

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 745 014

(21) N° d'enregistrement national : 96 02181

(51) Int Cl⁶ : D 06 M 13/46, D 06 M 15/03, 15/333, 23/08 //D 06 M 101:06

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.02.96.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 22.08.97 Bulletin 97/34.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : DAVID CLAIRE, FLEURY ETIENNE, WONG KENNETH, CHILOU EMMANUELLE et MARCHAND JEAN PIERRE.

(73) Titulaire(s) : .

(74) Mandataire :

(54) PROCEDE DE TRAITEMENT ANTISALISSURE DES ARTICLES A BASE DE COTON TISSE.

(57) Procédé de traitement antisalissure des articles à base de coton tissé, par dépôt sur ledit article, au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage, d'un agent anti-salissure amphiphile soluble ou dispersible dans le milieu de traitement, ledit agent anti-salissure présentant

- au moins un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton et son contre-ion

- et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer ledit agent à l'interface coton/eau, ledit motif (MH) pouvant être lui-même un des constituants du motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par liaison chimique à l'hétéroatome du motif (MC), ou pouvant être lié chimiquement au motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile, ledit agent anti-salissure étant mis en oeuvre au lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage, au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation de rinçage et/ou d'adoucissage ou au séchage par l'intermédiaire d'un support absorbant.

FR 2 745 014 - A1



PROCEDE DE TRAITEMENT ANTISALISSURE DES ARTICLES A BASE DE COTON TISSE

La présente invention a pour objet un procédé de traitement anti-salissure des articles à base de coton tissé, par dépôt d'un agent anti-salissure sur ledit article au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage.

L'invention consiste en un procédé de traitement antisalissure des articles à base de coton tissé, par dépôt sur ledit article, au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage, d'un agent antisalissure amphiphile soluble ou dispersible dans le milieu de traitement, ledit agent anti-salissure présentant

10 . au moins un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton et son contre-ion

. et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer ledit agent à l'interface coton/eau, ledit motif (MH) pouvant être lui-même un des constituants du motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par liaison chimique à l'hétéroatome du motif (MC), ou pouvant être lié chimiquement au motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile, ledit agent anti-salissure étant mis en oeuvre au lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage, au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation de rinçage et/ou d'adoucissage ou au séchage par l'intermédiaire d'un support absorbant.

Selon l'invention, ledit procédé permet de traiter contre la salissure les articles en fibres de coton tissées ; celui-ci convient également pour le traitement d'articles constitués de mélange de fibres de coton et de fibres autres, naturelles, artificielles ou synthétiques, telles que viscose, polyesters, fibres polyacryliques ..., les fibres autres que le coton pouvant représenter jusqu'à 65% du mélange de fibres.

On entend par fonction à caractère cationique (MC), toute fonction qui est soit cationique en tant que telle soit présentant un atome électrophile.

Parmi les fonctions à caractère cationique, on peut citer les groupements ammonium, phosphonium, les groupements dérivés de bases de Lewis comme les amines primaires, secondaires ou tertiaires, les bétaines, les sultaines, les glycinates ...

On entend par motif à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer l'agent antisalissure à l'interface coton/eau, tout motif qui, dans le milieu de traitement, favorise le partage de la molécule antisalissure entre l'eau et la surface de l'article à base de coton tissé.

Ces motifs à caractère hydrophobe permettent d'augmenter, au moins localement, l'épaisseur de la couche superficielle de charges électrostatiques sur le coton.

D'une manière préférentielle, ces motifs à caractère hydrophobe sont également susceptibles d'interagir avec des composants des salissures.

Les contre-ions susceptibles de former un sel avec lesdites fonctions cationiques, peuvent être de nature quelconque.

On peut citer les ions halogénures (Cl^- , Br^- , ...), acétate, sulfate ...

Parmi les contre-ions préférentiels, on peut citer notamment l'ion Br^- et Cl^- .

- 5 Parmi les motifs à caractère hydrophobe (MH), on peut citer les groupements hydrocarbonés tels que alkyles, alcényles linéaires ou cycliques contenant au moins 4 atomes de carbone, aryles ...

On peut citer tout particulièrement les groupements alkyles en $\text{C}_4\text{-C}_{20}$.

- 10 Ledit motif à caractère hydrophobe (MH) peut être lui-même un des substituant de l'hétéroatome du motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC), ou être lié chimiquement audit motif (MC) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile.

Parmi les chaînes hydrophiles, on peut mentionner les chaînes oligomères ou polymères hydrophiles constituées de motifs oligomères ou polymères semblables ou différents tels que ceux dérivés des

- 15 . polysaccharides (guar, dérivés cellulosiques, alginates, dérivés de l'amidon ...)
 . polyoxyalkylène glycols (polyoxyéthylène glycols ...)
 . polyesters (copolymères éthylènetéréphtalate/poly(oxyéthylène)téréphtalate ...)
 . polyesters sulfonés (copolymères dérivés des acides, anhydrides ou diesters téréphtaliques, isophtaliques, sulfoisophtaliques et d'un diol ...)
 20 . alcools polyvinyliques, copolymères d'alcool vinylique et d'anhydride maléique ...
 . polymères et copolymères acryliques

. ...

portant éventuellement des fonctions hydrophiles telles que sulfonate, carboxylate, phosphate ...

- 25 Les quantités de motifs porteurs de fonctions à caractère cationique (MC) sont telles qu'elles assurent lors du traitement un accrochage suffisant de la molécule d'agent antisalissure à la surface de l'article en coton.

Des quantités de l'ordre de 5 à 20 parties en poids de fonctions cationiques pour 100 parties en poids d'agent antisalissure sont généralement satisfaisantes.

- 30 Dans le cas des fonctions ammonium, celles-ci peuvent représenter de l'ordre de 1 à 20 gramme(s) d'azote pour 100 grammes d'agent antisalissure.

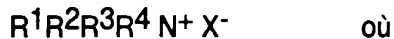
Les quantités de motifs à caractère hydrophobes (MC) sont telles qu'elles assurent lors du traitement, à la molécule antisalissure une balance hydrophile/hydrophobe (HLB) lui permettant de se partager entre l'eau et la surface de l'article à base de coton tissé.

- 35 Une HLB supérieure à 15 est généralement satisfaisante.

L'hydrophilie de la molécule antisalissure est telle que celle-ci puisse s'éliminer au lavage suivant en même temps que les salissures.

Parmi les agents antisalissures amphiphiles pouvant être mis en oeuvre, on peut citer notamment des agents tensio-actifs cationiques et des oligomères ou polymères formés d'un tronc oligomère ou polymère hydrophile présentant dans sa chaîne ou en ramification des motifs porteurs d'une fonction à caractère cationique (MC) et des motifs à caractère hydrophobe (MH).

Parmi les agents antisalissures tensio-actifs cationiques, on peut citer notamment ceux de formule



. R^1 , R^2 et R^3 sont semblables ou différents et représentent H ou un radical alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone

. R^4 représente un radical alkyle contenant plus de 4 atomes de carbone, de préférence de l'ordre de 8 à 20 atomes de carbone

. X^- est un ion halogénure, bromure de préférence, acétate, sulfate ...

On peut citer tout particulièrement les bromures de dodécyltriméthylammonium, de tétradécyltriméthylammonium, de cétyltriméthylammonium.

Parmi les agents antisalissures oligomères ou polymères, on peut citer :

. les alkylquars cationiques

. les alcools polyvinyliques modifiés présentant des motifs latéraux cationiques dérivés du chlorure ou du bromure de glycidyltriméthylammonium et des motifs latéraux alkyles contenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone, dérivés d'un alkylisocyanate dont le radical alkyl contient au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone.

Les quantités d'agent salissure pouvant être mises en oeuvre selon le procédé de traitement de l'invention, sont fonction de la nature de la molécule mise en oeuvre.

Celles-ci peuvent être de l'ordre de 0,05 à 5 gramme(s) par litre de milieu de traitement.

Selon l'invention, l'agent antissalissure peut être mis en oeuvre au cours d'une opération de lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage en poudre ou liquide (composition détergente), le milieu de traitement étant constitué par le bain de lavage.

Les compositions détergentes en poudre ou liquides peuvent contenir de l'ordre de 0,02 à 20% de leur poids dudit agent antissalissure.

A côté dudit agent antissalissure, peuvent être présents d'autres additifs du type de ceux décrits ci-après :

- AGENTS TENSIO-ACTIFS, en quantités correspondant à environ 3-40% en poids par rapport à la composition détergente, agents tensio-actifs tels que

agents tensio-actifs anioniques

. les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C₈₋₂₀, de préférence en C_{10-C16}, R' un radical alkyle en C_{1-C6}, de préférence en C_{1-C3} et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium

substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C₁₄-C₁₆ ;

- 5 . les alkylsulfates de formule ROSO₃M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
- 10 . les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO₃M où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
- 15 . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les
- 20 monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates
- le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;
- 25 agents tensio-actifs non-ioniques

- . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou
- 30 X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;
- . les glucosamide, glucamide, glycérolamide ;
- . les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp.,
- 35 NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.

- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
 - . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
 - . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;
 - . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;
 - 10 . les amides d'acides gras en C₈-C₂₀
 - . les acides gras éthoxylés
 - . les amides gras éthoxylés
 - . les amines éthoxylées
- agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques
- 15 . les alkyl diméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthylbétaines, les alkyltriméthylsulfobétaines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines
 - . les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.
 - 20 - ADJUVANTS AMÉLIORANT LES PROPRIÉTÉS DES AGENTS TENSIO-ACTIFS (AGENTS "BUILDERS"), en quantités correspondant à environ 5-50%, de préférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides, ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, agents builders tels que
 - 25 adjuvants ("builders") inorganiques
 - . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
 - . les tetraborates ou les précurseurs de borates
 - . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport SiO₂/Na₂O de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839
 - 30 . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux
 - . les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3, décrits dans EP-A-488 868
 - 35 . les aminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X ... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée
 - adjuvants ("builders") organiques

- . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates ...)
 - . les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que
 - 5 . les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels
 - . les éthers hydroxypolycarboxylates
 - . l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels
 - . les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates,
 - 10 N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates)
 - . les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels(2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates,)
 - . les esters polyacétals carboxyliques
 - . l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels
 - 15 . les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique
 - . les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés
 - AGENTS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-20%, de préférence environ 1-10% en poids, éventuellement associés à des ACTIVEURS DE BLANCHIMENT, en
 - 20 quantités d'environ 0,1-60%, de préférence d'environ 0,5-40% en poids, agents et activateurs tels que
 - agents de blanchiment
 - . les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté
 - . les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le
 - 25 pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de de sodium
 - de préférence associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique ; parmi ces activateurs, on peut mentionner, la
 - tetraacetyléthylène diamine, la tetraacétyl méthylène diamine, le tetraacétyl glycoluryl, le
 - 30 p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétyl glucose, l'octaacétyl lactose ...
 - . les acides percarboxyliques et leurs sels (appelés "percarbonates") tels que le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté, le métachloroperbenzoate de magnésium, l'acide 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrique, l'acide 6-nonylamino-6-oxoperoxyacproique, l'acide diperoxydodécanedioïque, le nonylamide de l'acide
 - 35 peroxy succinique, l'acide décyldiperoxy succinique.
- Ces agents peuvent être associés à au moins un des agents anti-salissures ou anti-redéposition mentionnés ci-après.

Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non oxygénés, agissant par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phthalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées

- AGENTS ANTI-SALISSURES autres, en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que
 - 5 . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
 - . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)
 - 10 . les alcools polyvinyliques
 - . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les
 - 15 polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;
 - . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol, présentant
 - 20 de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)
 - . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles
 - 25 (US-A-4 877 896)
 - . les copolymères polyesters sulfonés dérivés d'acide, anhydride ou diester téréphtalique, isophtalique et sulfoisophtalique et d'un diol (FR-A-2 720 399)
 - AGENTS ANTI-REDEPOSITION, en quantités d'environ 0,01-10% en poids pour une composition détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une composition
 - 30 détergente liquide, agents tels que
 - . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)
 - . la carboxyméthylcellulose
 - . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique,
 - 35 du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)
 - . les polyvinylpyrrolidones
 - AGENTS CHELATANTS du fer et du magnésium, en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids, agents tels que

- . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyl éthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates
- . les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)
- . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes
- 5 - AGENTS DISPERSANTS POLYMERIQUES, en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que
 - . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide
 - 10 fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)
 - 15 . les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000
- AGENTS DE FLUORESCENCE (BRIGHTENERS), en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que
 - les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, azoles, methinecyanines, thiophènes ... ("The production and application of fluorescent
 - 20 brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York-1982-)
- AGENTS SUPPRESSEURS DE MOUSSES, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que
 - . les acides gras monocarboxyliques en C₁₀-C₂₄ ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras
 - 25 . les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires
 - . les N-alkylaminotriazines
 - . les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates
 - . les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des
 - 30 particules de silice
- AGENTS ADOUCISSANTS, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles
- ENZYMES en quantité pouvant aller jusqu'à 5mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que
- 35 . les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868
- AUTRES ADDITIFS tels que

- . des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine)
- . des agents tampons
- . des parfums

5 . des pigments

L'agent antisalissure peut également être mis en oeuvre au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation liquide de rinçage et/ou d'adoucissage d'articles, le milieu de traitement étant constitué par le bain de rinçage et/ou d'adoucissage.

- 10 Les compositions liquides de rinçage et/ou adoucissage peuvent contenir de l'ordre de 0,02 à 20% de leur poids dudit agent antisalissure.

A côté dudit agent antisalissure, peuvent être présents d'autres additifs du type

- associations d'agents tensio-actifs anioniques (lauryléther sulfate ...), non-ioniques (alcools gras éthoxylés ...) et cationiques (diester de triéthanolamine quaternisé par du
- 15 diméthylsulfate, N-méthylimidazoline tallow ester méthyl sulfate ...)
- azurants optiques
- enzymes

- 20 Selon l'invention, l'agent antisalissure peut aussi être introduit au séchage dans le linge humide à sécher, par l'intermédiaire d'un support constitué par exemple par une bande de textile non-tissé imprégnée dudit agent antisalissure, support pouvant contenir environ 20% de son poids d'agent antisalissure.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

25 Formulation d'une composition détergente lave-linge

	Composition de la lessive	parties en poids
	- zéolithe 4A	25
	- carbonate léger	15
	- disilicate R2A	5
30	- copolymère acrylique/maleique SOKALAN CP5 (BASF)	5
	- sulfate de Na	10,7
	- carboxyméthylcellulose	1
	- perborate monohydraté	15
	- tetraacétyléthylènediamine	5
35	- dodécylbenzènesulfonate linéaire	6
	- SYNPERONIC A3 (alcool gras en C12-C15 éthoxylé à 3 OE	3
	- SYNPERONIC A9 (alcool gras en C12-C15 éthoxylé à 9 OE	9
	- enzyme Esperase 4,0 T	0,3

PROPRIETES ANTISALISSURES

Test

Prétraitement du coton :

- 5 Quatre éprouvettes en coton CN1 de dimension 10x12 cm, sont désapprêtées 3 fois (3 cycles) en lave linge à 60°C, à l'eau adoucie sans formulation lessivienne.
- Deux éprouvettes sont introduites dans un TERGOTOMETRE ; l'agent antisalissure en poudre est ajouté, puis 1 litre d'eau (30°TH).
- Le prétraitement est effectué à 100 cycles/milnute pendant 20 minutes à 40°C.
- 10 Les deux autres éprouvettes sont utilisées comme référence et prétraitées à l'eau seule (30°TH).

Tachage

- On dépose 4 gouttes d'huile moteur de vidange sur les éprouvettes prélavées, et, afin d'assurer une bonne fixation de la tache, on place les tissus dans une étuve à 60°C
- 15 pendant 1 heure.

Lavage :

- On effectue le lavage à 40°C pendant 20 minutes, à l'aide de 5g de la lessive décrite ci-dessus pour 1 litre d'eau de 30°TH, puis 3 rinçages de 5 minutes à l'eau froide et 2 séchages sous glaceuse.

20 Evaluation

La réflectance des tissus avant et après lavage est mesurée à l'aide du colorimètre DR. LANGE/LUCI 100.

L'efficacité de l'agent antisalissure testé, est appréciée par le % d'élimination des taches calculées par la formule

- 25
$$E \text{ en } \% = 100 \times (R3-R2)/(R1-R2)$$

R1 représentant la réflectance avant lavage du tissu non sali

R2 représentant la réflectance, avant lavage, du tissu sali

R3 représentant la réflectance, après lavage, du tissu sali.

Pour chaque produit testé, on calcule la moyenne du % d'élimination des taches.

30

Exemples 1 et 2

Les agents antisalissure testés sont

- . le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) de HLB = 24, à raison de 0,1 g/l d'eau
- 35 . le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) de HLB = 14, à raison de 1 g/l d'eau.

Les résultats observés sur les éprouvettes prétraitées, comparés à ceux observés sur les éprouvettes de référence sont les suivants

épreuves testées	E en %
celles de référence	57
celles traitées CTAB	68
celles traitées TTAB	72

Exemple 3

- 5 L'agent antisalissure testé est un alkylguar cationique (AGC), présentant une viscosité à 1% dans l'eau de 1000 mPa.s., contenant 1,7% en poids d'azote dérivé du chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium et présentant des groupes alkyles dérivés de l'époxyde de formule



Il est mis en oeuvre à raison de 2 g/l d'eau.

Les résultats observés sur les épreuves prétraitées, comparés à ceux observés sur les épreuves de référence sont les suivants

15

épreuves testées	E en %
celles de référence	57
celles traitées AGC	65

REVENDICATIONS

1) Procédé de traitement antisalissure des articles à base de coton tissé, par dépôt sur ledit article, au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage, d'un agent antisalissure amphiphile soluble ou dispersible dans le milieu de traitement, ledit agent anti-salissure présentant

5 . au moins un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton et son contre-ion

10 . et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer ledit agent à l'interface coton/eau, ledit motif (MH) pouvant être lui-même un des constituants du motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par liaison chimique à l'hétéroatome du motif (MC), ou pouvant être lié chimiquement au motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile, ledit agent anti-salissure étant mis en oeuvre au lavage par l'intermédiaire d'une

15 formulation de lavage, au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation de rinçage et/ou d'adoucissage ou au séchage par l'intermédiaire d'un support absorbant.

2) Procédé selon la revendication 1), caractérisé en ce que les articles à traiter renferment au moins 35% en poids de coton.

20

3) Procédé selon la revendication 1) ou 2), caractérisé en ce que les fonctions à caractère cationique sont des groupements ammonium, phosphonium ou des groupements dérivés de bases de Lewis.

25

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisé en ce que le contre-ion du motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) est un ion halogénure, acétate ou sulfate.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisé en ce que le motif à caractère hydrophobe (MH) est un groupement linéaire ou cyclique contenant au moins 4 atomes de carbone, alkyle, alcényle ou aryle.

30

6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisé en ce que la chaîne hydrophile liant le ou les motif(s) porteur(s) d'une fonction à caractère cationique (MC) au(x) motif(s) à caractère hydrophobe (MH) est constituée de motifs oligomères ou polymères semblables ou différents dérivés de polysaccharides, polyoxyalkylèneglycols, polyesters, polyesters sulfonés, alcools polyvinyliques,

35

copolymères d'alcool vinylique et d'anhydride maléique, polymères et copolymères acryliques, portant éventuellement des fonctions sulfonates, carboxylates, phosphates.

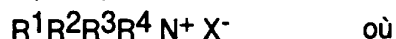
5 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisé en ce que ledit agent anti-salissure renferme de l'ordre de 5 à 20 % de son poids de fonctions cationiques.

10 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), caractérisé en ce que les fonctions cationiques de l'agent antisalissure sont des fonctions ammonium et représentent de l'ordre de 1 à 20 gramme(s) d'azote pour 100 grammes d'agent antisalissure.

15 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), caractérisé en ce que les quantités de motifs à caractère hydrophobe (MH) sont telles que ledit agent antisalissure présente une balance hydrophile/hydrophobe supérieure à 15.

20 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 5) ou 7) à 9), caractérisé en ce que l'agent antisalissure amphiphile mis en oeuvre est un agent tensio-actif cationique.

11) Procédé selon la revendication 10), caractérisé en ce que l'agent antisalissure amphiphile tensio-actif cationique a pour formule



25 . R¹, R² et R³ sont semblables ou différents et représentent H ou un radical alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone
 . R⁴ représente un radical alkyle contenant plus de 4 atomes de carbone, de préférence de l'ordre de 8 à 20 atomes de carbone
 . X⁻ est un ion halogénure, bromure de préférence, acétate, sulfate.

30 12) Procédé selon la revendication 11), caractérisé en ce que l'agent antisalissure tensio-actif cationique est le bromure de dodécyltriméthylammonium, de tétradécyltriméthylammonium ou de cétyltriméthylammonium.

35 13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), caractérisé en ce que l'agent antisalissure est un oligomère ou un polymère formé d'un tronc oligomère ou polymère hydrophile présentant dans sa chaîne ou en ramification des motifs porteurs d'une fonction à caractère cationique (MC) et des motifs à caractère hydrophobe (MH).

14) Procédé selon la revendication 13), caractérisé en ce que l'agent antisalissure oligomère ou polymère est un alkylguar cationique ou un alcool polyvinylique modifié présentant des motifs latéraux cationiques dérivés du chlorure ou du bromure de glycidyltriméthylammonium et des motifs latéraux alkyles contenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone, dérivés d'un alkylisocyanate dont le radical alkyl contient au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone.

15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 14), caractérisé en ce que ledit agent antisalissure est mis en oeuvre à raison d'environ 0,05 à 5 gramme(s) par litre de milieu de traitement.

16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 15), caractérisé en ce que ledit agent antisalissure est mis en oeuvre au cours d'une opération de lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage en poudre ou liquide contenant de l'ordre de 0,02 à 20% de son poids dudit agent antisalissure.

17) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 15), caractérisé en ce que ledit agent antisalissure est mis en oeuvre au cours d'une opération de rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation de rinçage et/ou adoucissage contenant de l'ordre de 0,02 à 20% de son poids dudit agent antisalissure.

18) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 15), caractérisé en ce que ledit agent antisalissure est mis en oeuvre au cours d'une opération de séchage par l'intermédiaire d'un support constitué par une bande de textile non-tissé imprégnée dudit agent antisalissure, support contenant de l'ordre de 20% de son poids dudit agent antisalissure.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-3 597 416 (DIEHL FRANCIS L.) 3 Août 1971 * colonne 1, ligne 20 - ligne 50 * * colonne 3, ligne 12 - colonne 5, ligne 26 * * colonne 9, ligne 1 - ligne 72 * * revendication 1 * ---	1,3-5,7, 10,11,16
X	US-A-4 214 997 (MORRIS RONALD M. ET AL.) 29 Juillet 1980 * colonne 3, ligne 33 - colonne 5, ligne 18 * * exemple 1 * * revendications * ---	1,3-5,7, 10-12,17
X	US-A-4 741 842 (ADAMS RICHARD P.) 3 Mai 1988 * exemples 1,2 * * revendications 1,11 * ---	1-5,16
A	GB-A-916 555 (BRITISH NYLON SPINNERS LTD.) 23 Janvier 1963 * page 1 * ---	1,3-5, 10,11,16
A	EP-A-0 398 137 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 22 Novembre 1990 * page 10, ligne 10 - page 13, ligne 8 * * revendication 1 * ---	1,6
A	US-A-4 830 784 (MEFFERT ALFRED ET AL.) 16 Mai 1989 * colonne 6, ligne 41 - colonne 11, ligne 25; revendication 1 * ---	1,6
A	US-A-4 873 003 (O'LENICK JR. A.J. ET AL.) 10 Octobre 1989 * colonne 5, ligne 35 - colonne 6, ligne 63; revendications 1-3 * ---	1,6
-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
6 Novembre 1996		Serbetsoglou, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US-A-4 576 729 (PASZEK LEON E. ET AL.) 18 Mars 1986 * revendication 10 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
6 Novembre 1996		Serbetsoglou, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)