) qui fixe la laque basique et la rend plus solide au lavage et à la lumière.

Les colorants pour mordants s'appliquent sur soie comme sur laine ; mais l'emploi de ces produits fait perdre à la fibre un peu de son brillant. Les colorants chromifères (Néolanes, Palatin solides, Inochromes) entrent également en ligne de compte pour l'impression sur soie. Ils donnent des applications très solides à l'eau et au lavage.

Les Colorants pour cuve, qui sont sans grand emploi sur laine, sont plus facilement employables sur soie, car cette matière est plus résistante aux alcalis. Ils conduisent à des impressions solides à l'eau, au lavage, à la lumière. On peut donner comme exemple, la préparation suivante :

150 g	Violet Indanthrène pour impression RF,
50 g	Glycérine,
200 g	Eau,
30 g	Benzylsulfanilate de soude,
350 g	British gum,
100 g	Carbonate de potasse,
20 g	Hydrosulfite de soude concentré,
100 g	Rongeol C.
<hr/>	
1 000 g	

Vaporiser 5 minutes en vapeur saturée dans un autoclave privé d'air.

Les Indigosols sont également employés pour l'impression de la soie.

Impression de réserves. — Sans intérêt pour la laine, ce procédé est encore employé pour la soie, en particulier pour l'article IRIS et LILLADP Université Lille 1. — consiste à appli-

quer localement sur le tissu une composition cireuse chaude. Après refroidissement, le tissu est teint, le plus souvent en colorants basiques ; la réserve est éliminée par dissolution dans la benzine, puis les colorants sont fixés éventuellement en tanin-émétique.

Impression de rongeurs sur soie. — Il y a peu de choses à ajouter à ce qui a été dit à propos de la laine. Les produits genre Rongeol NC jouent le rôle le plus important comme rongeurs réducteurs. Les colorants de fond sont naturellement choisis parmi ceux qui donnent des produits de scission incolores et facilement éliminables. Les colorants directs diazotables, qui ne conviennent pas pour la laine, sont au contraire fréquemment utilisés comme fond rongeur pour les articles de soie. Il est à signaler que l'obtention de blancs purs est plus aisée sur la soie non chargée que sur la soie chargée.

Le sel d'étain est encore parfois employé, surtout dans l'impression à la planche, pour l'obtention d'enlèves colorés sur soie non chargée. Les colorants basiques incorporés dans la couleur se fixent mieux en présence de sel d'étain qu'en présence d'hydrosulfite et donnent des impressions plus solides au frottement.

CHAPITRE XIV

IMPRESSION SUR FIBRES VÉGÉTALES

Le coton, le lin, les rayonnées de cellulose régénérée comme la viscose possèdent des affinités tinctoriales voisines ; les procédés d'impression sur coton s'appliqueront donc en général, à quelques variantes près, aux autres fibres cellulosiques. C'est pourquoi il ne sera question que du coton dans l'étude générale qui va suivre.

Préparation des tissus. — Les tissus de coton sont rarement imprimés à l'état éçu. Pour certaines marchandises très ordinaires, on se contente de traiter les pièces en acide ou en diastafor pour les déparementer, et on imprime sans débouillissage préalable ; parfois même, on se dispense de laver les pièces après vaporisage. Mais le plus souvent, les tissus sont blanchis, comme indiqué page 41 ; ils subissent en outre, avant le blanchiment, un grillage superficiel destiné à les débarrasser des duvets qui nuisent à la bonne exécution du travail.

On préfère, en général, imprimer sur mercerisé, car on obtient ainsi un meilleur rendement ; pour certains articles qui ne doivent pas subir ce traitement, on améliore l'affinité du tissu en le passant dans un bain de soude caustique à 12-15° Bé, qui ne provoque pas d'action

rétrécissante sensible, mais qui exerce une influence favorable sur le rendement des colorants.

Les colorants de toutes classes interviennent dans l'impression du coton ; on examinera successivement, dans les paragraphes suivants, le parti que l'on peut tirer des produits de ces divers groupes.

Colorants basiques. — En raison de leurs médiocres solidités générales, et malgré leur vivacité, ces colorants ont perdu beaucoup de leur importance au profit des Colorants pour cuve, des azoïques du Naphtol AS et des Indigosols.

Il y a peu de temps encore, les basiques étaient très employés pour la coloration des enlevages sur Noir d'aniline, sur Colorants pour cuve, sur Rouge de paranitraniline. Il était paradoxal d'avoir sur le même tissu des fonds très résistants et des enlevages fugaces.

Impression directe en colorants basiques. — La couleur contient le colorant, un solvant comme la triacétine, du tanin et un acide organique dont la présence empêche la formation de la laque tannique de colorant basique avant le vaporisage. Par exemple on préparera :

20 g	Bleu thionine G,
30 g	Acide acétique cristallisable,
200 g	Eau,
15 g	Acétine,
600 g	Epaississant amidon-adragante,
30 g	Glycérine,
5 g	Acide tartrique,
100 g	Tanin-acétique 1/1.
<hr/>	
1 000 g	

On vaporise une heure sans pression ; la laque tannique se forme grâce à l'élimination des acides volatils. On passe ensuite rapidement en bain chaud d'émétique à 10 g par litre, où la laque s'insolubilise et on rince. Il arrive qu'au

cours des opérations de fixage et de rinçage les colorants coulent un peu dans les blancs ; on corrige ce défaut par un très léger chlorage des pièces.

Impression de réserves. Articles tanin rongé. — Sur un tissu préparé en tanin-émétique comme indiqué page 89, on imprime une couleur fortement alcaline, contenant de la soude caustique et du bisulfite de soude. On vaporise, puis on rince en acide léger pour éliminer la soude, et enfin on teint en colorants basiques. Ceux-ci ne montent pas là où le mordant de tanin-émétique a été détruit par la soude. On obtient ainsi un article avec fond coloré et réserves blanches. Si, dans le rongé, on a introduit un colorant pour cuve réduit, on obtient des réserves colorées.

Enlevages sur colorants basiques. — Les articles rongés sur fond de colorants basiques peuvent être obtenus soit avec des réducteurs pour des produits comme la Chrysoïdine, le Brun de phénylène S, etc., ou avec des oxydants (chlorate de soude) avec des produits comme l'Auramine, l'Orangé d'acridine, le Violet de méthyle, le Vert malachite, etc. L'importance de ce genre de fabrication va chaque jour en diminuant.

La Chrysoïdine et un certain nombre de colorants basiques azoïques de constitutions voisines sont susceptibles de copuler avec les diazoïques de bases, comme la p-nitraniline. Le tissu, foulardé en bain de Chrysoïdine, est séché puis passé dans le bain de diazo-paranitraniline où se développe une nuance brune intense, dite bistre de Chrysoïdine. Cette application est solide au lavage et au chlore. Quand elle est débarrassée par savonnage des produits non combinés, elle est bien rongéable à l'hydro-sulfite.

Colorants directs. — L'impression directe avec ces produits se fait en présence de phosphate de soude et de sul-

foricinate, comme agent de pénétration. Elle n'est utilisée que pour les articles très bon marché pour lesquels aucune vivacité ou solidité particulière n'est requise.

Enlevages sur colorants directs. — Beaucoup plus importante est l'impression de rongages blancs ou colorés sur fond de colorants directs ou de directs-diazotés. Ces produits sont appliqués sur tissu soit au jigger, soit au foulard; ils doivent naturellement être choisis parmi ceux qui donnent des produits de décomposition facilement éliminables. Les sulfoxylates-formaldéhydes jouent le rôle prépondérant dans ce genre de travail. Pour un rongeur blanc, on emploie une formule telle que la suivante :

200 g Rongeol NC,	} L'oxyde de zinc se fixe en partie sur la fibre et améliore le blanc. On vaporise quelques minutes à 100° et on rince.
500 g British gum 1/1,	
10 g Carbonate de soude,	
190 g Eau,	
100 g Oxyde de zinc,	

En ajoutant à cette couleur du colorant basique, un solvant stabilisant comme la glycérine, et une solution aqueuse de tanin, on obtient une réserve colorée. On doit pousser le vaporisage plus longtemps que pour le rongeur blanc; cela est nécessaire pour la fixation du colorant contenu dans la couleur d'enlevage. L'opération comporte naturellement un passage en émétique.

On obtient des réserves colorées plus solides en utilisant les Colorants pour cuve, qui sont introduits dans la couleur sous forme de pâte très fine, facile à réduire par le sulfoxylate-formaldéhyde, qui joue donc le double rôle de rongeur pour le fond et de réducteur pour le colorant du rongeur. Il convient naturellement de n'utiliser ces enlevages colorés *grand teint* que sur des fonds solides, tels que les donnent les directs diazotés et copulés. L'emploi de ces Colorants pour cuve sur des directs ordi-

naires peu solides au lavage serait évidemment irrationnel.

Colorants azoïques insolubles. — A cette catégorie se rattachent les azoïques dérivant du β -Naphтол ou des Naphтоls AS, les Rapidogènes et les Rapides-solides. Il est peu de classe de colorants qui aient permis des applications aussi nombreuses, aussi diverses, et chimiquement aussi élégantes. Soit seuls, soit associés aux autres colorants solides comme les Colorants pour cuve, les Indigosols, les Colorants pour mordants, ils ont permis d'amener la technique de l'impression à un état de perfection remarquable.

La compréhension des multiples phénomènes qui entrent en ligne de compte dans les impressions utilisant les produits ci-dessus exige la connaissance parfaite de leurs propriétés chimiques et tinctoriales, décrites dans notre volume sur les colorants artificiels et aux pages 98 à 102 du présent ouvrage.

Impression directe des Azoïques insolubles. — Il est intéressant de suivre les progrès qui ont été faits depuis 30 ans dans ce genre de travail; des découvertes et des mises au point successives, qui sont dues autant aux chimistes de recherches qu'aux chimistes d'applications, ont permis d'obtenir des impressions de plus en plus solides, de plus en plus vives et variées, par des procédés de plus en plus rapides et simples.

Le type le plus anciennement connu des azoïques insolubles est le Rouge de paranitraniline. On obtient des rouges sur fond blanc en foulardant le tissu dans une solution de β -naphтолate de soude, séchant à basse température et imprimant une solution épaissie de diazoïque de la paranitraniline. La nuance se développe immédiatement; on sèche, rince et savonne pour éliminer le colorant non fixé et le naphтолate non combiné.

En remplaçant le diazoïque de la paranitraniline par celui de l' α -naphtylamine, on obtient un bordeaux ; avec celui de la m-nitraniline, un orangé ; avec celui de la dianisidine, un bleu. La première simplification du procédé fut apportée par l'emploi de diazoïques stabilisés, analogues aux actuels *sels solides* (voir *Les Matières colorantes artificielles*, page 64) et vendus sous les noms de Colorants Azophores, Azogènes, etc.

Le succès de ces impressions fut considérable, malgré les difficultés de préparation et de conservation des diazoïques, et malgré l'opération délicate du séchage du tissu naphtolé, toute surchauffe amenant une décomposition du naphtolate et un brunissement de l'article.

L'intérêt de ces méthodes fut décuplé par l'apparition sur le marché, en 1911, des Naphtols AS (voir *Les Matières Colorantes artificielles*, page 74) et par celle d'un plus grand nombre de bases diazotables, dites *Bases solides* (*id.*, page 75). Grâce à ces nouveaux produits, la gamme des coloris possibles s'enrichit beaucoup : limitée tout d'abord aux rouges, orangés et bleus avec les dérivés du β -naphtol, elle s'étendit aux jaunes, bruns, violets, verts et noirs. De plus, les solidités de ces azoïques se montrèrent en général très nettement supérieures à celles des azoïques du β -Naphtol, en particulier au chlore, au débouillissage et à la lumière. Ces multiples raisons expliquent l'importance considérable que ces azoïques des Naphtols AS ont pris en impression.

Leur application en impression directe comprend un foulardage en bain alcalin de Naphtol AS, un séchage et une impression en diazoïque. Le foulardage doit être fait avec des Naphtols AS possédant peu d'affinité pour le coton ; certaines marques, comme le Naphtol AS-SW, teignent cette fibre comme le ferait un colorant direct, et on ne peut pas les éliminer complètement par rinçage ou savonnage à la fin de l'opération. Le séchage est moins

délicat que celui des β -naphtolates, et les tissus préparés sont plus stables qu'avec ce dernier produit. Enfin, l'impression se fait au moyen d'une solution épaissie d'un diazoïque ou d'un sel solide. Un savonnage énergique nettoie le tissu et contribue à l'amélioration des solidités des impressions.

L'emploi des colorants Rapides-solides marque encore une amélioration dans la facilité d'application des colorants azoïques insolubles. On a vu (*id.*, page 77) que ces produits sont constitués par un mélange stable d'un sel alcalin d'un Naphtol AS et d'une nitrosamine. Sous l'influence d'un vaporisage en présence de vapeurs acides, ou par passage dans un bain acide, la nitrosamine se transforme en diazoïque et la copulation se produit. Les Rapidogènes sont des mélanges de Naphtol AS alcalin et d'un composé diazoaminé stable, qui est également transformé en diazoïque sous l'action des acides. Les Rapidogènes ont sur les Rapides-solides l'avantage de pouvoir être appliqués en milieu moins fortement alcalin, donc sans altérer les doubliers, et de se mieux conserver.

L'avantage qui ressort immédiatement de l'emploi de ces produits est qu'ils rendent le foulardage en Naphtol AS inutile, puisque la couleur d'impression contient les deux éléments nécessaires à la copulation. D'où économie de Naphtol AS, en particulier pour les impressions peu chargées, et facilités de rinçage et de savonnage.

Parmi les colorants du même ordre, on peut citer les colorants Photorapides, mélanges de sels alcalins des Naphtols AS et de diazosulfonates. Ces derniers sont transformés en diazoïques copulables par simple action de la lumière. Il suffit d'insoler vivement les tissus imprimés soit au soleil, soit à la lumière d'un arc électrique, pour que le coloris se développe.

On étudiera aux pages suivantes les procédés compor-

tant l'emploi simultané des azoïques insolubles et des Colorants pour cuve, Indigosols, etc.

Rongage des azoïques insolubles. — Le seul procédé ayant actuellement une importance industrielle est le rongage au sulfoxylate-formaldéhyde. Il permet d'avoir des blancs beaucoup plus beaux que par l'ancien procédé au sel d'étain, qui avait de plus l'inconvénient d'attaquer la marchandise par suite de la formation d'acide chlorhydrique pendant le rongage. On a remarqué que l'addition de faibles quantités d'antraquinone à la couleur d'enlevage rendait le rongage plus complet et plus facile. Sous l'action du Rongeol, il se forme vraisemblablement de l'antrahydroquinone, qui réduit le colorant en reformant l'antraquinone. Cette action catalytique est particulièrement efficace avec des azoïques difficilement rongables, comme le grenat d' α -naphtylamine.

Exemple d'enlevage sur rouge para :

Le tissu teint en rouge para est imprimé avec :

200 g	Rongeol NC extra,
400 g	épaississant amidon-adragante,
200 g	Gomme Sénégal 1/1,
35 g	Antraquinone en pâte fine,
15 g	Carbonate de soude,
60 g	Oxyde de zinc,
90 g	Eau.

1 000 g

Vaporiser 3 minutes à 100 , rincer et savonner.

Les enlevages colorés s'obtiennent en ajoutant au rongant soit des colorants basiques, soit des Colorants pour cuve réduits.

Les enlevages colorés sur azoïques du β -Naphtol et des Naphtols AS ont une importance énorme dans l'industrie

de l'impression. En particulier, les enluminages sur fond rouge, qui se faisaient autrefois sur Rouge d'alizarine, se traitent maintenant presque exclusivement sur fond de Naphtol AS.

Réserves sous azoïques insolubles. — La facilité avec laquelle on peut obtenir de beaux blancs par rongage au sulfoxylate a fait perdre de leur importance aux procédés de réserve. Le principe consiste à imprimer sur le tissu naphtolé, avant passage en diazoïque, un composé qui s'oppose à la copulation. On utilise par exemple :

a) Des acides ou des sels fortement acidés, comme l'acide citrique ou le sulfate d'alumine ;

b) Des composés réducteurs, comme le sel d'étain, qui transforme le diazoïque en hydrazine ; ou le sulfite de soude, qui donne avec le diazoïque un diazosulfonate non copulable ;

c) Le tanin, qui agit sur le diazoïque en le transformant en un composé insoluble avant qu'il ait eu le temps de copuler avec le naphtol.

Tous ces procédés se prêtent naturellement à l'obtention de réserves colorées. Ils ne conviennent pas indistinctement à tous les azoïques et doivent être sélectionnés selon les colorants à réserver. La méthode qui présente actuellement la plus grande importance est la réserve sous Bleu variamine ou Bleu solide BL (voir *Les Matières colorantes artificielles*, page 75). Les constituants de ces colorants ne copulent pas en présence de sulfate d'alumine. Si donc on applique sur un fond préparé en Naphtol AS une pâte contenant ce sel, et que l'on passe dans un bain contenant le diazoïque du Bleu variamine, la coloration ne se développe pas aux endroits imprimés qui restent blancs. A la pâte réserve, on peut ajouter des diazoïques de bases copulables en présence de sulfate d'alumine, comme le Rouge solide TR. On obtient ainsi des réserves colorées en rouge sur fond bleu. Ce genre

d'article a pris une grande importance et il remplace dans beaucoup de cas l'article enluminé sur fond d'Indigo.

Colorants pour mordants métalliques. — A cette catégorie appartiennent l'Alizarine, ainsi que les mélanges d'Alizarine et de Polyoxyanthraquinones (*id.*, page 163), ainsi que les dérivés quinoléiques des oxyanthraquinones (*id.*, page 164) comme le Bleu Prud'homme. Un certain nombre de colorants acides chromatables, comme les Jaunes au chrome, le Bleu ciel au chrome B, etc., et des Colorants oxaziniques (*id.*, pages 139, 140), Gallocyanines Gallophénines, se fixent également à l'état de laques métalliques par impression sur coton.

Alizarine. Impression directe. — L'Alizarine donne sur mordant d'alumine, de chaux, d'étain une laque rouge ; sur fer une laque violette ; sur chrome une laque brune. Ces complexes sont très solides à la lumière, au lavage, au chlore, etc. On a vu page 97 que les Rouges d'alizarine sont obtenus sur tissu préparé en huile tournante. Comme ce corps gras a l'inconvénient de jaunir les blancs à la longue, on le remplace en impression par des préparations comme le Lizarol D qui est un produit de condensation de sulforicinate et de formol et qui ne présente pas cette particularité.

Les Bleus et les Verts d'alizarine (*id.*, page 164) sont imprimés à l'état de combinaison bisulfite soluble, décomposable vers 70° en donnant le colorant insoluble. Exemple :

On imprime la couleur suivante :

70 g Bleu d'alizarine S,
 360 g Eau,
 500 g Épaississant amidon-adragante,
 70 g Acétate de chrome à 20° B⁶,

et on vaporise 1 heure 1/2 sans pression, lave et savonne.

Des recettes analogues sont utilisées pour fixer les Colorants acides chromatables, les Galloxyanines et Gallophénines. Ces derniers produits sont parfois employés pour la coloration des réserves sur tissus naphtolés. On imprime une pâte contenant une Galloxyanine (Galloviolet DF), un épaississant, de l'acétate de chrome et du tanin (ce dernier agit comme réserve, voir page 185). On vaporise 3 minutes au Mather-Platt pour oxyder le Galloviolet (qui est un leuco-dérivé) et pour le fixer, puis on développe la nuance du fond par passage en bain de diazoïque.

Rongéage. — Le rongéage peut se faire soit sur le tissu teint en Alizarine, soit sur le tissu simplement mordancé. Les enlevages sur Alizarine eurent une très grande importance avant l'emploi généralisé des colorants des Naphols AS, car l'Alizarine fournissait le seul rouge vraiment solide sur coton. Parmi de très nombreux procédés utilisés on peut citer l'enlevage à la cuve décolorante, qui est basé sur la décomposition de la laque d'Alizarine par le chlore en produits incolores et éliminables de la fibre.

On imprime sur le tissu teint une pâte contenant de l'acide tartrique, sèche et passe au large dans une cuve à roulettes contenant une solution de chlorure de chaux à 5° Bé. Le chlore qui se forme par réaction entre l'acide et l'hypochlorite ronge le Rouge d'alizarine. Ce procédé se prête à l'obtention d'enlevages colorés par addition à la couleur de nitrate de plomb (enlevage jaune), de sulfate de fer et ferrocyanure de potassium (enlevage bleu), etc.

L'enlevage par la méthode alcaline est basé sur la solubilité de la laque d'Alizarine en milieu alcalin. Il fut surtout utilisé pour l'obtention de rongéants bleus sur rouge, en associant au rongéant alcalin un colorant pour cuve réduit.

Exemple : Imprimer la couleur suivante :

75 g	Rongeol NC concentré,
125 g	Eau,
75 g	Dextrine,
375 g	Soude caustique 50° B ^é ,
150 g	Indigo pâte 20 %,
200 g	Gomme Sénégal 1/1.
<hr/>	
1 000 g	

Vaporiser 2 ou 3 minutes, laver et savonner.

Pour l'obtention d'enlevages blancs, on ajoute à la couleur alcaline des produits comme le silicate, le zincate, le stannite de soude. Il se forme avec ces sels des alizarates solubles facilement éliminables, qui permettent l'obtention de blancs très purs. Il est à signaler que les Alizarines bleutées, c'est-à-dire plus ou moins riches en Purpurine, se laissent mieux ronger que l'Alizarine pure. On peut améliorer les blancs, le cas échéant, par un léger chlorage.

Rongeages sur mordant. — En détruisant le mordantage sur le tissu préparé, avant teinture, on détruit localement l'affinité pour le colorant. Comme rongeur, on emploie le plus souvent un mélange d'acide citrique et de citrate de soude. Ce procédé s'applique aux tissus devant être teints en Alizarine, Bleu d'alizarine, et autres Colorants pour mordants. Il est souvent combiné avec d'autres traitements, en particulier avec l'impression en Noir d'aniline.

Noir d'aniline. — On a vu que l'Aniline est susceptible de s'oxyder en donnant des produits aziniques teignant en noir profond et solide (*id.*, page 133). Le Noir d'aniline a une importance primordiale dans l'impression sur coton, et jusqu'à l'heure actuelle, il n'a jamais été sérieusement concurrencé.

Impression directe. — Les premières impressions en

Noir d'aniline furent faites par Lightfoot en 1860. Leur principe est basé sur l'observation que fit ce chimiste de l'utilité des sels de cuivre pour obtenir une application vraiment noire. Le noir de Lightfoot était constitué comme suit :

4 kg, 500 Épaississant à la farine de blé,
 0 kg, 112 Chlorate de potasse,
 0 kg, 112 Sulfate de cuivre,
 et ajouter à froid à :
 0 kg, 350 Chlorhydrate d'aniline.

Dissoudre à chaud.

L'oxydation commence par étendage en chambre chaude et humide et se termine par passage du tissu en bain chaud de bichromate.

Cette formule avait l'inconvénient d'attaquer les racles en acier des machines à imprimer, par suite de la présence de sel de cuivre soluble.

Lauth perfectionna ce procédé en remplaçant le sulfate de cuivre par du sulfure de cuivre insoluble, qui est transformé en chlorate de cuivre pendant l'étendage ou le vaporisage, et qui n'a pas l'inconvénient d'abîmer les racles. Des travaux plus récents ont montré que, dans cette recette, le cuivre pouvait être remplacé par d'autres métaux dont les chlorates sont facilement décomposables et qui peuvent ainsi jouer le rôle de véhicule d'oxygène.

Le Noir d'aniline en impression directe s'obtient soit par le procédé d'oxydation, soit par le procédé vapeur. Pour le noir d'oxydation, qui s'apparente au noir de Lauth mentionné ci-dessus, on utilise comme véhicule d'oxygène des composés de cuivre ou de vanadium, et on provoque l'oxydation soit par étendage pendant 18 à 24 heures en chambre humide vers 40°, (à rapprocher du procédé de teinture de la page 105), soit par court vaporisage en Machine à vapeur.

plètement formé après étendage ou vaporisage ; on le développe par passage en bain de bichromate, puis on lave et savonne. Comme dans le cas de la teinture, il suffit de traces de sel de vanadium pour catalyser l'oxydation.

Exemple de couleur au vanadium :

- 6 700 g Empois d'amidon,
- 1 000 g Empois d'amidon grillé,
- 1 000 g Eau,
- 800 g Sel d'aniline,
- 150 g Aniline,
- 400 g Chlorate de soude. Ajouter au moment de l'emploi :
- 500 g Chlorure de vanadium 4/10 000.

Il faut surveiller attentivement l'état hygrométrique, la température et la durée des opérations pour éviter un affaiblissement du coton par les produits acides et oxydants qui se forment pendant la réaction.

Le Noir d'aniline vapeur est obtenu en utilisant comme véhicule d'oxygène le chromate de plomb ou le ferrocyanure de potassium ou prussiate jaune, d'où le nom de noir au prussiate qu'on lui donne également. Il présente sur le noir d'oxydation l'avantage de moins attaquer la fibre. En outre, les couleurs d'impression se conservent mieux, mais le développement ne se fait pas bien par étendage ou par traitement à 65°. Il nécessite un vaporisage de quelques minutes à 100° au Mather-Platt.

Exemple de couleur pour Noir vapeur :

- 500 g Adragante 6 %,
- 94 g Sel d'aniline,
- 5 g Aniline,
- 25 g Chlorate de soude,
- 150 g Eau,
- 50 g Prussiate jaune,
- 176 g Eau.

Impressions simultanées de Noir d'aniline et d'autres colorants. — Les colorants basiques peuvent être imprimés et développés en même temps que le Noir au prussiate. L'addition de glyzine à la couleur basique lui permet d'être fixée par un vaporisation de quelques minutes donc dans le même temps qu'il faut pour oxyder le noir. Après passage en émétique, le tissu est savonné dans un bain contenant un persel, comme du perborate de soude, afin d'achever l'oxydation du Noir d'aniline. Un développement au bichromate ternirait les couleurs basiques.

Les colorants Rapides-solides et les Rapidogènes peuvent s'appliquer facilement à côté du Noir d'aniline vapeur ; ils se développent en même temps que lui au vaporisation. L'impression simultanée de Noir d'aniline et de Colorants pour cuve ou d'Indigosols sera étudiée en même temps que ces derniers produits.

Impression de réserves. — Le Noir d'aniline ne peut se développer qu'en milieu acide. Si on applique une couleur alcaline sur un tissu préparé en aniline, l'oxydation ne se produira pas aux endroits imprimés, et on aura ainsi une réserve blanche. La bonne réussite de cet article exige que l'oxydation de l'aniline ne se produise absolument pas entre le moment où le tissu est foulardé et celui où l'on imprime la réserve, en particulier pendant le séchage qui sépare ces deux opérations. C'est Prud'homme qui, le premier, mit au point une méthode donnant des réserves convenables sous Noir d'aniline, et l'article qu'il permet d'obtenir est universellement connu sous le nom de Noir Prud'homme. Le principe du travail est le suivant. Le tissu est foulardé dans un bain d'imprégnation contenant par exemple :

- 80 g Sel d'aniline,
- 7 g Aniline,
- 30 g Chlorate de soude,
- 45 g Ferrocyanure de potassium

par litre

puis exprimé à 100 %, et passé en hot-flue, où la température et la vitesse de circulation doivent être réglées de telle sorte que la marchandise sorte juste quand elle est sèche. Elle doit avoir une couleur claire, et non pas verdâtre, qui indiquerait un commencement d'oxydation (formation d'éméraldine). Le tissu ainsi foulardé et séché est imprimé avec la couleur réserve, par exemple :

200 g	British gum,
500 g	Sulfite de potasse 45° B ⁴ ,
200 g	Eau,
100 g	Soude caustique 45° B ⁴ .
<hr/>	
1 000 g	

La marchandise passe alors dans le petit Mather-Platt où elle circule pendant 2 à 4 minutes à 100°, et d'où elle doit sortir avec une couleur vert foncé. Le développement total est obtenu par traitement en bain chaud de chromate de soude.

Une variante de l'article Prud'homme consiste à imprimer la réserve avant foulardage en bain d'aniline. On utilise des réserves insolubles comme le carbonate de magnésie qui risquent moins d'alcaliniser le bain de foulardage que les réserves solubles.

Le Noir Prud'homme se prête admirablement bien aux enluminages. Les premiers furent obtenus au moyen de pigments insolubles. On les incorpore à la couleur réserve, à laquelle on ajoute également une solution d'albumine. Au vaporisage, elle coagule et retient mécaniquement les laques sur le tissu.

On a employé les colorants directs, qui sont en général peu vifs et résistent mal au lavage ; on a également donné de très nombreuses recettes pour l'enluminage en colorants basiques. On peut, par exemple, introduire dans la couleur du colorant basique, du tanin-acétique, de l'albumine et, comme éléments de réserve, de l'acétate de

zinc. Il se forme, au cours du vaporisage, du ferrocyanure de zinc sur lequel se laque le colorant basique, et que l'albumine contribue à retenir sur la fibre.

Les réserves colorées obtenues sous Noir Prud'homme avec les azoïques des Naphtols AS sont beaucoup plus solides que les précédentes. On imprime sur le tissu foulardé en aniline une réserve fortement alcaline contenant le naphtolate, passe au petit Mather-Platt, développe l'azoïque dans un bain contenant un diazoïque d'une base solide et termine par une oxydation au bichromate. Un certain nombre de colorants Rapides-solides et les Rapidogènes peuvent également intervenir dans ce genre d'article. On les imprime en milieu très alcalin, vaporise, passe en acide pour développer le colorant azoïque, puis en chromate pour achever l'oxydation du Noir.

Les Colorants pour cuve et les Indigosols conviennent également pour les enluminages sous Noir Prud'homme. Pour les premiers, on introduit dans la réserve le colorant en pâte, du Rongeol NC et de la soude caustique. Le colorant se solubilise et se fixe pendant le vaporisage qui doit se faire sans air. Il suffit ensuite de chromater légèrement et de savonner. Quant aux Indigosols, on les imprime en présence d'acétate de zinc, avant foulardage. On plaque ensuite en bain d'aniline, sèche et développe le noir par vaporisage. On achève l'oxydation et développe l'Indigosol par passage rapide (quelques secondes) dans un bain à 70° contenant 20 g de bichromate et 30 cm³ d'acide sulfurique 66° Bé par litre. On rince à fond et savonne. Le Noir d'aniline résisterait mal à un traitement plus prolongé en bain de bichromate sulfurique.

Colorants au soufre. — L'importance des colorants au soufre pour l'impression a beaucoup diminué au profit

des Colorants pour cuve et des azoïques des Naphtols AS. Les raisons en sont multiples. Tout d'abord, en impression directe, on ne peut employer les colorants ordinaires du commerce, qui contiennent du sulfure ou des composés sulfurés susceptibles d'attaquer les rouleaux en cuivre ou en laiton. Ensuite, les colorants au soufre ne donnent pas les nuances vives particulièrement appréciées dans ce genre de travail. Pour les réserves et les enlevages, ils permettent d'obtenir une qualité intermédiaire entre les Colorants directs d'une part et les Colorants pour cuve et les Naphtols AS d'autre part.

Impression directe. — S'il ne s'agit pas d'impression à la main, on doit faire appel à des colorants purifiés spécialement pour ne plus contenir de soufre labile. L'impression se fait comme dans le cas des Colorants pour cuve, en présence d'un alcali et d'un réducteur.

Rongeants. — Les teintures en Colorants au soufre sont difficilement rongeables, tant par les oxydants comme le chromate de soude que par les réducteurs comme le Rongeol. Aussi l'article colorant au soufre rongé est-il rarement réalisé, et seulement pour des demi-réserves donnant des effets de camaïeu, ton sur ton.

Réserves. — L'impression de réserve sous Colorants au soufre a eu autrefois une grande importance et est encore employée à l'heure actuelle pour un certain nombre d'articles. Le principe de la méthode repose sur l'observation suivante : certains sels métalliques, en particulier les sels de zinc, empêchent les Colorants au soufre de se fixer sur la fibre de coton. Si donc on imprime sur un tissu une réserve contenant du $ZnCl^2$, et que l'on teigne ensuite, le colorant ne se fixe pas là où se trouve le sel de zinc. Pratiquement, on opère de la façon suivante : le tissu est préparé de manière à présenter le maximum d'affinité pour la teinture, il est blanchi et traité en soude caus-

tique 15-20° Bé. Il est ensuite imprimé avec une réserve contenant :

200 g British gum,
300 g Eau,
200 g Kaolin 1/1,
300 g Chlorure de zinc 72 %,

séché et foulardé rapidement dans un bain de Colorant au soufre contenant du ferrocyanure de potassium. Ce dernier donne avec le chlorure de zinc du ferrocyanure de zinc insoluble qui augmente l'efficacité de la réserve. Le tissu est ensuite lavé à l'eau acidulée, puis à l'eau et terminé suivant les besoins.

Il est possible de modifier ce procédé pour obtenir des réserves colorées. On peut par exemple préparer la marchandise en β -Naphthol ou en Naphthol AS avant impression de la réserve, et incorporer à celle-ci un diazoïque. On a fabriqué autrefois des quantités d'articles bleu-rouge en imprimant sur tissu naphtholé une réserve au sel de zinc contenant du diazo de paranitraniline et en surteignant en Bleu au soufre. Cette fabrication destinée à remplacer l'Indigo rongé a elle-même été supplantée par le Bleu Variamine. Les Colorants basiques ont également été utilisés pour l'obtention d'enluminages sous Colorants au soufre.

Colorants pour cuve. — Le plus ancien de tous ces produits est l'Indigo, et c'est sur cette matière première que les applicateurs ont le plus travaillé. Les méthodes qu'ils ont mises au point ont pu être appliquées sans grandes modifications aux autres produits de cette classe, indigoïdes et anthraquinoniques, car tous possèdent la propriété essentielle de fournir, avec les réducteurs, des leuco-dérivés solubles. Cette transformation en leuco-dérivés est à la base de la plupart des réactions utilisées en impression.

L'histoire de l'emploi de l'Indigo en impression, si instructive soit-elle, sortirait du cadre de cet ouvrage, où il ne sera question que des procédés présentant un intérêt pratique à l'heure actuelle.

Impression directe. — Le principe de l'opération est le suivant : le Colorant pour cuve insoluble déposé sur le tissu est transformé par réduction en leuco-dérivé soluble, possédant de l'affinité pour la fibre sur laquelle il se fixe, et qu'il teint en se réoxydant. Les Colorants pour cuve pour impression sont livrés aux consommateurs soit sous forme de pâte aqueuse, soit en poudre. Leur état physique a une grande importance sur les résultats. Ceux-ci sont d'autant plus satisfaisants que la réduction est plus facile ; c'est pourquoi les fabricants cherchent à obtenir des produits en pâte ou en poudre constitués par des grains aussi ténus que possible. L'addition à ces colorants de produits dispersants permet même d'obtenir des réductions extrêmement rapides, favorables à une bonne fixation du colorant et exerçant une influence énorme sur le rendement et la vivacité. Les colorants de cuve du commerce dont les noms se terminent par les épithètes Suprafixes, Pâte optima, Cellix, Superfin, etc., possèdent cette facilité de réduction et sont très appréciés des imprimeurs. L'emploi pour leur industrie de produits qui ne possèdent pas un état physique convenable ne conduit jamais à un bon résultat.

Il est vraisemblable qu'à l'heure actuelle le seul procédé employé pour l'impression des Colorants pour cuve comporte l'emploi du sulfoxylate-formaldéhyde. On prépare une couleur avec les éléments suivants :

100 g British gum,	} On mélange le colorant en pâte à l'épaississant alcalin, et on lui ajoute la solution réductrice.
900 g Soude caustique 45° Bé,	
200 g Indigo pâte 20 %,	
100 g Rongeol NC,	
100 g Eau	

On imprime et on vaporise 5 minutes à 100° dans un appareil dont l'air a été déplacé par la vapeur. A cette température, le sulfoxyrate met en liberté l'hydrosulfite qui réduit l'Indigo en leuco-indigo. Celui-ci se fixe sur la fibre. Quand le tissu sort du vaporisage, les impressions sont verdâtres, et ne deviennent bleues que par oxydation. On lave, parfois dans une eau contenant un agent oxydant, pour détruire le leuco non fixé et éviter ainsi le maculage des blancs, puis on rince à froid et savonne.

Impression de réserves. — On peut empêcher la fixation de l'Indigo ou des autres Colorants pour cuve sur le tissu soit en interposant entre celui-ci et le bain de teinture une réserve imperméable : c'est la réserve mécanique ; soit en incorporant à la couleur réserve des produits qui diminuent ou annihilent l'affinité du colorant pour la fibre : c'est la réserve chimique. Les deux procédés sont employés pour la réserve sous Colorants pour cuve.

Réserve mécanique. — On imprime sur le tissu une réserve contenant, à côté des épaississants, des matières de remplissage comme le kaolin, le sulfate de baryte, et des sels métalliques susceptibles de fournir, au contact de l'alcali contenu dans la cuve, des hydrates qui ne se laisseront pas pénétrer par le leuco-dérivé. La teinture de ces articles se fait surtout en cuve réduite au sulfate de fer plutôt qu'à l'hydrosulfite. Ce procédé de réserve mécanique peut être utilisé pour réaliser des enluminages. Par exemple, on prépare le tissu en β -naphtolate et on introduit un diazoïque stable de p-nitraniline dans la réserve. On obtient ainsi un article fond bleu enluminé rouge.

Réserves chimiques. — Un grand nombre de produits susceptibles d'oxyder l'hydrosulfite, ou qui fournissent avec les leuco-dérivés des réactions modifiant leurs propriétés tinctoriales, peuvent être utilisés pour l'obten-

tion de ces réserves. On a tout d'abord employé les chromates, le ferrocyanure de potassium, qui, par leur action oxydante sur l'hydrosulfite, provoquent la destruction du leuco-dérivé avant qu'il ait eu le temps de se fixer sur la fibre.

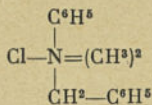
Le chlorure de manganèse jouit de propriétés analogues ; mais il ne provoque pas la décomposition des leuco-dérivés de tous les Colorants pour cuve. En particulier, il est sans action sur le leuco du Jaune Indanthrène G. Si on imprime une réserve contenant du chlorure de manganèse, du Jaune Indanthrène et des réducteurs comme le sulfate ferreux et le sel d'étain, et que l'on passe en cuve de Bleu Indanthrène ou de Bleu hydrone, ceux-ci ne se fixeront pas au droit des réserves, tandis que le Jaune Indanthrène, sous l'action des réducteurs de la réserve et de l'alcali de la cuve de teinture, se transforme en leuco-dérivé et teint la fibre aux endroits imprimés. On obtient ainsi un article enluminé en Colorant pour cuve sous Colorant pour cuve.

Le chlorure de zinc, le sulfate de fer permettent également de réaliser des effets de réserve du même ordre. Certains composés organiques, comme le m-nitrobenzène sulfonate de soude : $(\text{NO}^2)\text{—C}^6\text{H}^4\text{—SO}^3\text{Na}$, le p-nitro-toluène sulfonate de soude : $(\text{NO}^2)(\text{CH}^3)\text{C}^6\text{H}^3\text{—SO}^3\text{Na}$ ont la propriété d'oxyder l'hydrosulfite, de telle sorte qu'aux endroits où on les imprime, ils provoquent la formation du Colorant pour cuve avant que le leuco-dérivé ait eu le temps de se fixer sur la fibre.

Certains Colorants pour cuve réduits sont insensibles à l'action de ces sels, et l'on comprend qu'ils puissent permettre de réaliser l'article enluminé en Colorant pour cuve sous Colorant pour cuve, comme cela se pratique avec le chlorure de manganèse.

Les leucotropes permettent d'arriver à des résultats analogues. IRIS LILLIAD Université Lille 1 l'ammonium qua-

ternaire, chlorhydrate de diméthyl-phényl-benzyl ammonium



Il donne avec le leuco-indigo une combinaison jaune insoluble, convenant pour l'obtention de réserves colorées jaunes. Le Leucotrope W est le sel de calcium de l'acide disulfonique du Leucotrope O. Il forme avec le leuco-indigo et les leucos de certains Indanthrènes des combinaisons solubles à chaud dans les alcalis dilués et permet ainsi l'obtention de réserves blanches. Les Leucotropes sont également utilisés pour réserver localement des surimpressions en Colorants pour cuve.

Rongage des Colorants pour cuve. — Le rongage des Colorants pour cuve, et en particulier de l'Indigo, a une importance industrielle plus grande que l'impression des réserves.

Le rongage se fait soit au moyen d'oxydants, soit au moyen de réducteurs, et ces deux classes de produits sont encore utilisées à l'heure actuelle pour les enlevages blancs et les enlevages colorés.

Rongeants oxydants. — On utilise surtout les rongeurs au chromate et au chlorate ; ils s'appliquent pour ainsi dire exclusivement sur teinture en Indigo et Indigo bromé. Sous l'action des oxydants, l'indigo se transforme en Isatine (*Les Matières Colorantes artificielles*, page 182), produit soluble dans les alcalis.

Un procédé très intéressant en pratique est le rongage au chromate, mis au point par C. Kœchlin en 1874. Il est basé sur la propriété que possède le chromate de soude de mettre ~~IRIS LILLÉ~~ ~~ADP~~ ~~Université Lille~~ ~~1~~ ~~acides forts~~, de

l'acide chromique qui transforme l'Indigo en Isatine. On prépare une couleur contenant :

200 g	Bichromate de soude,
250 g	Eau chaude,
70 g	Carbonate de soude,
300 g	Amidon grillé,
180 g	Eau.
<hr/>	
1 000 g	

On imprime puis on passe rapidement dans un bain à 60° contenant 50 g d'acide oxalique et 50 g d'acide sulfurique 66° Bé par litre, où les réactions ci-dessus se produisent. On a remarqué que l'addition au bain acide de produits comme la dextrine, le glucose, la glycérine diminue la tendance de la fibre à se transformer en oxy-cellulose sous l'action des oxydants utilisés. La recette précédente donne un enlevage blanc.

En lui ajoutant une laque colorée, comme le chromate de plomb ou un pigment organique, et une solution d'albumine qui sert d'agent de fixation, on obtient des enluminages colorés.

Les azoïques insolubles peuvent également intervenir dans ce procédé, il suffit de naphtoter le tissu teint en Indigo et d'incorporer un sel de diazonium stable dans le rongeur pour réaliser aisément un article rouge sur fond bleu.

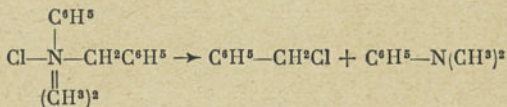
Rongeur au chlorate. — On ne citera que pour mémoire le procédé qui consiste à oxyder l'Indigo par l'acide hypochloreux et qui rappelle le procédé de la cuve décolorante sur Alizarine. Le tissu, imprimé avec une couleur à l'acide citrique, est passé en bain étendu de chlorure de chaux ; il se forme de l'Isatine aux endroits acidifiés.

La méthode de Jeanmaire est plus importante. Elle utilise le pouvoir oxydant du mélange chlorate de sodium-ferricyanure de potassium, et est surtout utilisée pour la production d'articles bleus-rouges. On imprègne le tissu

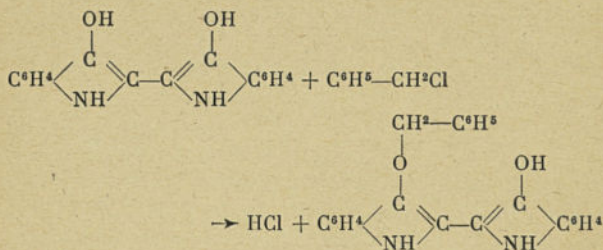
teint en Indigo d'une solution alcaline de Naphtol AS ou de β -Naphtol, sèche, imprime avec une couleur contenant d'une part les éléments de rongage (chlorate et prussiate), d'autre part un sel solide, par exemple le diazo stabilisé du 4-nitro-2-amino toluène (Base d'écarlate solide G). On vaporise 5 minutes au Mather-Platt, rince en silicate pour éliminer l'Isatine et les autres produits non fixés. L'emploi de chlorate mélangé à des substances organiques rend ce procédé assez dangereux, à cause des inflammations et déflagrations qui peuvent se produire si les couleurs viennent à sécher.

Rongeants réducteurs. — Ils ont sur les rongeurs oxydants l'avantage essentiel de ne pas attaquer la cellulose et par conséquent de permettre l'impression des enlevages sur de larges surfaces sans dommage pour les tissus même très légers.

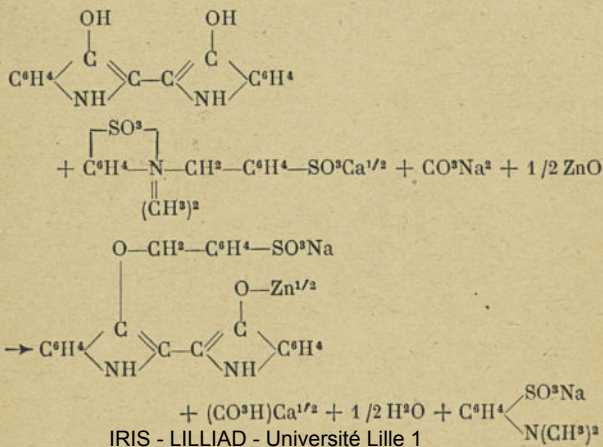
Le seul procédé ayant une importance industrielle est celui qui met en œuvre le sulfoxylate de soude-formaldéhyde et les Leucotropes. Si on vaporise un tissu teint en Indigo et imprimé avec une couleur alcaline contenant du Rongeol, il se forme du leuco-indigo soluble ; mais, en raison de son affinité pour la fibre, il n'est pas possible de l'éliminer complètement par lavage, même en bain de savon bouillant. Si la réduction se fait en présence de Leucotrope, il en va tout autrement. Les travaux de Reinking et Holt ont montré que le Leucotrope O se scindait, au vaporisage, en chlorure de benzyle et diméthylaniline.



Le chlorure de benzyle est susceptible de réagir sur le leuco-indigo en formant un éther oxyde mono ou dibenzylé, par exemple



Ce dérivé benzylé du leuco-indigo, ou plutôt son sel zincique, est un produit jaune insoluble et qui peut servir pour l'obtention d'enluminages jaunes. Le Leucotrope W, qui est un dérivé mono ou disulfoné (sel de calcium) de la marque O, est au contraire un produit soluble en bain légèrement alcalin et facilement éliminable de la fibre qu'il laisse décolorée. L'impression se faisant en présence d'oxyde de zinc et de carbonate de soude, on peut représenter le phénomène par les réactions suivantes :



On imprime une couleur composée comme suit :

600 g	Épaississant gomme-adragante,
100 g	Rongeol C,
80 g	Leucotrope W,
80 g	Oxyde de zinc,
40 g	Anthraquinone pâte 30 %,
100 g	Eau,
<hr/>	
1 000 g	

on sèche, vaporise 7-8 minutes au Mather-Platt à 100°, puis rince en silicate de soude.

On peut enluminer ces rongages avec des colorants basiques. On les solubilise par l'aniline (l'acide acétique attaquerait le Rongeol) et on ajoute à la couleur du tanin-alcoolique. On vaporise, passe en émétique pour fixer la laque tannique, et enfin en silicate.

On peut combiner les impressions de rongage et de réserves pour obtenir les articles rouge-blanc sur fond bleu. Il suffit d'imprimer sur tissu naphtolé une réserve rouge au chlorure (voir page 198), de teindre en Indigo, puis de ronger au Rongeol-Leucotrope W.

Indigosols. — La constitution et les propriétés de ces produits ont été décrites aux pages 190 et suivantes du volume *Les Matières colorantes artificielles*. Leur application est basée sur la propriété essentielle qu'ils possèdent de régénérer, par traitement oxydant en milieu acide, les Colorants de cuve dont ils dérivent. Les Indigosols peuvent être employés en impression directe, seuls ou à côté de colorants d'autres classes. Ils trouvent également un large emploi dans l'enluminage des réserves et dans l'obtention des articles teints au foulard et réservés. Ils sont surtout intéressants pour les fibres végétales, mais l'industrie de la laine et de la soie en utilise également une certaine quantité.

Impression directe. — On a vu page 196 que les Colorants pour cuve pouvaient être fixés sur fibres végétales par simple impression d'une couleur alcaline contenant leur leuco-dérivé. Il semble donc que le fait d'employer des Indigosols pour arriver au même but ne soit pas avantageux, puisqu'ils sont toujours sensiblement plus chers que les Colorants pour cuve dont ils dérivent. Mais leur application présente un certain nombre d'avantages qui compensent parfois l'augmentation du prix de revient. En particulier, les marchandises imprimées en Indigosols peuvent être vaporisées en présence d'air, ce qui n'est pas le cas pour les Colorants pour cuve. De plus, il n'est pas indispensable, avec les Indigosols, de vaporiser tout de suite après l'impression. Enfin, les couleurs contenant les Indigosols étant neutres sont sans action néfaste sur les garnitures en laine et les draps fournisseurs (dans le cas d'impression en relief).

Tandis que le développement des leuco-dérivés des Colorants pour cuve se fait par l'air, et que la réaction cesse d'elle-même quand le Colorant pour cuve est complètement formé, celui des Indigosols exige l'emploi d'oxydants énergiques, comme l'acide chromique, dont l'action prolongée peut endommager les colorants et les tissus. C'est pourquoi, dans les procédés de développement des Indigosols, qui comportent un passage très rapide dans un bain oxydant, la température et la concentration doivent être choisies de manière à éviter cet inconvénient.

D'ailleurs pour éviter la destruction des colorants particulièrement sensibles aux agents d'oxydation, on incorpore parfois aux couleurs certaines substances qui ont la propriété de s'oxyder moins facilement que l'Indigosol, mais plus facilement que le Colorant pour cuve auquel il donne naissance. Le mécanisme de leur action est facile à comprendre ; l'oxydant agit d'abord sur l'Indigosol et le transforme en Colorant pour cuve ; ce dernier ne peut

être attaqué par l'oxydant tant qu'il existe un excès du protecteur. Le sulfocyanure d'ammonium et certains acides amino-sulfoniques peuvent jouer ce rôle dans l'emploi des Indigosols.

a) *Procédé d'impression directe à l'acide chromique dit : bichromate-rapide.* — Le tissu est imprimé avec une couleur contenant des Indigosols et certains solvants comme l'acétine, la glyzine ; séché, puis développé par passage pendant 2 secondes dans un bain à 35° contenant par litre d'eau :

30 g bichromate de soude,
80 g acide sulfurique 66° Bé.

Le développement se poursuit à l'air après exprimage de l'excès de bain, pendant une demi-minute. Puis on lave, neutralise au carbonate de soude, savonne et rince.

b) *Procédé d'impression directe à l'acide nitreux, dit : nitrite-rapide.* — Le tissu est imprimé ou foulardé avec Indigosol et nitrite de soude, puis passé pendant quelques secondes à 65-75° dans un bain de développement contenant 20 cm³ d'acide sulfurique 66° Bé par litre. On exprime, laisse l'oxydation se terminer à l'air libre pendant quelques secondes, puis on rince, neutralise, savonne et sèche. Ce procédé à l'acide nitreux est moins dangereux pour la fibre et pour le colorant que celui à l'acide chromique, mais il n'est pas applicable, sans précautions particulières, aux Indigosols peu solubles qui précipitent facilement lorsqu'on ajoute le nitrite de soude à leur solution.

c) *Procédé vapeur.* — Ce procédé nécessite un vaporisage au cours duquel l'acide nécessaire au développement est obtenu par la décomposition de certains produits, comme le sulfocyanure d'ammonium, l'oxalate d'ammonium ou d'autres dérivés organiques. L'oxygène est fourni par du chlorate de potassium ou de vanadium

comme catalyseur. Il existe des recettes permettant un développement plus long : une heure ou plus.

d) *Procédé au chlorate d'alumine.* — Ce procédé est très élégant et très simple, car il ne nécessite ni développement, ni vaporisation. Il utilise la propriété que possède le chlorate d'alumine de s'hydrolyser spontanément en acide chlorique (oxydant) et en alumine. On foularde un tissu dans une solution de vanadate d'ammoniaque et d'acide tartrique, on sèche et imprime la couleur contenant l'Indigosol et le chlorate d'aluminium. Le colorant se développe spontanément en quelques heures, ou rapidement par vaporisation au Mather-Platt.

Impression directe des Indigosols à côté d'autres classes de colorants. — Les procédés d'application des Indigosols sont très souples et très divers ; ils peuvent donc s'adapter facilement à la plupart des conditions exigées pour l'impression de colorants d'autres classes, permettant ainsi la réalisation d'effets intéressants. Les exemples suivants fournissent un aperçu des possibilités innombrables que donne un emploi raisonné des colorants dont l'industrie dispose actuellement.

Indigosols et Colorants pour mordants. — On a vu page 186 que les colorants chromatables peuvent être utilisés en impression sur coton et que leur fixation nécessite un vaporisation assez prolongé. Comme ces colorants ne conduisent, en général, qu'à des nuances assez ternes, on pourra réaliser à côté d'elles des coloris plus vifs en utilisant des Indigosols par le procédé vapeur à développement lent.

Indigosols et Rapidogènes. — Les colorants Rapidogènes se développent avec des acides faibles, mais sont détruits par les acides forts nécessaires pour les Indigosols. On ajoute de l'oxyde de zinc à la couleur Rapidogène, et on constitue le bain de développement par un mélange (IRIS de LIAAD - Université Lille 1) et d'acide fort

(acide oxalique). Le tissu imprimé avec la couleur Rapidogène et la couleur Indigosol-nitrite est foulardé dans ce bain. L'oxyde de zinc forme avec l'acide oxalique de l'oxalate de zinc, et protège ainsi le Rapidogène contre l'action de l'acide fort. L'acide oxalique développe l'Indigosol ; l'acide formique développe le Rapidogène.

On peut également développer tout d'abord les Rapidogènes par vaporisation rapide en vapeur acide (voir page 183) ; les azoïques formés résistent à l'action ultérieure des acides forts nécessaires pour les Indigosols.

Indigosols et Rapides-solides. — On imprime côte à côte une couleur Rapide-solide et une couleur Indigosol (vapeur-rapide). On vaporise quelques minutes pour développer l'Indigosol, puis on forme l'azoïque par passage en bain acétique. On peut également employer une couleur Indigosol (nitrite rapide) que l'on développe en même temps que l'azoïque par passage dans un bain d'acide formique et d'acide oxalique. Il est même possible de mélanger dans la même couleur un Indigosol-nitrite et un Rapide-solide, pour l'obtention de nuances composées.

Indigosols et Noir d'aniline. — Il est facile de réaliser des impressions simultanées en Noir d'aniline au ferrocyanure et en Indigosol-vapeur, puisque les conditions de développement sont les mêmes. Après un court vaporisation au Mather-Platt, où le Colorant pour cuve se développe et se fixe, on passe en bain de bichromate pour achever l'oxydation du noir.

Réserves sous Indigosols. — Les réserves blanches s'obtiennent facilement par destruction de l'acide ou de l'oxydant nécessaire au développement. Le plus souvent, on foularde les pièces dans un bain d'Indigosol (bichromate-rapide ; nitrite-rapide, vapeur) on sèche et imprime la réserve. Si on applique de l'acétate de soude il se forme, au développement, le sel de soude de l'acide fort et de l'acide acétique. On peut empêcher la réaction

d'oxydation. Si on applique un réducteur (hydrosulfite, hyposulfite, etc.), l'oxydant est détruit et le développement n'a pas lieu. L'opération doit se terminer par un savonnage à chaud éliminant complètement l'Indigosol non transformé.

Les réserves colorées sont obtenues d'après le même principe, mais en incorporant à la réserve des produits convenables. Les exemples suivants font entrevoir les possibilités quasi infinies de cette technique.

Réserves en Colorants pour cuve sous Indigosols. — On foularde en Indigosol-nitrite, et on surimprime en couleur de cuve alcaline. Au vaporisage, cette dernière se développe et se fixe. On passe ensuite en bain acide où l'Indigosol s'oxyde, sauf aux endroits rendus alcalins par la couleur de cuve.

Réserves en colorants Rapides-solides sous Indigosols. — On foularde en Indigosol-vapeur et sèche, puis on imprime la couleur Rapide-solide à laquelle on a incorporé de l'hyposulfite de soude et de l'acétate de soude. Au vaporisage, l'Indigosol se développe sauf aux endroits contenant le réducteur et l'acétate ; le colorant Rapide-solide se développe également grâce aux actions simultanées du vaporisage et de l'acide acétique mis en liberté.

Réserves en colorants Rapidogènes sous Indigosols. — On foularde en Indigosol-nitrite et surimprime en couleur Rapidogène contenant de l'oxyde de zinc et de l'hypo-sulfite. On foularde ensuite dans un bain contenant de l'acide oxalique et de l'acide formique, puis on sèche sur tambour chaud. L'acide oxalique développe l'Indigosol, sauf aux endroits imprimés en Rapidogènes, qui sont fortement alcalins et réducteurs. L'oxyde de zinc empêche le Rapidogène d'être décomposé par l'acide oxalique, et l'acide formique permet la formation du colorant azoïque. IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Réserves avec Indigosols sous des Colorants d'autres classes. — Les Indigosols se prêtent admirablement bien à l'obtention de réserves sous Noir d'aniline.

On imprime sur le tissu blanc une couleur Indigosol-bichromate rapide à laquelle on a ajouté de l'acétate de zinc. On sèche, foularde en Noir d'aniline et passe au vaporisage. Le noir ne se développe pas aux endroits chargés en sel de zinc, où l'acidité minérale est remplacée par une acidité organique. On passe ensuite en bain de bichromate où l'Indigosol s'oxyde.

Réserves sous Bleu Variamine. — Plusieurs procédés sont possibles ; ils sont basés sur le fait que la copulation du sel pour Bleu Variamine et du Naphtol AS n'a pas lieu en présence de certains sels acides, comme le sulfate d'alumine. Par exemple, on peut foularder le tissu dans une solution alcaline de Naphtol AS, et surimprimer avec une couleur Indigosol-chlorate à laquelle on a ajouté du sulfate d'alumine. L'Indigosol se développe par simple étendage à l'air. On passe ensuite en bain de sel pour Bleu Variamine, et la copulation se produit sauf au droit des réserves.

Réserves sous Colorants pour cuve. — On a vu page 198 que certains sels de métaux lourds réservaient les Colorants pour cuve. Ces réserves peuvent être colorées au moyen d'Indigosols. Par exemple on imprime sur tissu blanc une couleur Indigosol-vapeur à laquelle on a incorporé un sel de cuivre, de plomb, de manganèse (en particulier le m-nitro-benzène sulfonate de manganèse). On développe l'Indigosol par vaporisage, puis on passe le tissu dans un bain contenant le leuco-dérivé du colorant pour cuve. Après oxydation, celui-ci ne reste fixé qu'aux endroits ne contenant pas les sels métalliques incorporés à la réserve.

Il est assez difficile de déterminer l'importance relative des diverses classes de colorants intervenant dans l'impression. En ce qui concerne les fibres animales il est incontestable que l'emploi des Colorants acides est prépondérant. Pour les fibres végétales, les Colorants pour cuve, les dérivés des Naphtols AS et les Indigosols se partagent la vedette, mais ils sont loin d'avoir détrôné les Colorants directs et directs diazotables. Ceux-ci permettent d'obtenir des fonds rongeables à des prix de revient très intéressants, et ils ont conservé tout leur intérêt pour les articles de qualité moyenne ou ordinaire. Seuls les colorants basiques subissent une éclipse marquée au profit des produits plus solides. Quant au Noir d'aniline il conserve une suprématie indiscutée en raison de son bas prix et de ses excellentes solidités générales, tant pour l'impression directe que pour les réserves.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

En français :

- P. BARY. — *Les fibres textiles et la teinture* (Dunod, Paris, 1934)
- M. BATTEGAY. — *La Cellulose* (Hermann et C^{ie}, Paris, 1935).
- J. G. BELTZER. — *La grande industrie tinctoriale* (Dunod, Paris, 1906).
- J. G. BELTZER et J. PERSOZ. — *Les Matières cellulosiques* (Béranger, Paris, 1911).
- BILLOT-MORNET. — *Le Blanchiment à l'eau oxygénée* (L'Air Liquide, Paris, 1935).
- A. CHAPLET. — *Le Blanchiment* (Gauthier-Villars, Paris, 1926).
- L. DISERENS. — *Les rongeurs et les réserves* (L'Édition Textile, Paris, 1923).
- R. DUBRISAY. — *Phénomènes Colloïdaux* (Armand Colin, Paris, 1936).
- JUSTIN-MUELLER. — *Les phénomènes de teinture* (L'Édition textile, Paris, 1930).
- P. LEDERLIN. — *Blanchiment, teinture, impression et apprêts* (Baillièrre et Fils, Paris, 1927).
- A. LETELLIER. — *La teinture et l'impression expliquées par la chimie* (Hermann à Paris, 1924).
- G. MARTIN. — *Les Matières colorantes artificielles* (Armand Colin, Paris, 1935).
- J. NIEDERHAUSER. — *Annuaire 1933 des Anciens Élèves de l'École Supérieure de chimie de Mulhouse.*
- E. NOELTING et LEHNE. — *Le Noir d'aniline et ses applications à la teinture et à l'impression* (Béranger, Paris, 1903).
- J. PERSOZ. — *L'impression des tissus* (Masson, Paris, 1846).
- A. SANSONE. — *La teinture et l'impression des textiles* (Béranger, Paris, 1927).

- E. SERRE. — *La teinture du coton* (Dunod, Paris, 1933).
H. SPÉTEBROOT. — *Traité de la teinture moderne* (Dunod, Paris, 1927).
TH. VOLTZ. — Annuaire 1933 des Anciens Élèves de l'École Supérieure de chimie de Mulhouse.
Manuels d'applications des Fabricants de Matières colorantes.
Revue générale des Matières colorantes (Paris).
Revue Tiba, Rusta (Paris).

En allemand :

- GEORGIEVICS, HALLER, LICHTENSTEIN. — *Handbuch des Zeugdrucks* (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1930).
E. J. HEUSER. — *Die Apparatfärberei* (Springer, Leipzig, 1913).
F. ULMANN. — *Enzyklopädie der technischen Chemie* (Urban et Schwartzberg, Berlin, 2^e édition).
Deutscher Färberkalender (Franz Eder, Wittenberg).
Revue : Melliland Textilberichte (Marcel Melliland, Heidelberg).
-

TABLE DES FIGURES

	Pages
FIG. 1. — Réaction d'Allwörden sur une fibre de laine intacte.	9
FIG. 2. — Léviathan.....	34
FIG. 3. — Appareil pour le blanchiment à l'eau oxygénée	39
FIG. 4. — Cuve de débouillissage (Autoclave)	45
FIG. 5. — Types de courbes permettant de déterminer le pouvoir d'unisson des colorants directs sur viscosse.....	116
FIG. 6. — Appareil de teinture par circulation pour bourre ou pour écheveaux (genre Obermaier)	137
FIG. 7. — Appareil à guindres pour la teinture des écheveaux	141
FIG. 8. — Appareil pour la teinture des écheveaux de laine	142
FIG. 9. — Appareil de teinture par circulation pour bobines	145
FIG. 10. — Appareil pour la teinture des tissus	147
FIG. 11. — Foulard	149
FIG. 12. — Jigger simple à exprimeur	150
FIG. 13. — Machine à teindre au large en Indigo, à 3 compartiments	152
FIG. 14. — Machine à imprimer 4 couleurs	162
FIG. 15. — Machine à Noir Prud'homme	164

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	1

PREMIÈRE PARTIE

Les fibres textiles.

CHAPITRE PREMIER. — Propriétés des fibres textiles	3
--	---

Propriétés des fibres cellulosiques, p. 3. — Propriétés des fibres animales, p. 8. (Laine, p. 8. — Soie, p. 12.). — Différenciation des fibres textiles, p. 15.

DEUXIÈME PARTIE

Blanchiment.

CHAPITRE II. — Produits utilisés dans l'industrie du blanchiment	17
--	----

Agents de blanchiment oxydants, p. 22. — Agents de blanchiment réducteurs, p. 29.

CHAPITRE III. — Blanchiment des fibres animales .	32
---	----

Laine, p. 32. — Soie, p. 40. — Blanchiment des articles teints, p. 42.

CHAPITRE IV — Blanchiment des fibres végétales . 43

Coton, p. 43. — Lin, p. 50. — Blanchiment des articles teints, p. 51. — Blanchiment des articles mixtes, p. 51.

TROISIÈME PARTIE

X Teinture.

CHAPITRE V. — Définitions et théories relatives aux phénomènes de teinture 53

Théories des phénomènes de teinture, p. 54.

CHAPITRE VI. — Teinture de la laine 60

Principes généraux de la teinture de la laine, p. 61. — Applications des diverses classes de colorants à la teinture de la laine, p. 65.

CHAPITRE VII. — Charge et teinture de la soie 76

Charge de la soie, p. 76. — Principes généraux de la teinture de la soie, p. 79. — Application des diverses classes de colorants à la teinture de la soie, p. 81.

CHAPITRE VIII. — Teinture du coton et autres fibres cellulosiques naturelles 87

Principes généraux de la teinture du coton, p. 87. — Application des diverses classes de colorants à la teinture du coton, p. 88. — Teinture des fibres cellulosiques naturelles autres que le coton, p. 112.

CHAPITRE IX. — Teinture des rayones 113

Teinture des rayones de cellulose régénérée, p. 114. — Teinture de l'acétyl-cellulose, p. 118.

CHAPITRE X. — Teinture des articles mixtes 121

Teinture des articles mi-laine (laine et coton), p. 122. — Teinture des articles laine et soie (Gloria),

p. 125. — Teinture des articles laine et acétyl-cellulose, p. 127. — Teinture des articles coton et soie (mi-soie), p. 127. — Teinture des articles coton-viscose, p. 129. — Teinture des articles coton et acétyl-cellulose, p. 131. — Teinture des articles contenant à la fois des fibres animales, des fibres celluloses et de l'acétyl-cellulose, p. 132.

✕ CHAPITRE XI. — Le matériel et les opérations mécaniques de la teinture 134

Teinture en bourre, p. 134. — Teinture du coton en rubans de carde et de la laine en rubans de peigné, p. 138. — Teinture des filés, p. 138. — Teinture des tissus, p. 146.

QUATRIÈME PARTIE

Impression.

✕ CHAPITRE XII. — Généralités sur la technique de l'impression 155

Principes de l'impression, p. 156. — Principaux produits utilisés en impression, p. 157. — Matériel utilisé en impression, p. 160.

✕ CHAPITRE XIII. — Impression sur fibres animales. 166

Impression sur laine, p. 146. — Impression sur soie, p. 174.

✕ CHAPITRE XIV. — Impression sur fibres végétales 177

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE 211

TABLE DES FIGURES 213

TABLE DES MATIÈRES 215

COLLECTION ARMAND COLIN

Directeur : Paul MONTEL, Professeur à la Sorbonne

Chaque volume in-16 (11×17), broché 10 ..
Relié. 12 fr.

“Vulgariser sans abaisser”

- N° 1. **Rayonnement** (Principes scientifiques de l'Éclairage) (2^e édition), par A. BLANC, Doyen de la Faculté des Sciences de Caen (35 figures).
- N° 2. **La Construction du Vaisseau de guerre**, par E. JAMMY, Ingénieur en chef aux Forges et Chantiers de la Méditerranée (183 figures, 4 planches hors texte).
(Ouvrage couronné par la Ligue maritime et coloniale française.)
- N° 3. **Cinématique et Mécanismes** (2^e édition), par R. BRICARD, Professeur à l'École Centrale et au Conservatoire des Arts et Métiers (79 figures).
- N° 4. **L'École classique française** : Les doctrines et les hommes (1660-1715) (3^e édition), par A. BAILLY, Professeur au Lycée Pasteur.
- N° 5. **Éléments d'Agriculture coloniale : Plantes à huile**, par Yves HENRY, Ingénieur agronome, Inspecteur général de l'Agriculture aux Colonies (35 figures).
- N° 6. **Télégraphie et Téléphonie sans fil** (8^e édition), par C. GUTTON, Correspondant de l'Institut, Directeur du Laboratoire National de Radioélectricité (128 figures).
- N° 7. **Théorie cinétique des Gaz** (3^e édition), par E. BLOCH, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris (7 figures).
- N° 8. **Traité pratique de Géométrie descriptive** (2^e édition), par J. GEFFROY, Ingénieur des Arts et Manufactures (248 figures).
- N° 9 - 10. **Statique et Dynamique** : Tomes I et II (2^e édition), par H. BÉGHIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris (227 figures).
- N° 11. **Éléments d'Electricité** (5^e édition), par Ch. FABRY, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne et à l'École Polytechnique (70 figures).
- N° 12. **La Fonte** : Élaboration et Travail (2^e édition), par le Colonel J. ROUELLE (29 figures).
- N° 13. **L'Héritage** (2^e édition), par E. RABAUD, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris (34 figures).

- N° 14. **Principes de l'Analyse chimique** (2^e édition), par V. AUGER, Professeur de Chimie analytique à la Sorbonne (77 figures).
- N° 15. **Les Pyrénées** (3^e édition), par M. SORRE, Recteur de l'Académie d'Aix-Marseille (3 cartes dans le texte, 3 cartes hors texte, 6 photographies).
- N° 16. **Chimie et Fabrication des Explosifs** (2^e édition), par P. VEROLA, Ingénieur en chef des Poudres (9 figures).
- N° 17. **La Révolution française**, par A. MATHIEZ, Chargé du Cours d'histoire de la Révolution française à l'Université de Paris. Tome I : *La Chute de la Royauté* (5^e édition).
- N° 18. **Les grands Marchés des Matières premières** (6^e édition), par F. MAURETTE, Chef de la Division Scientifique du Bureau international du Travail (S. D. N.) à Genève (8 cartes et 3 graphiques).
- N° 19. **L'Industrie du Fer en France** (2^e édition), par J. LEVAINVILLE, Docteur ès lettres, Vice-Président de la Chambre Syndicale des Mines de fer de l'Ouest de la France (4 cartes).
(Ouvrage couronné par la Société de Géographie de Paris.)
- N° 20. **L'Acier : Élaboration et Travail** (2^e édition), par le Colonel J. ROUELLE (45 figures).
- N° 21. **Le Droit ouvrier : Tableau de la Législation française actuelle** (2^e édition), par G. SCALLE, Professeur à la Faculté de Droit de Paris.
- N° 22. **Les Maladies dites Vénériennes** (2^e édition), par le D^r P. RAVAUT, Membre de l'Académie de Médecine, Médecin de l'Hôpital Saint-Louis (22 figures).
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Béliou.)
- N° 23. **La Houille blanche** (2^e édition), par H. CAVAILLÈS, Professeur à la Faculté des Lettres de Bordeaux (8 cartes et 4 figures).
- N° 24. **Propriétés générales des Sols en Agriculture**, par G. ANDRÉ, de l'Institut, Professeur à l'Institut Agronomique.
- N° 25. **Vue générale de l'Histoire d'Afrique** (2^e édition), par G. HARDY, Recteur de l'Académie d'Alger.
- N° 26. **Les Instruments d'Optique** (3^e édition), par H. PARISELLE, Recteur de l'Académie de Besançon (82 fig.).
- N° 27. **Le Naturalisme français** (2^e édition), par P. MARTINO, Recteur de l'Académie de Poitiers.
- N° 28. **Théorie du Navire : Tome I**, par M. LE BESNERAIS, Ingénieur en chef du Génie Maritime (61 figures).
- N°s 29 - 30. **Éléments de Paléontologie : Tomes I et II** (2^e édition), par E. LILLIAD, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris (93 figures).

- N° 31. **Le Ballon, l'Avion, la Route aérienne**, par M. LARROUY, Ingénieur de l'École Sup. d'Aéronautique (25 fig.).
- N° 32. **La Société Féodale (3^e édition)**, par J. CALMETTE, Professeur à l'Université de Toulouse.
- N° 33. **Les Bois coloniaux**, par H. LECOMTE, Membre de l'Institut, Professeur au Muséum (28 figures).
- N° 34. **Probabilités, Erreurs (4^e édition)**, par Emile BOREL, de l'Institut, Professeur à la Sorbonne, et R. DELTHEIL, Doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse (10 fig.).
- N° 35. **Physique du Globe (2^e édition)**, par Ch. MAURAIN, de l'Institut, Doyen de la Faculté des Sciences de Paris (21 figures).
- N° 36. **L'Atmosphère et la prévision du Temps (2^e édition)**, par J. ROUCH, Capitaine de Frégate, ancien Chef du Service Météorologique des Armées (36 figures).
- N° 37. **Les Méthodes actuelles de la Chimie (2^e édition)**, par P. JOLIBOIS, Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines (45 figures).
- N° 38. **Les Coopératives de consommation en France**, par B. LAVERGNE, Prof. à la Faculté de Droit de Lille.
- N° 39. **La Grande Guerre (1914-1918)**, par le général THEVENET, ancien Gouverneur de Belfort (15 cartes).
- N° 40. **Mines et Torpilles**, par Henri STROH, Ingénieur en chef de la Marine (40 figures).
- N°s 41, 42, 43. **Chimie minérale (2^e édition)**, par H. COPAUX, Professeur à l'École de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, et H. PERPÉROT, Sous-Chef de travaux pratiques à l'École de Physique et de Chimie (3 volumes illustrés de 136 figures).
- N° 44. **Éléments de Géométrie analytique (2^e édition)**, par A. TRESSE, Docteur ès sciences, Inspecteur général de l'Instruction Publique (91 figures).
- N° 45. **Le Félibrige**, par Émile RIPERT, Professeur à la Faculté des Lettres de l'Université d'Aix-Marseille.
- N° 46. **Le Blocus et la Guerre sous-marine**, par A. LAURENS, Capitaine de Vaisseau, Chef de la Section historique de l'État-Major de la Marine.
- N°s 47 - 48. **Alternateurs et Moteurs synchrones : Tomes I et II (2^e édition)**, par E. ROTH, Ingénieur en chef des Services techniques de la Société Générale de Constructions électriques et mécaniques Als-Thom (167 figures).
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Hébert.)
- N° 49. **Éléments d'Agriculture coloniale : Plantes à fibres**, par Yves HENRY, Ingénieur agronome, Inspecteur général de l'Agriculture aux Colonies (55 figures).

- N° 50. **Astronomie générale** (2^e édition), par Luc PICART, Membre de l'Institut, Directeur de l'Observatoire de Bordeaux (42 figures).
- N° 51. **L'Après-guerre et la Politique commerciale** (2^e édition), par Cl.-J. GIGNOUX.
(Ouvrage couronné par la Société de Géographie Commerciale.)
- N° 52. **La Révolution française**, par A. MATHIEZ, Chargé du Cours d'histoire de la Révolution française à l'Université de Paris. Tome II : *La Gironde et la Montagne* (4^e édition).
- N° 53. **L'Angleterre au XIX^e siècle, son évolution politique** (2^e édition), par Léon CAHEN, Professeur au Lycée Condorcet.
- N° 54. **Balistique extérieure**, par J. OTTENHEIMER, Ingénieur principal d'Artillerie navale (48 figures et 4 planches).
- N° 55. **Piles et Accumulateurs électriques** (2^e édition), par L. JUMAU, Ingénieur (76 figures).
- N° 56. **Les Alpes françaises** (3^e édition), par R. BLANCHARD, Professeur à l'Université de Grenoble (23 cartes et graphiques).
- N° 57. **Les Courants alternatifs** (3^e édition), par Pierre SÈVE, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille (127 fig.).
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Hébert.)
- N° 58. **Rome et les Lettres latines** (2^e édition), par A. DUPOUY, Professeur au Lycée Michelet, à Paris.
- N° 59. **Théorie du Navire** (Tome II), par M. LE BESNERAIS, Ingénieur en chef du Génie Maritime (35 figures).
- N° 60. **Calculs numériques et graphiques** (3^e édition), par Émile GAU, Directeur de l'Enseignement en Tunisie (33 figures).
- N° 61. **Les Industries de la Soie en France**, par P. CLERGET, Directeur de l'École de Commerce de Lyon (10 graphiques, 15 tableaux statistiques).
- N° 62. **Les Industries de fixation de l'Azote** (2^e édition), par Marcel GUICHARD, Professeur à la Sorbonne (21 fig.).
- N° 63. **Le Saint-Siège, l'Église catholique et la Politique mondiale** (2^e édit.), par Maurice PERNOT, Agrégé de l'Université, ancien Membre de l'École française de Rome.
- N° 64. **La France économique et sociale au XVIII^e siècle** (2^e édition), par Henri SÉE, Professeur honoraire à l'Université de Rennes.
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences morales et politiques.)
- N° 95. **Les Submersibles**, par G. RABEAU, Ingénieur du Génie Maritime, et A. LAURENS, Capitaine de Vaisseau, Chef de la Section historique de l'État-Major de la Marine (44 figures).
- N° 66. **Les Doctrines économiques en France depuis 1870** (3^e édition), par G. PIROU, Professeur à la Faculté de Droit de Paris.

- N° 67. **Introduction à la Géologie** (4^e édit.), par J. LEUBA, Docteur ès sciences (60 figures).
- N° 68. **La Renaissance des Lettres en France, de Louis XII à Henri IV** (2^e édition), par J. PLATTARD, Professeur à la Faculté des Lettres de Poitiers.
- N° 69. **Parnasse et Symbolisme** (4^e édition), par P. MARTINO, Recteur de l'Académie de Poitiers.
- N° 70. **Les Moteurs à explosion** (2^e édition), par E. MARCOTTE, Ingénieur-Conseil (I. C. F.), Professeur à l'École spéciale des Travaux publics (61 figures).
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Trémond.)
- N° 71. **Le Magnétisme** (2^e édition), par P. WEISS, Correspondant de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, et G. FOEX, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg (69 figures).
- N° 72-73. **Éléments de Calcul différentiel et de Calcul intégral** : Tomes I et II (3^e édition), par Th. LECONTE, Inspecteur général de l'Instruction publique, et R. DELTHEIL, Doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse.
- N° 74. **Peuples et Nations des Balkans. Géographie politique** (2^e édition), par Jacques ANCEL, Professeur à l'Institut des Hautes Études internationales, Examineur d'admission à l'École militaire de Saint-Cyr (3 cartes).
(Ouvrage couronné par la Société de Géographie, Médaille d'or.)
- N° 75. **Transport de l'électricité**, par René COUFFON, Ingénieur des Arts et Manufactures (45 figures).
- N° 76. **Les Alpes, Géographie générale** (2^e édition), par Emm. DE MARTONNE, Professeur à la Sorbonne (24 cartes ou graphiques).
- N° 77. **Les Moteurs à combustion** (2^e édition), par E. MARCOTTE, Ingénieur-Conseil (I. C. F.), Professeur à l'École Spéciale des Travaux publics (37 figures).
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Trémond.)
- N° 78. **La Transformation de l'énergie électrique : I. Transformateurs**, par R. CARTON, Ingénieur E.M.I., et P. DUMARTIN, Ingénieur A. et M.I.E.G. (88 figures).
- N° 79. **Les Origines du Capitalisme moderne. Esquisse historique** (1^{re} édition, 2^e tirage), par Henri SÉE, Professeur honoraire à l'Université de Rennes.
(Ouvrage recommandé par le Comité du Livre français France-Amérique.)
- N° 80. **Balistique intérieure**, par J. OTTENHEIMER, Ingénieur principal d'Artillerie navale (37 figures).
- N° 81. **La Pensée française au XVIII^e siècle** (4^e édition), par Daniel MORNET, Professeur à la Sorbonne.
- N° 82. **Mesures Électriques** (2^e édition), par Jean GRANIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon (85 figures).
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Hébert.)

- N° 83. **La Littérature italienne**, par Th. LAIGNEL, Professeur agrégée d'italien au Lycée de jeunes filles de Lyon.
- N° 84. **L'Organisation scientifique du Travail** (2^e édition), par Georges BRICARD, Ingénieur en chef du Génie Maritime (34 figures).
- N° 85-86. **Les Courants de la Pensée philosophique française** : Tomes I et II (2^e édition), par A. CRESSON, Professeur de Philosophie au Lycée Louis-le-Grand.
- N° 87. **Principes de l'Électrochimie** (2^e édition), par J. PONSINET, Ingénieur des Manufactures de l'Etat (35 figures).
- N° 88. **Syndicats et Coopératives agricoles**, par Michel AUGÉ-LARIBÉ, Secrétaire général de la Confédération nationale des Associations agricoles.
- N° 89-90. **La Tuberculose** (1^{re} édition, 2^e tirage), par le Docteur Édouard RIST, Membre de l'Académie de Médecine, Médecin de l'Hôpital Laënnec et du Dispensaire Léon Bourgeois. Un volume double (25 figures et 6 graphiques).
Ce vol. double de 356 p. est vendu broché. 21 fr., relié. 23 fr.
- N° 91. **Les Expériences monétaires contemporaines** (2^e édit.), par George-Edgar BONNET, Directeur général adjoint de la Compagnie du Canal de Suez.
(Couronné par l'Académie des Sciences morales et politiques, Prix Limantour.)
- N° 92. **Histoire de la Langue Allemande** (2^e édition), par E. TONNELAT, Professeur à l'Université de Strasbourg (1 carte hors texte).
- N° 93. **La Révolution française**, par A. MATHIEZ, Tome III : *La Terreur* (4^e édition).
- N° 94. **La Cinématographie**, par Lucien BULL, Sous-Directeur de l'Institut Marey (36 figures).
- N° 95. **La Littérature française contemporaine** : *Poésie, Roman, Idées* (4^e édition), par André BILLY.
- N° 96. **La Vie de la Cellule végétale**. Tome I : *La Matière vivante* (2^e édition), par R. COMBES, Professeur à la Sorbonne (16 figures).
(Couronné par l'Académie des Sciences, Prix de Parville.)
- N° 97. **Psychologie expérimentale** (3^e édition), par Henri PIÉRON, Professeur au Collège de France et à l'Institut de Psychologie (11 figures ou graphiques).
- N° 98. **La Civilisation athénienne** (2^e édition), par P. CLOCHÉ, Prof. à la Faculté des Lettres de Besançon (15 fig., 1 carte).
- N° 99. **Appareils et Méthodes de Mesures mécaniques**, par le Lieutenant-Colonel J. RAIBAUD, Chef des Travaux pratiques de Mécanique à l'École Polytechnique (87 fig.).
- N° 100. **L'École romantique française** : *les doctrines et les hommes* (2^e édition), par J. RAIBAUD, Agrégé des Lettres, Directeur de la Fondation Deutsch de la Meurthe.
(Couronné par l'Académie française, Prix Montyon.)

- N° 101. **Éléments de Thermodynamique** (3^e édition), par Ch. FABRY, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne et à l'École Polytechnique (39 figures).
- N° 102. **Introduction à la Psychologie collective** (2^e édit.), par le D^r Charles BLONDEL, Correspondant de l'Institut, Professeur à la Faculté des Lettres de Strasbourg.
- N° 103. **Nomographie**, par M. FRÉCHET, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, et H. ROULLET, Ingénieur, Professeur à l'École nationale technique de Strasbourg (79 figures).
- N° 104. **L'Ancien Régime et la Révolution russes** (2^e édition), par Boris NOLDE, ancien Professeur à la Faculté de Droit de Pétrograd.
(*Couronné par l'Académie des Sciences morales et politiques, Prix Perret.*)
- N° 105. **La Monarchie d'Ancien Régime en France, de Henri IV à Louis XIV** (2^e édition), par Georges PAGÈS, Membre de l'Institut, Professeur d'Histoire moderne à la Faculté des Lettres de Paris.
- N° 106. **Le Théâtre français contemporain** (2^e édition), par Edmond SÉE.
- N° 107. **Hygiène de l'Européen aux Colonies** (2^e édition), par le D^r Ch. JOYEUX, Prof. agrégé à la Faculté de Médecine de Marseille.
- N° 108. **Grammaire descriptive de l'Anglais parlé**, par Joseph DELCOURT, Docteur ès lettres, Professeur au Lycée Pasteur, à Paris.
- N° 109. **La Vie de la Cellule végétale. Tome II : Les enclaves de la matière vivante**, par R. COMBES, Professeur à la Sorbonne (13 figures).
(*Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix de Parville.*)
- N° 110. **La Formation de l'État français et l'Unité française, des Origines au milieu du XVI^e siècle** (2^e édition), par G. DUPONT-FERRIER, Membre de l'Institut, Professeur à l'École Nationale des Chartes.
(*Couronné par l'Académie des Sciences morales et politiques, Prix Audiffred.*)
- N° 111. **Nos Grands Problèmes Coloniaux** (2^e édition), par Georges HARDY, Recteur de l'Académie d'Alger.
(*Couronné par l'Académie des Sciences morales et politiques, Prix Perret.*)
- N° 112. **Le Calcul vectoriel** (2^e édition), par Raoul BRICARD, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers et à l'École Centrale des Arts et Manufactures.
- N° 113. **Ondes et Électrons** (2^e édit.), par Pierre BRICOUT, Docteur ès sciences, Répétiteur à l'École Polytechnique.
- N° 114. **La Littérature de l'Université de Paris**, par Léon LEGRAS, Professeur à l'Université de Paris.
(*Ouvrage couronné par l'Académie française, Prix Bordin.*)

- N° 115. **Essences naturelles et Parfums**, par Raymond DELANGE, Chef des Services scientifiques des Fabriques de Laire.
- N° 116. **La Formation de l'Unité Italienne**, par Georges BOURGIN, Ancien membre de l'École française de Rome, Conservateur adjoint aux Archives nationales.
(*Ouvrage couronné par l'Académie française.*)
- N° 117. **La Justice pénale d'aujourd'hui**, par H. DONNEDIEU DE VABRES, Professeur à la Faculté de Droit de Paris.
(*Ouvrage recommandé par le Comité du Livre français France-Amérique.*)
- N° 118. **Les grands courants de la Pensée antique (2^e édition)**, par A. RIVAUD, Correspondant de l'Institut, Professeur à la Sorbonne.
- N° 119. **Les Systèmes philosophiques (3^e édition)**, par A. CRESSON, Professeur de Philosophie au Lycée Louis-le-Grand.
- N° 120. **Les Rayons X (2^e édition)**, par Jean THIBAUD, Docteur ès sciences, Ingénieur E. S. E., Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.
- N° 121. **Les Quanta**, par Georges DÉJARDIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon (34 figures).
- N° 122. **Les Anciennes Civilisations de l'Inde**, par Gaston COURTILLIER, Chargé de Cours à la Faculté des Lettres de Strasbourg (5 planches hors texte).
- N° 123. **Couleurs et Pigments des Êtres vivants**, par le Docteur Jean VERNE, Docteur ès sciences, Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris (26 figures).
(*Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Gama-Mochado.*)
- N° 124. **Pétroles naturel et artificiels**, par J.-J. CHARTRON, Ingénieur (52 figures).
- N° 125. **La Téléphonie**, par Robert DREYFUS, Ingénieur des Postes et Télégraphes.
- N° 126. **L'Islam**, par Henri MASSÉ, Professeur à l'École Nationale des Langues orientales.
- N° 127. **Principes de Psychologie appliquée**, par le D^r Henri WALLON, Directeur à l'École des Hautes-Études, Professeur à l'Institut de Psychologie de l'Université de Paris.
(*Couronné par l'Académie des Sciences morales et politiques, Prix Louis Liard.*)
- N° 128. **La Belgique contemporaine (1780-1930)**, par Franz VAN KALKEN, Professeur à l'Université de Bruxelles.
(*Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences morales et politiques.*)
- N° 129. **Soies artificielles et Matières plastiques**, par R. GABILLON, Ingénieur-Chimiste I. C. N., Chimiste principal du Service des Poudres (21 figures).
- N° 130. **La Thérapeutique moderne**, par le D^r G. FLORENCE, Prof. agrégé à la Faculté de Médecine de Lyon.

- N° 131. **La Transformation de l'Énergie électrique : II. Commutatrices et Redresseurs**, par H. GIROZ, Ingénieur E. S. E. (65 figures).
- N°s 132-133. **La Musique contemporaine en France**, par René DUMESNIL : *Tomes I et II.*
(Ouvrage couronné par l'Académie des Beaux-Arts, Prix Bordin.)
- N° 134. **Le Sommeil**, par le Docteur J. LHERMITTE, Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.
- N° 135. **Constitution et Gouvernement de la France**, par L. TROTABAS, Prof. à la Faculté de Droit de Nancy.
- N° 136. **Les Problèmes de la Vie mystique**, par R. BASTIDE, Agrégé de Philosophie, Professeur au Lycée de Valence.
- N° 137. **Le Maroc**, par J. CÉLERIER, Professeur à l'Institut des Hautes-Études marocaines à Rabat (3 graphiques et 6 cartes).
- N° 138. **Théorie mathématique des Assurances**, par H. GALBRUN, Docteur ès sciences, Actuaire de la Banque de Paris et des Pays-Bas.
- N° 139. **Histoire d'Espagne**, par Rafaël ALTAMIRA Y CREVEA, Professeur à l'Université de Madrid.
- N° 140. **Électricité et Radiologie médicales**, par le D^r L. GALLY, Radiologiste des Hôpitaux de Paris, et le D^r P. ROUSSEAU, ancien Interne des Hôpitaux de Paris, Chef du laboratoire d'Electrologie à la Faculté de Médecine de Paris (56 figures).
- N° 141. **Cicatrisation et Régénération**, par Jacques MILLOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris (32 figures).
- N° 142. **La Crise britannique au XX^e siècle (4^e édition)**, par André SIEGFRIED, Membre de l'Institut, Professeur au Collège de France (2 cartes et 2 graphiques).
- N° 143. **La Photographie**, par M. HESSE et Cl. AMÉDÉE-MANNHEIM, anciens Élèves de l'École Polytechnique (80 figures).
- N° 144. **La Littérature comparée**, par Paul VAN TIEGHEM, Docteur ès lettres, Professeur au Lycée Louis-le-Grand, chargé de Conférences de Littérature comparée à la Sorbonne.
- N° 145. **Les Vitamines (2^e édition)**, par M^{me} L. RANDOIN, Directeur du Laboratoire de Physiologie de la Nutrition à l'École des Hautes Etudes et à l'Institut des Recherches agronomiques, et H. SIMONNET, Chef des travaux de physiologie à l'École vétérinaire d'Alfort (9 graphiques, 70 figures).
- N° 146. **La Littérature anglaise**, par Paul DOTTIN, Professeur à la Faculté des Lettres de Toulouse.

- N° 147. **L'Auvergne**, par Philippe ARBOS, Professeur à l'Université de Clermont-Ferrand (*12 cartes et graphiques*).
- N° 148. **Introduction à la Mécanique des Fluides**, par Adrien FOCH, Professeur à la Sorbonne (*55 figures*).
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Boileau.)
- N° 149. **Socialismes français : Du « Socialisme utopique » à la « Démocratie industrielle »** (2^e édition), par C. BOUGLÉ, Professeur à la Sorbonne, Directeur de l'École Normale Supérieure.
- N° 150. **Les Crises allemandes (1919-1931)**, par A. RIVAUD, Correspondant de l'Institut, Professeur à la Sorbonne et à l'École libre des Sciences politiques.
- N° 151. **La France et l'Allemagne depuis dix siècles**, par G. ZELLER, Maître de Conférences à la Faculté des Lettres de Strasbourg.
- N° 152. **Géographie des Plantes**, par Henri GAUSSEN, professeur à l'Université de Toulouse (*8 cartes et figures*).
- N° 153. **Géographie des Animaux**, par Marcel PRENANT, Professeur à la Sorbonne (*4 cartes*).
- N° 154. **Mathématiques financières**, par J. DUBOURDIEU, Docteur ès sciences, Actuaire adjoint à la Banque de Paris et des Pays-Bas (*9 figures*).
- N° 155. **Fleuves et Rivières**, par Maurice PARDE, Professeur à l'École des Ingénieurs hydrauliciens de l'Université de Grenoble (*18 graphiques et cartes*).
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Gay.)
- N° 156. **La Manutention mécanique**, par Marcel LEGRAS, ancien Élève de l'École Polytechnique, Ingénieur-Conseil (*95 figures*).
- N° 157. **Les Sociétés italiennes, du XIII^e au XV^e siècle**, par Julien LUCHAIRE, Inspecteur général de l'Instruction publique (*5 cartes*).
- N° 158. **Les Phénomènes sociaux chez les animaux**, par François PICARD, Professeur à la Sorbonne (*9 figures*).
- N° 159. **Le Problème moral et les Philosophes**, par A. CRESSON, Docteur ès lettres, Professeur de philosophie au Lycée Louis-le-Grand.
(Couronné par l'Académie des Sciences Morales et Politiques, Prix Louis Liard.)
- N° 160. **Les Principes du Droit Civil**, par Henry SOLUS, Professeur à la Faculté de Droit de Paris.
- N° 161. **Les Bases historiques de la Finance moderne**, par Robert BIGO, Professeur à l'École des Hautes Études Sociales.
- N° 162. **Télévision et Transmission des images**, par René MESNÉ, Professeur à l'École Supérieure d'Electricité (*97 figures*).

- N° 163. **Machines automatiques, mécaniques et électriques**, par P. MAURER, Ingénieur en chef de la C. P. D. E., Professeur à l'École d'électricité et de mécanique industrielles et à l'École d'électricité Bréguet (42 figures).
- N° 164. **La France méditerranéenne**, par Jules SION, Professeur à l'Université de Montpellier (8 cartes).
(*Couronné par l'Académie des Sciences. Prix Delalande-Guérineau.*)
- N° 165. **La Science française depuis le XVII^e siècle**, par Maurice CAULLERY, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne.
- N° 166. **Acoustique**, par Adrien FOCH, Professeur à la Sorbonne (67 figures).
- N° 167. **Les Régimes électoraux**, par Georges LACHAPPELLE.
- N° 168. **Histoire des Pays Baltiques**, par Jean MEUVRET, Agrégé de l'Université (5 cartes).
(*Médaille décernée par l'Académie des Sciences morales et politiques.*)
- N° 169. **L'Afrique centrale**, par Maurice ROBERT, Professeur à l'Université de Bruxelles (8 cartes et graphiques).
(*Ouvrage couronné par la Société de Géographie Commerciale. Médaille Grudy.*)
- N° 170. **L'Irlande**, par A. RIVOALLAN, Professeur au Lycée Janson-de-Sailly (2 cartes).
(*Ouvrage couronné par l'Académie française. Prix d'Académie.*)
- N° 171. **La Pensée allemande**, de Luther à Nietzsche, par Jean-Édouard SPENLÉ, Recteur de l'Académie de Dijon.
- N° 172. **Le Monde Egéen avant les Grecs**, par P. WALTZ, Professeur à la Faculté des Lettres de Clermont-Ferrand (13 fig.).
- N° 173. **Ciments et Mortiers**, par Augustin MACHÉ, Ingénieur E. P. C. I. (51 figures).
- N° 174. **Statistique et Applications**, par Georges DARMOIS, Chargé de Cours à la Sorbonne (32 graphiques).
(*Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences. Prix H. de Parville.*)
- N° 176. **Parasites et Parasitisme**, par P. P. GRASSÉ, Professeur à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand (25 figures).
- N° 177. **Les Céréales : Biologie et Applications**, par R. LE GENDRE, Directeur du Laboratoire de Physiologie comparée à l'École des Hautes-Études (33 figures).
- N° 178. **Les Matières colorantes artificielles**, par Georges MARTIN, Agrégé de l'Université, Directeur à la Société anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis (7 figures).
- N° 179. **L'Indochine française**, par Ch. ROBEQUAIN, Prof. à la Faculté des Lettres de Rennes (12 graphiques et cartes).
- N° 180. **La Littérature Portugaise**, par G. LE GENTIL, Professeur à la Sorbonne.
- N° 181. **Les États-Unis**, par Firmin ROZ.

- N° 182. **La Paix économique**, par H. HAUSER, Professeur à la Sorbonne.
- N° 183. **La Tchécoslovaquie. Étude économique**, par André TIBAL, ancien Professeur à l'Université de Prague, Professeur à l'Université de Nancy.
(Ouvrage couronné par la Société de Géographie, Médaille H. Lorin.)
- N° 184. **Extrême-Orient et Pacifique**, par Roger LÉVY, Secrétaire Général du Comité d'Études des Problèmes du Pacifique, Chargé de Cours à l'École nationale de la France d'Outre-mer.
(Ouvrage couronné par la Société de Géographie, Médaille Roulet.)
- N° 185. **Phénomènes colloïdaux**, par R. DUBRISAY, Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers (27 figures).
- N° 186. **La Démence**, par le Docteur R. MALLET, Médecin-Inspecteur des Asiles, Expert près le Tribunal de la Seine.
- N° 187. **Éléments de Sociologie religieuse**, par Roger BASTIDE, Agrégé de Philosophie, Professeur au Lycée de Valence.
- N° 188. **Histoire des Pays-Bas du XVI^e siècle à nos jours**, par Enno VAN GELDER (1 carte).
- N° 189. **Le Champ électromagnétique**, par Marc JOUGUET, Ingénieur Radio-électricien E. S. E. (20 figures).
- N° 190. **Mesure des Températures**, par G. RIBAUD, Professeur à la Sorbonne (83 figures).
- N° 191. **Chimie générale**, par A. BOUZAT, Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.
- N° 192. **Les Races humaines**, par P. LESTER, sous-directeur de Laboratoire au Muséum d'Histoire naturelle, et Jacques MILLOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris (23 figures).
- N° 194. **Blanchiment, Teinture et Impression**, par G. MARTIN, Agrégé de l'Université, Directeur à la Société anonyme des Matières Colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis.