

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 532 341**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②1 N° d'enregistrement national : **83 13747**  
⑤1 Int Cl<sup>3</sup> : D 06 P 5/06.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 24 août 1983.

③0 Priorité DE, 30 août 1982, n° P 32 32 195.3.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPi « Brevets » n° 9 du 2 mars 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : SANDOZ SA, société par  
actions. — CH.

⑦2 Inventeur(s) : Bruno Kissling et Tibor Robinson.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Sandoz Huningue SA.

⑤4 Procédé pour améliorer les solidités des colorants ou azurants optiques sur un substrat constitué de fibres de polyamide ou de fibres contenant des groupes hydroxy.

⑤7 L'invention a pour objet un procédé de post-traitement des teintures sur des substrats constitués de fibres de polyamide ou de fibres contenant des groupes hydroxy, avec un composant A qui est le produit de réaction d'une amine primaire ou secondaire avec le cyanamide, le dicyanodiamide, la guanidine ou le biguanide et, successivement ou simultanément, un pré-condensat B formé par réaction d'un composé du type A avec un dérivé N-méthylolé. Le procédé permet d'obtenir des solidités au mouillé supérieures à celles obtenues par l'utilisation du composant A seul ou du composant B seul.

FR 2 532 341 - A1

D

La présente invention a pour objet un procédé pour améliorer les solidités des colorants et azurants optiques sur des substrats fibreux contenant des groupes hydroxy ou sur des substrats de polyamides naturels ou synthétiques.

L'invention concerne un procédé pour améliorer les solidités des colorants anioniques ou des azurants optiques sur un substrat comprenant des fibres contenant des groupes hydroxy ou des fibres de polyamides naturels ou synthétiques, procédé selon lequel on applique sur le substrat teint, imprimé ou azuré, successivement ou simultanément,

- A) un composé polybasique qui est le produit de réaction d'une amine primaire ou secondaire, mono ou polyfonctionnelle, avec le cyanamide, le dicyano-diamide, la guanidine ou le biguanide, jusqu'à 50% des moles de cyanamide, de dicyanodiamide, de guanidine ou de biguanide pouvant être remplacées par un acide dicarboxylique ou un de ses mono- ou diesters, ledit produit A) contenant des atomes d'hydrogène réactifs liés à l'azote,
- et B) un précondensat formé par réaction d'un composé du type A) ci-dessus avec
- C) un dérivé N-méthylolé d'une urée, d'une

mélamine, d'une guanamine, d'une triazinone, d'une urone, d'un carbamate ou d'un amide d'acide,

ledit précondensat B) étant appliqué sur le substrat ensemble avec

D) un catalyseur pour la réticulation des composés N-méthylolés du type C) ci-dessus, et on effectue ensuite un traitement final à la chaleur.

De préférence, le substrat est teint avec un colorant direct ou réactif s'il contient des groupes hydroxy, et avec un colorant acide ou réactif s'il contient des fibres de polyamides.

Le produit B, ensemble avec le catalyseur D), est appliqué au substrat en solution aqueuse par immersion, pulvérisation, application de mousse, foulardage, ou toute autre technique connue, de préférence par foulardage. Le produit A) peut être appliqué selon l'une quelconque de ces techniques ou par épuisement en bain long ou court.

Les procédés de post-traitement préférés selon l'invention comprennent 1) l'application simultanée de A) et B) (ensemble avec D) par foulardage et 2) l'application de A) par épuisement suivi de l'application de B) (ensemble avec D) par foulardage. Dans le second cas, les deux étapes d'application peuvent être effectuées à différents stades de fabrication ; par exemple, le fil teint ou même les fibres en bourre peuvent être préfixés avec le produit A) et l'article final tissé ou tricoté peut ensuite être foulardé avec B) + D).

Les fibres contenant des groupes hydroxy sont de préférence des fibres cellulosiques, c'est-à-dire la cellulose naturelle ou régénérée (viscose), de préférence le coton. Les fibres de polyamide sont

de préférence la laine, la soie ou le nylon. On peut également utiliser des substrats contenant un mélange de fibres cellulosiques et de fibres de polyamide .

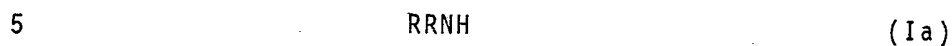
Le produit B) est foulardé de préférence à un taux d'absorption de 70 à 100% à partir d'une solution contenant de 10 à 80 g/l de produit B), plus préférentiellement de 20 à 60 g/l , en particulier de 20 à 50 g/l. Lorsqu'on applique le produit A) par foulardage, on l'utilise normalement sous forme d'une solution contenant de 3 à 30 g/l de produit, de préférence de 5 à 10 g/l. Lorsque le produit A) est appliqué par épuisement, il est utilisé de préférence en une quantité correspondant à 0,5 - 2% du poids sec du substrat.

L'application du produit A) par épuisement est effectuée de préférence à un pH compris entre 4 et 7, plus préférentiellement compris entre 4 et 4,5, et à des températures comprises entre 30 et 70°C pendant 10 à 30 minutes.

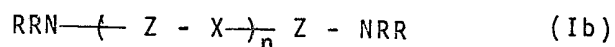
Le substrat est ensuite soumis à un traitement final à la chaleur tel qu'utilisé habituellement pour les traitements à la résine à base de composés de type B). On peut par exemple sécher le substrat à 70 - 120°C puis effectuer la réticulation à une température comprise entre 130 et 180° pendant une période de 30 secondes à 8 minutes, ou encore on peut le sécher et le réticuler simultanément par traitement à la chaleur à une température comprise entre 120 et 200°C, de préférence entre 140 et 180°C pendant 5 secondes à 8 minutes, selon la température. Un procédé préféré consiste à traiter le substrat foulardé à 150-170°C pendant 60 à 90 secondes. Quel que soit le procédé utilisé pour appliquer les produits A) et B), on peut ajouter en même temps d'autres produits auxiliaires, par exemple des adoucissants, des mouillants, des

agents hydrophobes, des lubrifiants pour couture, etc...

Le produit A) est de préférence le produit de réaction d'une amine monofonctionnelle de formule Ia



ou d'une amine polyfonctionnelle de formule Ib



dans laquelle

10 chaque substituant R est indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> non-substitué ou monosubstitué par un groupe hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou cyano,

15 l'un au moins des substituants R devant avoir une signification autre que l'hydrogène dans la formule Ia,

20 n est un nombre de 0 à 100,

Z, ou chaque substituant Z indépendamment lorsque n > 0, est alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et

25 X, ou chaque substituant X indépendamment lorsque n > 1, est -O-, -S- ou -NR- où R a la signification donnée précédemment,

30 l'amine de formule Ib devant contenir au moins un groupe -NH- ou -NH<sub>2</sub> réactif,

avec le cyanamide, le dicyanodiamide ou la guanidine.

Plus préféablement, le produit A) est le produit de réaction d'une amine polyfonctionnelle de

formule Ib avec le cyanamide, le dicyanodiamide ou la guanidine. Dans les amines de formule Ib, R est de préférence l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, chaque substituant R étant plus préféralement l'hydrogène. Le symbole n est de préférence un nombre compris entre 0 et 30, qui peut être un nombre entier ou fractionnaire représentant une valeur moyenne. Plus préféralement, n signifie un nombre entier de 1 à 6. Z signifie de préférence un groupe 1,2-éthylène, 1,3-propylène ou 1,3-(2-hydroxypropylène). X signifie de préférence -NR-, plus préféralement -NH-.

Les amines particulièrement préférées sont la diéthylène-triamine, la triéthylène-tétramine et les polyéthylène-polyamines, polypropylène-polyamines ou poly(hydroxypropylène)polyamines supérieures contenant jusqu'à 8 atomes d'azote, de préférence jusqu'à 6 atomes d'azote.

Dans la réaction avec la cyanamide, le dicyanodiamide, la guanidine ou le biguanide, les amines peuvent être sous forme de base libre ou de sel, par exemple sous forme de carbonate; on peut utiliser des mélanges d'amines. Les réactifs préférés sont la guanidine et le dicyanodiamide, en particulier le dicyanodiamide, et les produits A) particulièrement préférés sont les produits de réaction de la diéthylène-triamine, triéthylène-tétramine ou de la 3-(2-aminoéthyl)-aminopropylamine avec le dicyanodiamide.

Les produits A) sont connus, et leur préparation est décrite par exemple dans le brevet britannique n° 657 753, le brevet américain n° 2 649 354 et la demande de brevet britannique n° 2 070 006 A.

De même, les précondensats B) sont décrits dans la demande de brevet britannique n° 2 070 006 A.

Le produit A) que l'on fait réagir avec C) pour préparer le précondensat B), et le produit A) qui est appliqué sur le substrat, peuvent être identiques ou différents.

5 Les composants C) sont généralement les composés N-méthylolés solubles dans l'eau qui sont connus comme agents de réticulation pour les fibres de cellulose et qui sont utilisés pour conférer un apprêt infroissable au tissu cellulosique. Les composés peuvent con-  
10 tenir des groupes N-méthylolés libres  $\text{NCH}_2\text{OH}$  ou des groupes N-méthylolés étherifiés. Les éthers préférés sont les éthers alkylés inférieurs contenant de 1 à 4 atomes de carbone dans le reste alkyle. Des exemples de composés N-méthylolés appropriés sont indiqués  
15 dans la demande de brevet britannique n° 2 070 006 A.

Des composés particulièrement appropriés sont les précurseurs de résine réactifs résistant à l'hydrolyse, par exemple la N,N'-diméthylol-4,5-dihydroxy- ou 4,5-diméthoxy-éthylène-urée, la N,N'-diméthylol-  
20 4-méthoxy-5,5-diméthyl-propylène-urée et les N,N-diméthylol-carbamates, éventuellement sous forme étherifiée. Les formes étherifiées préférées sont les éthers méthylés et éthyliques.

Le composé N-méthylolé C) est généralement  
25 obtenu sous forme d'une solution aqueuse contenant environ de 40 à 50% en poids de produit C); il peut être utilisé tel quel dans la réaction avec A) ou être encore dilué dans l'eau.

La réaction entre les composants A) et C)  
30 est effectuée en milieu aqueux, par exemple en ajoutant progressivement le produit A) sous forme solide ou sous forme de concentré aqueux, à une solution aqueuse de C) contenant de préférence 30 à 50% en poids de produit C) et de 50 à 70% en poids d'eau. Le milieu

aqueux a de préférence un pH compris entre 4 et 6.

Il est fortement préféré que le catalyseur D) soit présent durant la réaction des produits A) et C) pour former le précondensat B). Avantagement, on le dissout dans la solution aqueuse de C) avant l'addition de A). Cependant, si A) et C) peuvent réagir ensemble de manière adéquate en l'absence de D), on peut alors ajouter ultérieurement le catalyseur D) au précondensat. Les quantités relatives des composants A), C) et D) sont également décrites dans la demande de brevet britannique n° 2 070 006A.

Les catalyseurs D) appropriés sont du type utilisé pour la réticulation des composés N-méthylolés C) sur la cellulose, et des exemples sont donnés dans la demande de brevet britannique n° 2 070 006 A. Des catalyseurs préférés sont les nitrates, sulfates, chlorures et dihydrogène-orthophosphates d'aluminium, de magnésium ou de zinc, plus préférablement de magnésium, en particulier le chlorure de magnésium, éventuellement en combinaison avec un sulfate de métal alcalin, en particulier de sulfate de sodium.

L'invention concerne également une composition comprenant un mélange de produit A) et de produit B) dans un rapport pondéral compris entre 1:2 et 1:12.

Des colorants directs et réactifs particulièrement appropriés pour la fixation selon la présente invention, sont décrits dans la demande de brevet britannique n° 2 070 006 A et n° 2 093 076 A.

Les colorants anioniques préférés pour la fixation sur les polyamides, en particulier sur les polyamides synthétiques, sont les colorants anioniques mono- ou polysulfonés d'un poids moléculaire de 400 à 1000, éventuellement sous forme de complexe métallifère. Des colorants particulièrement préférés sont ceux



ayant au moins deux groupes acide sulfonique et un poids moléculaire compris entre 600 et 1000, éventuellement sous forme de complexe métallifère, en particulier sous forme de complexe métallifère ayant un poids moléculaire de 800 à 1000.

Un groupe préféré de colorants est constitué par les colorants acides du Colour Index (C.I. Acid Dyes) qui montent sur le nylon 6 à un taux d'absorption d'au moins 50% à partir d'un bain aqueux contenant deux fois la quantité nécessaire pour donner une teinture d'intensité standard 1/1, à un rapport de bain de 1:30 après 60 minutes à pH 3-11 et à une température de 30-98°C.

Des colorants acides appropriés sont décrits dans les brevets et demandes de brevets suivants : brevets allemands n° 1 644 356, 2 013 783, 2 153 548, demandes de brevets allemands publiées (DOS) n° 2 202 419, 2 400 654, 2 631 830, 2 729 915, 3 034 576, et brevets français n° 75 06109 et 76 24658.

Le polyamide peut également être teint avec des colorants réactifs couramment utilisés sur les fibres de polyamide.

Le produit A) et le produit B) sont connus pour le post-traitement des teintures sur coton afin de leur conférer des solidités améliorées au mouillé. Cependant, on a trouvé maintenant de façon surprenante que lorsque les deux composés sont utilisés successivement ou simultanément, on obtient un effet synergique qui permet d'obtenir de meilleurs résultats que lorsqu'on utilise chaque produit isolément.

C'est ainsi que le produit B) est recommandé normalement pour l'utilisation sur le coton à des quantités de 80 - 130 g/l de solution de foulardage. A ces concentrations, le produit confère également un apprêt infroissable qui n'est pas toujours.

désiré, et pour de nombreuses applications les articles présentent une main plus dure que ce qui est désiré. L'utilisation du produit A) ensemble avec B), ou dans une étape de préfixation antérieure, permet d'utiliser B) en des quantités de 20 à 60 g/l ou moins, ce qui donne non seulement une main plus souple mais également les mêmes bonnes solidités au mouillé que celles obtenues avec des quantités supérieures de produit B) seul.

Dans les essais de solidités au lavage (lavages multiples à 60°C), on a trouvé par exemple que dans un procédé combiné 5 g/l de A) plus 20 g/l de B) donnent des résultats supérieurs à 10 g/l de A) seul ou 40 g/l de B) seul.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Les températures sont indiquées en degrés Celsius.

#### Exemple 1

- a) On teint selon les méthodes habituelles une popeline de coton avec 2,2% (basé sur le poids sec du substrat) de colorant C.I. Direct Red 83, on fixe la teinture, on la rince et on la savonne à l'ébullition.
- b) On foularde la teinture obtenue sous a) avec une solution contenant
- 5 g / litre d'un produit ( $\alpha_1$ ) obtenu par condensation à 110-160° de 1 mole de diéthylènetriamine avec une mole de dicyanodiamide (comme décrit à l'exemple 1, 1er paragraphe, de la demande de brevet britannique n° 2 070 006 A) et
- 40 g/litre d'un produit ( $\beta_1$ ) obtenu par réaction de ( $\alpha_1$ ) avec la diméthylol-dihydroxyéthylèneurée en présence de  $Mg Cl_2$  comme décrit à l'exemple 1 de la demande de brevet britannique n° 2 070 006 A.

Le substrat foulardé est exprimé à un taux d'absorption de 30% et est soumis à un thermo-choc pendant 1 minute à 180° sur une rameuse.

5 La teinture rouge obtenue présente de bonnes solidités au lavage, sans changement de nuance, même après lavages répétés à 60°. Les solidités sont supérieures à celles obtenues avec de plus grandes quantités de ( $\alpha_1$ ) seul ou ( $\beta_1$ ) seul.

#### Exemple 2

10 On répète l'exemple 1 en utilisant 10 g/litre de ( $\alpha_1$ ) au lieu de 5 g/litre. On obtient de bons résultats similaires.

#### Exemple 3

15 Un coton teint avec 2% du colorant C.I. Direct Blue 90 est foulardé et traité à la chaleur comme décrit à l'exemple 1, en utilisant une solution contenant 5/litre de ( $\alpha_1$ ) et 20 g/litre de ( $\beta_1$ ). On obtient une teinture bleue présentant de bonnes solidités similaires.

#### Exemple 4

20 On teint du coton avec 3% du colorant C.I. Direct Blue 251, on le rince et on le traite dans le même bain avec 1,5% (basé sur le poids sec de substrat) de produit ( $\alpha_1$ ) à un pH de 4,3 pendant 20 minutes à 60°. On sèche le substrat et ensuite on le foularde  
25 et on le traite à la chaleur comme décrit à l'exemple 1, en utilisant un bain de foulardage contenant 30 g/litre de ( $\beta_1$ ). La teinture soumise au post-traitement présente des solidités au mouillé supérieures à celles obtenues avec des teintures soumises à un post-traitement avec  
30 ( $\alpha_1$ ) seul ou ( $\beta_1$ ) seul.

#### Exemple 5

On teint un tricot de coton avec 8% du colorant C.I. Reactive Blue 79, et on fixe la teinture selon les méthodes habituelles, sans savonnage. Le

substrat teint est traité comme décrit à l'exemple 1, en utilisant le même bain de foulardage. On obtient une teinture bleue ayant de meilleures solidités que celles obtenues par post-traitement de la même teinture avec ( $\alpha_1$ ) seul ou ( $\beta_1$ ) seul.

#### Exemple 6

On teint selon les méthodes habituelles un tricot de coton en vert brillant avec une combinaison de 1% de colorant C.I. Reactive Yellow 111 et 2% de colorant C.I. Reactive Blue 116. On rince pendant 5 minutes la teinture verte, ce qui donne un article ayant du colorant résiduel non fixé. On traite le substrat teint en procédant comme décrit à l'exemple 1 avec un bain de foulardage contenant 10 g/litre de ( $\alpha_1$ ) et 20 g/litre de ( $\beta_1$ ). Les solidités au lavage de la teinture soumise au post-traitement sont supérieures à celles obtenues par post-traitement avec chaque produit séparément.

#### Exemple 7

On teint selon les méthodes connues un textile mixte constitué de 50% de nylon 6 et de 50% de coton avec les colorants C.I. Acid Blue 296 et C.I. Acid Blue 225 pour la partie polyamide et C.I. Direct Blue 251 pour la partie coton.

La teinture obtenue est traitée comme décrit à l'exemple 1 en utilisant le même bain de foulardage. Le polyamide et le coton présentent tous les deux des solidités améliorées au mouillé et au lavage, qui sont supérieures à celles obtenues avec ( $\alpha_1$ ) seul ou ( $\beta_1$ ) seul.

#### Exemple 8

On teint selon les méthodes connues un tissu de nylon 6 avec le colorant C.I. Acid Red 128. Le

substrat teint est imprégné avec un bain contenant 5g/litre de ( $\alpha_1$ ) et 40 g/litre de ( $\beta_1$ ), séché et traité avec de l'air chaud à 180° pendant 40 secondes.

La teinture ainsi obtenue a des solidités  
5 au mouillé supérieures à celles obtenues par traitement avec ( $\alpha_1$ ) seul ou ( $\beta_1$ ) seul. On peut obtenir les mêmes bonnes solidités au mouillé et, en plus, des solidités à la lumière améliorées en traitant de la même manière des teintures sur nylon 6 réalisées avec les  
10 colorants C.I. Acid Blue 113, C.I. Acid Red 399 ou C.I. Acid Blue 310.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé pour améliorer les solidités des colorants anioniques ou des azurants optiques sur un substrat comprenant des fibres contenant des groupes hydroxy ou des fibres de polyamides naturels ou synthétiques, caractérisé en ce qu'on applique sur le substrat teint, imprimé ou azuré, successivement ou simultanément,

10 A) un composé polybasique qui est le produit de réaction d'une amine primaire ou secondaire, mono ou polyfonctionnelle, avec le cyanamide, le dicyano-diamide, la guanidine ou le biguanide,

15 jusqu'à 50% des moles de cyanamide, de dicyanodiamide, de guanidine ou de biguanide pouvant être remplacées par un acide dicarboxylique ou un de ses mono- ou diesters,

20 ledit produit A) contenant des atomes d'hydrogène réactifs liés à l'azote, .

et B) un précondensat formé par réaction d'un composé du type A) ci-dessus avec

25 C) un dérivé N-méthylolé d'une urée, d'une mélamine, d'une guanamine, d'une triazinone, d'une urone, d'un carbamate ou d'un amide d'acide,

ledit précondensat B) étant appliqué sur le substrat ensemble avec

30 D) un catalyseur pour la réticulation des composés N-méthylolés du type C) ci-dessus, et on effectue ensuite un traitement final à la chaleur.

2.- Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat comprend des fibres de coton

teintes avec un colorant direct ou réactif.

3.- Un procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composant A) et le composant B), ensemble avec le composant D), sont appliqués simultanément sur le substrat par foulardage.

4.- Un procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on applique sur le substrat le composant A) par épuisement et ensuite le composant B), ensemble avec le composant D), par foulardage.

5.- Un procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le fil teint ou les fibres en bourre sont préfixés avec le composant A) et l'article final tissé ou tricoté est foulardé avec le composant B), en combinaison avec le composant D).

6.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composant B) est foulardé à un taux d'absorption de 70 à 100% avec une solution contenant de 10 à 80 g/litre de composant B).

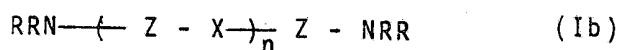
7.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 6, caractérisé en ce que le composant A) est foulardé à un taux d'absorption de 70 à 100% avec une solution contenant de 3 à 30 g/litre de composant A).

8.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 4 à 6, caractérisé en ce que le composant A) est appliqué par épuisement en une quantité correspondant à 0,5-2% du poids sec du substrat.

9.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composant A) est le produit de réaction d'une amine mono-fonctionnelle de formule Ia



ou d'une amine polyfonctionnelle de formule Ib



dans laquelle

chaque substituant R est indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> non-substitué ou monosubstitué par un groupe hydroxy, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou cyano,

l'un au moins des substituants R devant avoir une signification autre que l'hydrogène dans la formule Ia,

n est un nombre de 0 à 100.

Z, ou chaque substituant Z indépendamment lorsque n > 0, est alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et

X, ou chaque substituant X indépendamment lorsque n > 1, est -O-, -S- ou -NR- où R a la signification donnée précédemment,

l'amine de formule Ib devant contenir au moins un groupe -NH- ou -NH<sub>2</sub> réactif,

avec le cyanamide, le dicyanodiamide ou la guanidine.

10.- Un procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composant A) est le produit de réaction de la diéthylène-triamine, triéthylène-tétramine ou 3-(2-aminoéthyl)aminopropylamine avec le



dicyano-diamide.

11.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le composant C) est choisi parmi la N,N'-diméthylol-4,5-dihydroxy-  
5 et 4,5-diméthoxy-éthylèneurée, la N,N'-diméthylol-4-méthoxy-5,5-diméthyl-propylèneurée et les N,N'-diméthylol-carbamates, et leurs éthers méthyliques et éthyliques.

12.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, dans la  
10 préparation du précondensat B), le catalyseur D) est présent durant la réaction entre A) et C).

13.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le cata-  
15 lyseur D) est choisi parmi les nitrates, sulfates, chlorures et dihydrogène-orthophosphates d'aluminium, de magnésium et de zinc.

14.- Un procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le composant A) est le produit de  
20 réaction de la diéthylène-triamine avec le dicyano-diamide, et le composant B) est le produit de réaction du même composant A) avec la diméthyloldihydroxyéthylèneurée en présence de chlorure de magnésium.

15.- Une composition, caractérisée en ce  
25 qu'elle comprend un mélange du composant A) et du composant B), tels que définis à la revendication 1, dans un rapport pondéral compris entre 1:2 et 1:12.