

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 janvier 2016 (21.01.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/009149 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C11D 3/00 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01) C11D 1/62 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/051945

(22) Date de dépôt international :
16 juillet 2015 (16.07.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1456932 18 juillet 2014 (18.07.2014) FR

(71) Déposant : COATEX [FR/FR]; 35 rue Ampère, 69730
Genay (FR).

(72) Inventeurs : KENSICHER, Yves; Le Boitier, 69620
Theize (FR). MATTER, Yves; 18 les Grandes Terres,
69650 Quincieux (FR). SUAUE, Jean-Marc; 60 chemin
Perrault, 69480 Lucenay (FR).

(74) Mandataire : FIORUCCI, Hélène; 35 rue Ampère, 69730
Genay (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

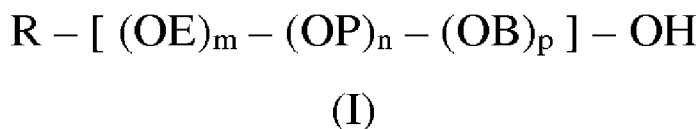
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : FABRIC SOFTENING COMPOSITION COMPRISING A HEUR THICKENER

(54) Titre : COMPOSITION D'ASSOUPPLISSEMENT DES TISSUS COMPRENANT UN EPAISSISSANT HEUR



(57) Abstract : The invention relates to a fabric softening composition comprising a cationic fabric softening agent and a thickening polyurethane resulting from the condensation of: a) at least one compound of formula (I), in which R is a linear or branched carbon chain including at least one unsaturation and having between 17 and 24 carbon atoms, [(OE)_m - (OP)_n - (OB)_p] represents an alkoxyated chain formed by alkoxyated units distributed into blocks, alternating or statistical, selected from OE ethoxyated units, OP propoxyated units and OB butoxyated units, and m, n and p represent, independently of one another, 0 or an integer between 1 and 10, the sum of m, n and p being between 0 and 10; b) at least one polyol, for example at least one poly(alkylene glycol); and c) at least one polyisocyanate.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition d'assouplissement des tissus, comprenant un agent cationique d'assouplissement des tissus et un polyuréthane épaississant résultant de la condensation: a) d'au moins un composé de formule (I): dans laquelle : R est une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée, présentant au moins une insaturation, présentant de 17 à 24 atomes de carbone, [(OE)_m - (OP)_n - (OB)_p] représente une chaîne alkoxylée constituée d'unités alkoxyées, réparties en blocs, alternées ou statistiques, choisies parmi les unités éthoxylées OE, les unités propoxylées OP et les unités butoxylées OB et m, n et p représentent, indépendamment les uns des autres, 0 ou un nombre entier variant entre 1 et 10, la somme de m, n et p étant comprise entre 0 et 10, b) d'au moins un polyol, par exemple d'au moins un poly(alkylène glycol) et c) d'au moins un polyisocyanate.



WO 2016/009149 A1

COMPOSITION D'ASSOUPPLISSEMENT DES TISSUS COMPRENANT UN EPAISSISSANT HEUR

La présente invention concerne le domaine technique des compositions
5 d'assouplissement des tissus. De telles compositions d'assouplissement des tissus sont, par exemple, destinées à être utilisées dans le cycle de rinçage d'un processus de lavage ou de blanchissage.

De manière générale, les compositions d'assouplissement comprennent un agent assouplissant dispersé dans une solution aqueuse. L'utilisation d'agents assouplissants
10 cationiques est notamment décrite dans les documents US 2013/0065813, US 2008/0051309, US 2004/0087470 et US 6,020,304.

Ces mêmes documents décrivent également l'utilisation d'épaississants, dont l'objet est de faciliter le dosage lors de l'utilisation et de satisfaire les consommateurs qui considèrent généralement que l'efficacité des compositions est liée à leur viscosité.

15 Différentes catégories d'épaississants peuvent être utilisées pour augmenter les viscosités des compositions d'assouplissement des tissus contenant un agent cationique assouplissant. Il est, par exemple, possible d'utiliser des épaississants d'origine naturelle (par exemple les gélatines, les amidons, les carraghénanes), des épaississants naturels à base de cellulose également appelés éthers cellulosiques, de type HEC ou de type
20 HMHEC (Hydrophobically Modified HEC), des épaississants acryliques ou des épaississants portant des liaisons uréthanes.

Par exemple, les documents US 2009/0124533 et US 6,020,304 décrivent l'utilisation d'épaississants résultant de la condensation d'un polyalkylène glycol avec un composé isocyanate présentant un bout de chaîne hydrophobe. Plus précisément, le document
25 US 2009/0124533 décrit l'utilisation d'un épaississant qui est le produit de l'addition d'un composé isocyanate avec un polyalkylène glycol et qui présente en bout de chaîne un radical alkyl C₁₄-C₂₀ saturé et non éthoxylé. Le document US 6,020,304, quant à lui, décrit l'utilisation d'un épaississant présentant des liaisons uréthanes avec des bouts de chaîne C₈-C₂₄, linéaires ou branchés, alkyles ou alcényles, non éthoxylés.

30 Dans le cadre de la présente invention, les polyuréthanes épaississants ou HEUR résultent de la condensation entre 3 constituants, à savoir : un composé de type poly(alkylène glycol), un polyisocyanate et un réactif qui confère l'associativité de type alkyle, aryle ou aryalkyle constitué d'un groupe terminal hydrophobe.

Le document US 2009/0291876 décrit une composition aqueuse de traitement du linge comprenant un agent assouplissant cationique et un modificateur de viscosité qui est un polymère linéaire soluble dans l'eau. Un polymère décrit comme particulièrement préféré dans ce document est un polyuréthane présentant en bouts de chaîne une structure constituée de 0 à 30 unités éthoxylées et de 11 à 25 atomes de carbone.

Comme démontré dans la partie expérimentale de la présente demande de brevet, les inventeurs se sont rendu compte qu'au sein de cette définition large, certains polyuréthanes étaient plus particulièrement efficaces pour épaissir des compositions d'assouplissement des tissus.

Un objet de la présente invention est une composition d'assouplissement des tissus, comprenant un agent cationique d'assouplissement des tissus et un épaississant de type HEUR, permettant un meilleur épaississement que les épaississants décrits dans l'art antérieur.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'un polyuréthane épaississant particulier pour épaissir une composition assouplissante contenant un agent cationique d'assouplissement des tissus.

DEFINITIONS

Dans la description de la présente invention, le terme « HEUR » est un acronyme pour « Hydrophobically modified Ethoxylated URethane ».

Dans la description de la présente invention, à moins qu'il n'en soit indiqué autrement, les pourcentages exprimés représentent des pourcentages en poids et sont exprimés par rapport au poids total de l'élément de référence. Par exemple, lorsqu'il est indiqué qu'un polymère comprend 10 % d'un monomère ou d'un réactif, il est entendu que le polymère comprend 10 % en poids de ce monomère ou de ce réactif par rapport au poids total de ce polymère.

Dans la description de la présente invention, l'expression « au moins un » désigne un ou plusieurs composé(s) (par exemple : un ou plusieurs composé(s) de formule (I), un ou plusieurs polyol(s), un ou plusieurs polyisocyanate(s)), tel(s) qu'un mélange de 2 à 5 composés.

Par « alkyle », on entend un groupe C_xH_{2x+1} , linéaire ou ramifié, où x varie de 1 à 30, de préférence de 10 à 30, voire de 12 à 28.

Par « alcényle », on entend un groupe C_yH_{2y-1} , linéaire ou ramifié, où y varie de 1 à 30, de préférence de 10 à 30, voire de 12 à 28.

Le terme « comprenant », tel qu'utilisé dans la présente description et les présentes revendications, n'exclut pas d'autres éléments. Aux fins de la présente invention, le terme

5 « constitué par » est considéré comme étant un mode de réalisation du terme « comprenant ».

Aux fins de la présente invention, les bornes des gammes décrites et revendiquées sont incluses dans la portée de l'invention. Ainsi, lorsqu'une chaîne carbonée R comporte de 17 à 24 atomes de carbone, une chaîne carbonée R comportant 17 atomes de carbone, par

10 exemple, est dans la portée dans la présente invention.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Les polyuréthanes de la présente invention sont des épaississants particulièrement

15 adaptés aux compositions d'assouplissement des tissus.

Epaississant HEUR

Un objet de la présente invention concerne un épaississant appartenant à la catégorie des HEUR (Hydrophobically modified Ethoxylated URethane). Il s'agit d'un polymère,

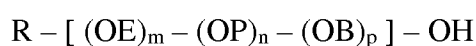
20 associatif et non ionique, épaississant pour compositions d'assouplissement des tissus.

Les polyuréthanes épaississants ou HEUR de la présente invention résultent de la réaction entre un composé de type poly(alkylène glycol), un polyisocyanate et un réactif qui confère l'associativité et qui est constitué d'un groupe terminal hydrophobe. Dans le

25 cadre de la présente invention, on utilise les termes « réaction », « condensation » et « polycondensation » de manière équivalente.

Plus précisément, dans le cadre de la présente invention, le polyuréthane épaississant pour compositions d'assouplissement des tissus résulte de la condensation :

30 a) d'au moins un composé de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

R est une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée, présentant au moins une insaturation, présentant de 17 à 24 atomes de carbone,

5 [(OE)_m – (OP)_n – (OB)_p] représente une chaîne alkoxylée constituée d'unités alkoxyées, réparties en blocs, alternées ou statistiques, choisies parmi les unités éthoxyées OE, les unités propoxyées OP et les unités butoxyées OB et

m, n et p représentent, indépendamment les uns des autres, 0 ou un nombre entier variant entre 1 et 10, la somme de m, n et p étant comprise entre 0 et 10,

b) d'au moins un polyol, par exemple d'au moins un poly(alkylène glycol) et

10 c) d'au moins un polyisocyanate.

Il est entendu que ces trois constituants a), b) et c) sont indispensables dans la constitution des polyuréthanes selon l'invention. L'homme du métier pourra éventuellement ajouter d'autres constituants.

15

Ces polyuréthanes sont particulièrement adaptés à l'épaississement des formulations pour l'assouplissement des tissus comprenant, par ailleurs, un agent cationique d'assouplissement des tissus.

20 De manière détaillée, le polyuréthane selon la présente invention comporte en tant que constituant a) au moins un composé de formule (I).

Les composés de formule (I) sont constitués d'une partie hydrophobe, qui est une chaîne carbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, présentant de 17 à 24 atomes de carbone. Ils sont également éventuellement constitués d'une partie hydrophile qui est une

25 chaîne polyalkoxylée présentant 10 unités alkoxyées au maximum.

Le polyuréthane selon la présente invention peut comporter plusieurs composés de formule (I) différents.

Les inventeurs se sont en effet rendu compte que, vis-à-vis de l'enseignement du

30 document US 2009/0291876 qui décrit l'utilisation d'un polyuréthane présentant en bouts de chaîne une structure constituée de 0 à 30 unités éthoxyées et de 11 à 25 atomes de carbone dans un domaine d'application identique à celui de la présente invention, il était possible au sein de cette définition large, de sélectionner certains polyuréthanes plus particulièrement efficaces pour épaissir des compositions d'assouplissement des tissus.

Cette sélection réside, tout d'abord, dans le choix d'une longueur plus étroite de chaîne hydrophobe, à savoir 17 à 24 atomes de carbone. Elle réside, en outre, dans le choix d'une longueur de chaîne polyalkoxylée constituée d'au plus 10 unités alkoxylées.

5 Selon un mode de réalisation, ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation d'au moins un composé de formule (I) dans lequel R est une chaîne carbonée présentant au moins une insaturation, linéaire ou ramifiée, présentant de 17 à 24 atomes de carbone.

10 Selon un autre mode de réalisation, ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation d'au moins un composé de formule (I) dans lequel R est une chaîne carbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, présentant de 18 à 23 atomes de carbone, par exemple de 19 à 22 atomes de carbone.

Dans ce mode de réalisation, R est une chaîne carbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou
15 ramifiée, présentant 18, 19, 20, 21, 22 ou 23 atomes de carbone.

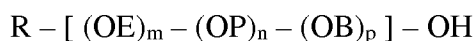
Selon ce mode de réalisation, R est, de préférence, une chaîne carbonée présentant un nombre impair d'atomes de carbone.

20 Selon un autre mode de réalisation, ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation d'au moins un composé de formule (I) dans lequel R est une chaîne carbonée linéaire présentant une ou plusieurs insaturation(s), présentant de 17 à 24 atomes de carbone.

25 Selon un mode de réalisation, ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation d'au moins un composé de formule (I) dans lequel R est une chaîne carbonée, saturée, linéaire ou ramifiée, présentant de 17 à 24 atomes de carbone.

Tous ces modes de réalisation peuvent, par ailleurs, être combinés entre eux.

30 Selon un mode de réalisation de la présente invention, dans la formule (I) ci-dessous :

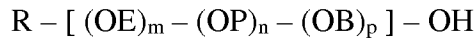


(I)

la somme de $m + n + p = 0$. Selon ce mode de réalisation, les composés de formule (I) ne comportent pas de chaîne polyalkoxylée.

Selon un autre mode de réalisation, les composés de formule (I) de la présente invention comportent une chaîne polyalkoxylée constituée d'au plus 10 unités alkoxyées.

Selon ce mode de réalisation de la présente invention, dans la formule (I) ci-dessous :



5 (I)

- m représente un nombre entier variant entre 1 et 10 (différent de 0) et
- n et p représentent, indépendamment l'un de l'autre, 0 ou un nombre entier variant entre 1 et 9,

la somme de m, n et p étant comprise entre 1 et 10, par exemple étant égale à 1, 5 ou 10.

10

Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, dans la formule (I) ci-dessus :

- m et n représentent, indépendamment l'un de l'autre, 0 ou un nombre entier variant entre 1 et 10 (différent de 0) et
- 15 - p est égal à 0,

la somme de m, n et p étant comprise entre 1 et 10, par exemple étant égale à 1, 5 ou 10.

Selon un autre mode de réalisation encore, dans la formule (I) ci-dessus :

- n et p égalent 0 et
- 20 - m représente un nombre entier variant entre 1 et 10 (différent de 0), par exemple entre 2 et 9, ou par exemple égal à 5.

Selon ce mode de réalisation, ladite chaîne alkoxyée du composé de formule (I) est exclusivement constituée d'unités éthoxyées OE.

25 Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation d'au moins un composé de formule (I) dans lequel n et p égalent zéro et m représente un nombre entier variant entre 0 et 10.

30 Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation d'au moins un composé de formule (I) dans lequel n et p égalent zéro et m représente un nombre entier variant entre 0 et 6.

Par ailleurs, le polyuréthane comporte en tant que constituant b) au moins un polyol qui peut être un poly(alkylène glycol).

Par « poly(alkylène glycol) », on entend un polymère d'un alkylène glycol dérivé d'un oxyde oléfinique. Les chaînes poly(alkylènes glycols) du constituant b) selon la présente invention peuvent, par exemple, renfermer une proportion de groupes éthylènes-oxys, une proportion de groupes propylènes-oxys et/ou une proportion de groupes butylènes-oxys. Les chaînes poly(alkylènes glycols) selon la présente invention peuvent, par exemple, comprendre une proportion dominante de groupes éthylènes-oxys en association avec une proportion secondaire de groupes propylènes-oxys. Des exemples spécifiques de polymères alkylènes glycols comprennent : les poly(alkylènes glycols) ayant un poids moléculaire moyen de 1 000 g/mol, 4 000 g/mol, 6 000 g/mol et 10 000 g/mol ; les polyéthylènes polypropylènes glycols ayant un pourcentage d'oxyde d'éthylène compris entre 20 % et 80 % en poids et un pourcentage d'oxyde de propylène compris entre 20 % et 80 % en poids.

Selon un aspect de la présente invention, les polyuréthanes résultent de la condensation notamment d'un poly(alkylène glycol) qui comprend plus de 80 % en poids d'oxyde d'éthylène.

Selon un aspect de la présente invention, les polyuréthanes résultent de la condensation notamment d'un poly(alkylène glycol) qui est le poly(éthylène glycol). Il peut s'agir, par exemple, d'un poly(éthylène glycol) dont la masse moléculaire varie entre 2 000 g/mol et 20 000 g/mol, par exemple entre 8 000 g/mol et 15 000 g/mol (bornes incluses). A titre d'exemple, on peut citer le poly(éthylène glycol) (ou PEG) de masse moléculaire variant entre 10 000 g/mol et 12 000 g/mol (bornes incluses) ou celui de masse moléculaire variant entre 5 000 g/mol et 7 000 g/mol (bornes incluses). A titre d'exemple, on peut également citer le poly(éthylène glycol) (ou PEG) présentant plus de 180 unités d'OE, par exemple 181 ou plus, ou celui présentant moins de 180 unités d'OE, par exemple 179 ou moins.

Le polyuréthane selon la présente invention peut comporter plusieurs poly(alkylènes glycols) différents.

Par ailleurs, le polyuréthane comporte en tant que constituant c) au moins un polyisocyanate.

Par « polyisocyanate », on entend un composé qui comprend au moins 2 groupes fonctionnels isocyanates -N=C=O .

Selon un aspect de la présente invention, les polyuréthanes résultent de la condensation notamment d'un polyisocyanate qui est choisi dans le groupe consistant en le toluène diisocyanate, les dimères du toluène diisocyanate, les trimères du toluène diisocyanate, le 1,4-butane diisocyanate, le 1,6-hexane diisocyanate, l'isophorone diisocyanate (IPDI),
5 le 1,3-cyclohexane diisocyanate, le 1,4-cyclohexane diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, le 1-méthyl-2,4-diisocyanatocyclohexane, le diphenyle méthylène diisocyanate (MDI), par exemple le 2,2'-MDI, 2,4'-MDI, 4,4'-MDI ou leurs mélanges, le dibenzyl diisocyanate, un mélange du 1-méthyl-2,4-diisocyanatocyclohexane et du 1-méthyl-2,6-diisocyanatocyclohexane, le
10 biuret d'hexaméthylène diisocyanate, les dimères du biuret d'hexaméthylène diisocyanate, les trimères du biuret d'hexaméthylène diisocyanate, le 2,2,4-triméthylhexaméthylène diisocyanate et un mélange d'au moins deux de ces composés.

15 Selon un autre aspect de la présente invention, les polyuréthanes résultent de la condensation d'au moins un polyisocyanate qui est l'isophorone diisocyanate (IPDI).
Selon un autre aspect de la présente invention, les polyuréthanes résultent de la condensation d'au moins un polyisocyanate sélectionné dans le groupe mentionné ci-dessus à l'exclusion de l'isophorone diisocyanate (IPDI).

20

Selon un mode de réalisation de la présente invention, il est exclu que le polyuréthane épaississant pour compositions d'assouplissement des tissus résulte de la condensation :

- a) d'un composé de type alcool, tel que décrit ci-dessus,
- b) d'un poly(éthylène glycol) présentant 180 unités OE et
- 25 c) d'isophorone diisocyanate.

Selon un aspect de l'invention, ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation de :

- a) 1 % à 29 % en poids d'au moins un composé de formule (I),
- 30 b) 70 % à 98 % en poids d'au moins un poly(alkylène glycol) et
- c) 1 % à 29 % en poids d'au moins un polyisocyanate,

la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

Selon un autre aspect de l'invention, ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation de :

- a) 3 % à 10 % en poids d'au moins un composé de formule (I),
 - b) 80 % à 94 % en poids d'au moins un poly(alkylène glycol) et
 - 5 c) 3 % à 10 % en poids d'au moins un polyisocyanate,
- la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

La fabrication des polyuréthanes, qui appartiennent à la famille des épaississants de type HEUR, est connue de l'homme du métier, qui pourra se reporter à l'enseignement des documents cités auparavant dans l'arrière plan technologique de la présente invention.

Un objet de la présente invention concerne également un procédé de préparation d'un polyuréthane tel que décrit ci-dessus, ledit procédé consistant en une condensation de ses différents constituants.

15 **Formulation de l'épaississant HEUR**

Le polyuréthane selon l'invention, qui résulte de la réaction d'au moins 3 constituants ci-dessus mentionnés, peut se trouver sous différentes formes (solide ou liquide).

La forme poudre peut être privilégiée par le formateur en vue de son incorporation à une formulation donnée ou en raisons de certaines contraintes (équipement disponible, volumes à préparer).

Néanmoins, il peut s'avérer préférable d'utiliser un polyuréthane sous forme liquide, notamment pour une meilleure dispersibilité lors de l'ajout à des systèmes aqueux et un temps de dissolution moins long. La plupart des épaississants associatifs commerciaux sont aujourd'hui vendus sous forme liquide.

25 Ainsi, le polyuréthane selon l'invention peut également être formulé ou co-formulé avec d'autres constituants ou composants, cela de manière indépendante de la composition finale pour l'assouplissement des tissus.

Notamment, le polyuréthane selon l'invention peut être formulé dans l'eau.

30 Selon un mode de réalisation, ladite formulation aqueuse selon l'invention consiste en :

- 1) 1 % à 50 % en poids d'au moins un polyuréthane selon l'invention, tel que décrit ci-dessus et
- 2) 50 % à 99 % en poids d'eau,

la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

Selon un autre mode de réalisation, ladite formulation aqueuse selon l'invention consiste en :

- 1) 2 % à 25 % en poids d'au moins un polyuréthane selon l'invention, tel que décrit ci-dessus et
 - 2) 75 % à 98 % en poids d'eau,
- la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

Le polyuréthane selon l'invention peut être co-formulé dans l'eau, en présence d'au moins un agent tensioactif. Cet agent tensioactif permet de formuler l'épaississant sous forme d'une solution aqueuse liquide moins visqueuse qui peut ainsi être plus facilement mise en œuvre par le formulateur.

Ainsi, selon un mode de réalisation de la présente invention, ladite formulation aqueuse comprend un polyuréthane, tel que décrit ci-dessus, ainsi que de l'eau et un agent tensioactif.

Par « tensioactif » ou « agent tensioactif », on entend une molécule ou un polymère constitué d'au moins une partie hydrophile et d'au moins une partie hydrophobe.

L'agent tensioactif utilisé dans le cadre de la présente invention peut être de nature différente, par exemple, il peut être anionique ou non ionique.

Ce tensioactif peut être sélectionné parmi les classes de tensioactifs ioniques (dans ce cas de préférence anioniques), et/ou non ioniques et/ou mixtes (comportant dans la même molécule une structure non ionique et anionique). Le tensioactif préféré est composé d'au moins un tensioactif sélectionné dans la classe de tensioactif non ionique, éventuellement en présence d'un tensioactif anionique.

Parmi les tensioactifs anioniques convenables, on peut citer les sels de sodium, lithium, potassium, ammonium ou de magnésium dérivés des alkyls éthers sulfates avec alkyl variant de C6 à C12, en configuration linéaire, iso, oxo, géminé, cyclique ou aromatique, ou des alkyls sulfates en C12, des esters alkyls phosphates ou les dialkyls sulfosuccinates. Les tensioactifs anioniques sont, de préférence, utilisés avec au moins un tensioactif non ionique.

Comme exemples de tensioactifs mixtes, on peut citer les sulfonates d'alkyl phénol alcoxylés. Les tensioactifs non ioniques peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec un tensioactif anionique. Comme exemples préférés de tensioactifs non ioniques convenables, on peut citer : les alcools en C4-C18 éthoxylés (2 à 15 OE), les alcools de

Guerbet en C4-C18 éthoxylés (2 à 40 OE), les alcools monobranchés en C10-C18 éthoxylés (2 à 40 OE), les esters de sorbitol en C18, les esters de sorbitol éthoxylés (2 à 20 motifs OE), les acides en C4-C18 éthoxylés (inférieur à 15 OE), l'huile de ricin éthoxylée (30 à 40 OE), l'huile de ricin hydrogénée éthoxylée (7 à 60 OE), les esters comme, par exemple, le palmitate de glycérol, le stéarate de glycérol, le stéarate d'éthylène glycol, le stéarate de diéthylène glycol, le stéarate de propylène glycol, le stéarate de polyéthylène glycol 200 et les esters en C18 éthoxylés (2 à 15 OE). Les chaînes hydrophobes peuvent correspondre à des structures linéaires, iso, oxo, cycliques ou aromatiques.

10

Selon un mode de réalisation, le polyuréthane de la présente invention est formulé en présence d'au moins un tensioactif non ionique, éventuellement combiné avec au moins un tensioactif anionique, à une teneur totale en poids allant de 5 % à 30 % en poids, par exemple de 8 % à 20 % en poids ou de 10 % à 17 % en poids. Dans ce cas, le rapport en poids entre les deux agents tensioactifs peut, par exemple, varier entre 25/75 et 75/25.

15

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le polyuréthane de la présente invention est formulé en présence de plus de deux agents tensioactifs, par exemple trois ou quatre.

20

Selon un mode de réalisation, ladite formulation aqueuse selon l'invention consiste en :

- 1) 2 % à 50 % en poids d'au moins un polyuréthane selon l'invention, tel que décrit ci-dessus, de préférence 5 % à 30 % en poids,
 - 2) 5 % à 40 % en poids d'au moins un agent tensioactif, de préférence 8 % à 30 % en poids et
 - 3) 10 % à 93 % en poids d'eau, de préférence 40 % à 85 % en poids,
- la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

25

Le polyuréthane selon l'invention peut être formulé dans un solvant miscible à l'eau. La raison principale de l'ajout d'un co-solvant organique est d'abaisser la viscosité de ce polyuréthane dans l'eau, afin de faciliter la manipulation. Le polyuréthane est, par exemple, formulé avec un ou plusieurs solvant(s) polaire(s) appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

30

Un exemple particulier de solvant organique miscible à l'eau est l'éther de diéthylène glycol monobutylique (également connu sous le nom de Butyl CarbitolTM) ou d'éthylène ou de propylène glycol.

La viscosité du polyuréthane en l'état, avant son incorporation dans une composition d'assouplissement des tissus, est préférentiellement inférieure à 10 000 mPa.s à 25°C et à 100 tours par minute, de sorte qu'il est plus facile à verser à partir du récipient de stockage et plus rapidement incorporé dans la composition à épaissir à température ambiante. Le solvant miscible à l'eau choisi pour de telles compositions commerciales a, jusqu'à ce jour, exclusivement été un solvant organique.

10

Selon un aspect de l'invention, la formulation d'épaississant HEUR comprend, en outre, au moins un additif sélectionné dans le groupe consistant en un biocide, un régulateur de pH, un agent anti-mousse, un agent encapsulant et leurs mélanges.

Par « biocide », on entend une substance chimique destinée à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique.

Par « agent régulateur de pH », on entend un agent susceptible de faire varier significativement le pH de la formulation. L'agent régulateur de pH peut augmenter le pH, c'est le cas des bases telles que NaOH. Alternativement, l'agent régulateur de pH peut diminuer le pH, c'est le cas des acides. A titre d'exemples, on utilise un ou plusieurs agent(s) de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente et/ou d'une fonction neutralisante divalente ou polyvalente, tel(s) que, par exemple :

- pour la fonction monovalente, ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que, par exemple, la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine et

- pour la fonction divalente/polyvalente, ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium, le calcium, le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

Par « agent anti-mousse », on entend une substance ou une formulation destinée à détruire les bulles d'air au sein d'un milieu liquide homogène ou hétérogène (ou à sa surface) ou à prévenir leur formation.

Par « agent encapsulant », on entend un agent créant un environnement hydrophobe, par exemple une cage de solvatation. On cite, en particulier comme agent encapsulant, la cyclodextrine.

- 5 Selon un mode de réalisation, ladite formulation aqueuse selon l'invention consiste en :
- 1) 2 % à 50 % en poids d'au moins un polyuréthane selon l'invention, tel que décrit ci-dessus, de préférence 5 % à 30 % en poids,
 - 2) 5 % à 40 % en poids d'au moins un agent tensioactif, de préférence 8 % à 30 % en poids,
 - 10 3) 10 % à 93 % en poids d'eau, de préférence 40 % à 85 % en poids et
 - 4) 0 % à 5 % en poids d'au moins un autre additif choisi dans le groupe consistant en un biocide, un régulateur de pH, un agent anti-mousse, un agent encapsulant et leurs mélanges, de préférence 0,5 % à 4 % en poids,
- la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

15

Composition d'assouplissement des tissus

La présente invention se rapporte également à une composition d'assouplissement des tissus comprenant un polyuréthane épaississant selon l'invention, tel que décrit ci-dessus, ainsi qu'un agent cationique d'assouplissement des tissus.

- 20 L'agent cationique conférant le caractère assouplissant est dispersé au sein de la composition aqueuse.

De telles compositions d'assouplissement des tissus sont, par exemple, destinées à être utilisées dans le cycle de rinçage d'un processus de lavage ou de blanchissage.

- 25 L'utilisation d'épaississant au sein de la composition assouplissante selon l'invention permet de faciliter le dosage lors de l'utilisation. Par ailleurs, les consommateurs considèrent généralement que l'efficacité des compositions est liée à leur viscosité. Ainsi, il est commercialement intéressant que la composition assouplissante selon l'invention comprenne un épaississant.

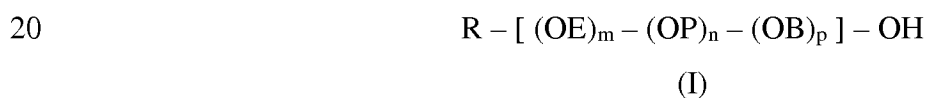
- 30 Selon un mode de réalisation de la présente invention, la viscosité de ladite composition d'assouplissement des tissus, telle que mesurée avec un viscosimètre Brookfield type RVT à une température de 25°C à la vitesse de rotation de 20 tours par minute et après 24 heures de stockage à 25°C dans le flacon non agité, est supérieure à 300 mPa.s, par exemple supérieure à 400 mPa.s ou à 500 mPa.s.

La présente invention concerne également des compositions d'assouplissement des tissus qui se dispersent facilement dans l'eau au moment de l'emploi, en particulier dans des machines à laver équipées de mécanismes de distribution automatique.

5 Selon un mode de réalisation de la présente invention, les compositions d'assouplissement des tissus présentent un épaississement / une viscosité stable dans le temps, ce pendant une durée d'au moins 7 jours, de préférence pendant une durée d'au moins 14 jours. Par « stable », on entend que la viscosité telle que mesurée avec un viscosimètre Brookfield type RVT, après 7 jours de stockage (température de stockage :
 10 25°C), de préférence après 14 jours de stockage, dans le flacon non agité, à une température de 25°C à la vitesse de rotation de 20 tours par minute, est au moins égale à 50 % de la viscosité mesurée selon le même protocole après 24 heures de stockage dans le flacon non agité, à une température de 25°C.

Ainsi, selon ce mode de réalisation, la composition d'assouplissement des tissus,
 15 comprenant :

- un agent cationique d'assouplissement des tissus et
- un polyuréthane épaississant résultant de la condensation :
 - a) d'au moins un composé de formule (I) :



dans laquelle :

R est une chaîne carbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, présentant de
 25 17 à 24 atomes de carbone,

[(OE)_m - (OP)_n - (OB)_p] représente une chaîne alkoxylée constituée d'unités alkoxylées, réparties en blocs, alternées ou statistiques, choisies parmi les unités éthoxylées OE, les unités propoxylées OP et les unités butoxylées OB et
 m, n et p représentent, indépendamment les uns des autres, 0 ou un nombre entier variant entre 1 et 10, la somme de m, n et p étant comprise entre 0 et 10,
 30

b) d'au moins un polyol, par exemple d'au moins un poly(alkylène glycol) et

c) d'au moins un polyisocyanate,

et présentant un profil rhéologique tel que :

- sa viscosité μ_1 , telle que mesurée avec un viscosimètre Brookfield type RVT, après 24 heures de stockage (à 25°C), dans le flacon non agité, à une température de 25°C à la vitesse de rotation de 20 tours par minute, est supérieure à 300 mPa.s, par exemple supérieure à 400 mPa.s ou à 500 mPa.s et

- 5 - sa viscosité μ_2 , telle que mesurée avec un viscosimètre Brookfield type RVT, après 7 jours de stockage (à 25°C), par exemple après 14 jours de stockage, dans le flacon non agité, à une température de 25°C à la vitesse de rotation de 20 tours par minute, est supérieure à 50 % de la valeur de μ_1 , par exemple supérieure à 60 % ou à 70 % de la valeur de μ_1 .

10

L'agent cationique d'assouplissement des tissus est choisi de manière à apporter douceur et gonflant aux tissus traités lors du rinçage, après lessivage. Il est également susceptible d'apporter des propriétés antistatiques. Sans être lié par la théorie qui suit, concernant le mécanisme d'action des agents cationiques d'assouplissement des tissus, il est probable

15 que la fixation, via le motif cationique, de chaînes grasses à la surface des fibres lubrifie ces dernières et leur permette de se déplacer les unes par rapport aux autres, diminuant ainsi l'impression de raideur associée à un linge non traité.

20

Selon la présente invention, l'agent cationique d'assouplissement des tissus peut notamment être un composé comprenant un atome d'azote cationique N^+ , au moins une chaîne grasse, par exemple une chaîne carbonée de 4 à 36 atomes, et au moins une fonction ester. La chaîne grasse peut comprendre d'autres atomes que des atomes de carbone. Par exemple, elle peut comprendre des atomes de silice Si. L'atome d'azote cationique N^+ peut être relié aux chaînes grasses par le biais des fonctions esters, par

25 exemple par le biais :

- de chaînes $-(CH_2)_n-O-C(=O)-$, dans lesquelles n varie entre 0 et 5 et/ou
- de chaînes $=C(-O-C(=O)-(CH_2)_n-CH_3)_2$ dans lesquelles n varie entre 4 et 36 atomes de carbone.

30

Il peut, par exemple, s'agir d'un composé de type « esterquat » (EQ). Divers types de composés d'ammoniums quaternaires contenant un ester peuvent être utilisés dans le cadre de la présente invention dont les composés triester-ammoniums quaternaires (TEQ) et les composés diester-ammonium quaternaire (DEQ). Ces composés peuvent également comprendre un mélange de composants mono-(I), di-(II) et tri-(III)esters.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, ledit agent cationique d'assouplissement des tissus est un composé triester-ammonium quaternaire (TEQ) et/ou un composé diester-ammonium quaternaire (DEQ).

5 Les composés de type esterquat sont disponibles dans le commerce. Ils sont parfois appelés, de manière équivalente, tensioactifs cationiques.

Les composés de type esterquat selon l'invention peuvent, par exemple, être constitués de deux ou trois radicaux esters substitués par des groupes alkyles ou alcényles, selon la définition donnée précédemment.

10

L'agent cationique d'assouplissement des tissus est, par exemple, choisi de manière non restrictive, dans la liste des produits ci-dessous :

- Méthyl bis[éthyl (tallowate)] -2- hydroxyéthyl ammonium méthyle sulfate (RewoquatTM WE 18, RewoquatTM WE 15, RewoquatTM WE 38, société Evonik), origine :
15 suif animal,
- Di-Palm carboxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium méthosulfate (RewoquatTM WE HV, société Evonik), origine : huile de palme,
- N,N'-di(alkylcarboxyéthyl)-N-hydroxyéthyl-N-méthylammonium méthyl sulfate (RewoquatTM WE 45, société Evonik),
- 20 - acides gras insaturés en C10-20 et C16-18, mono, di et tri-esters (HisofterTM HK 9061, HisofterTM MEQ 710, HisofterTM NEQ 70, société Ohsung Chem),
- produit commercial StepantexTM DC 90 (société Stepan), origine : huile de colza,
- acides gras insaturés en C16-18 et en C18 (StepantexTM GA 90, Stepantex PA 88E, StepantexTM SP 90, société Stepan), origine : huile de palme partiellement hydrogénée,
- 25 - produit commercial StepantexTM VA ou StepantexTM VL 90A (société Stepan), origine : suif partiellement hydrogéné,
- Méthyl bis[éthyl (tallowate)] -2- hydroxyéthyl ammonium méthyl sulphate, (StepantexTM VK90, StepantexTM VT 90, société Stepan), origine : suif partiellement hydrogéné,
- 30 - acides gras insaturés en C16-18 et C18 (StepantexTM VL 85G, StepantexTM VL 88E, société Stepan), origine : suif partiellement hydrogéné,
- produit commercial StepantexTM VR 90 (société Stepan), origine : suif,
- Di(Tallowamidoéthyl) hydroxyéthylméthylammoniumméthylsulfate (IncrosoftTM T90, société Croda), origine : suif,

- Di(oleyl-carboxyéthyl), ou Hydroxyéthyl Méthyl Ammonium Méthylsulfate, (Incrosoft™ TSO 90, société Croda),
- Chlorure de dialkyle en C16-C18, chlorure de diméthyl ester d'ammonium quaternaire (Armosoft™ DEQ, société Akzo), origine : suif,
- 5 - Chlorure de N,N-di(canola-oyloxyéthyl)-N,N-diméthylammonium (Adogen™ CDMC, société Degussa), origine : huile de Canola,
- Tallowoyléthyl Hydroxyéthyl Hydroxyéthylmonium méthosulfate et Ditallowoyléthyl Hydroxyéthylmonium méthosulfate (Britesoft™ EQ 90, société Chemelco),
- produit commercial Tetranyl L1/90S™ ou Tetranyl™ AT1 (société Kao), origine : suif
- 10 animal,
- hydroxyéthylmonium méthosulfate (Tetranyl™CO 40 et Tetranyl™ AO-1, Kao),
- produit commercial Tetranyl L6/90™ (société Kao), origine : huile de palme,
- Hydroxyéthyl Méthyl Ammonium Méthylsulfate (Elotant™ EQ 200E, Elotant™ EQ 100, société LG Household),
- 15 - produit commercial Elotant™ EQ 400 ou Elotant™ EQ 500 (société LG Household) et
- produit commercial Arquat™ 2HT-75 (société Akzo).

Selon un aspect de l'invention, la composition aqueuse comprend, en outre, au moins un additif sélectionné dans le groupe consistant en un parfum, un biocide, un régulateur de

20 pH, un agent anti-mousse, un agent de coloration, un agent antistatique, un agent opacifiant, un agent de blanchiment (par exemple un peracide), un agent enzymatique et un azurant optique. La composition aqueuse selon la présente invention peut comprendre un mélange de deux ou plusieurs de ces additifs.

25 Selon un aspect de la présente invention, la composition aqueuse comprend de 0,02 % à 5 % en poids de matière active dudit polyuréthane.

Selon un autre aspect de la présente invention, la composition aqueuse comprend de 0,05 % à 2 % en poids de matière active dudit polyuréthane.

Par « poids de matière active », on entend le poids sec de polyuréthane selon l'invention,

30 indépendamment des autres ingrédients de la composition.

Selon un aspect de la présente invention, la composition aqueuse comprend de 1 % à 30 % en poids d'agent cationique d'assouplissement des tissus, de préférence de 2 % à 12 % en poids ou de 2,5 % à 10 % en poids sec.

Procédé de préparation de la composition assouplissante

La composition assouplissante est préparée selon les procédés classiques, connus de l'homme du métier.

5 L'agent cationique d'assouplissement des tissus se trouve généralement sous une forme solide à température ambiante, de sorte qu'il est nécessaire de le fondre avant de l'incorporer à une composition aqueuse. Ainsi, on chauffe cet agent à une température au moins supérieure à sa température de fusion.

Selon un mode de réalisation, on chauffe l'agent cationique d'assouplissement des tissus à une température comprise entre 45°C et 70°C, par exemple entre 50°C et 65°C, avant
10 son incorporation dans le reste de la formulation.

Selon un mode de réalisation du procédé de préparation de la composition assouplissante, on incorpore l'agent cationique d'assouplissement des tissus sous forme liquide, à l'état fondu, à un volume d'eau, par exemple déminéralisée, préalablement chauffé à une température au moins supérieure à la température de fusion de l'agent cationique
15 d'assouplissement des tissus. Ainsi, selon ce mode de réalisation du procédé de préparation de la composition assouplissante, on chauffe ledit volume d'eau, par exemple déminéralisée, à une température supérieure à 45°C, par exemple supérieure à 50°C, par exemple à 70°C $\pm$ 2°C. L'incorporation de l'agent cationique sous forme liquide, à l'état fondu, dans ledit volume d'eau se fait, de préférence, sous agitation.

20 Après incorporation de l'agent d'assouplissement des tissus à la quantité d'eau déterminée, on laisse la solution refroidir jusqu'à une température inférieure à la température de fusion de l'agent cationique d'assouplissement des tissus.

Selon un mode de réalisation, on laisse la solution refroidir jusqu'à une température inférieure à 40°C, par exemple inférieure à 35°C, par exemple une température de
25 30°C $\pm$ 2°C.

On ajoute ensuite, si nécessaire, le ou les additif(s) sélectionné(s) dans le groupe consistant en un parfum, un biocide, un régulateur de pH, un agent anti-mousse, un agent de coloration, un agent antistatique, un agent opacifiant, un agent de blanchiment (par exemple un peracide), un agent enzymatique et un azurant optique.

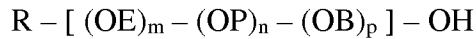
30 On ajoute enfin le polyuréthane épaississant selon la présente invention, tel que décrit précédemment. L'ajout du polyuréthane peut se faire sous agitation ou en utilisant tous moyens permettant une incorporation homogène dudit polyuréthane au sein de la formulation.

Utilisation

Selon un aspect de la présente invention, ledit polyuréthane épaississant résultant de la condensation :

a) d'au moins un composé de formule (I) :

5



(I)

dans laquelle :

R est une chaîne carbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, présentant de
10 17 à 24 atomes de carbone,

[(OE)_m – (OP)_n – (OB)_p] représente une chaîne alcoxylée constituée d'unités alcoxylées, réparties en blocs, alternées ou statistiques, choisies parmi les unités éthoxylées OE, les unités propoxylées OP et les unités butoxylées OB et

m, n et p représentent, indépendamment les uns des autres, 0 ou un nombre entier variant entre 1 et 10, la somme de m, n et p étant comprise entre 0 et 10,
15

b) d'au moins un polyol, par exemple d'au moins un poly(alkylène glycol) et

c) d'au moins un polyisocyanate,

est utilisé pour épaissir une composition assouplissante contenant un agent cationique d'assouplissement des tissus.

20

Ledit polyuréthane peut notamment être utilisé pour épaissir une composition d'assouplissement des tissus à une viscosité μ_1 , telle que mesurée avec un viscosimètre Brookfield type RVT, après 24 heures de stockage à 25°C, dans le flacon non agité, à une température de 25°C à la vitesse de rotation de 20 tours par minute, supérieure à
25 300 mPa.s, par exemple supérieure à 400 mPa.s ou à 500 mPa.s.

La viscosité de la composition d'assouplissement des tissus est dépendante de la concentration en épaississants polyuréthanes. Le formulateur sait adapter cette concentration pour obtenir la viscosité attendue. Les épaississants selon l'invention permettent à doses égales d'obtenir un épaississement significativement amélioré par rapport aux épaississants polyuréthanes de l'art antérieur.
30

Ledit polyuréthane peut notamment être utilisé pour épaissir une composition d'assouplissement des tissus à :

- une viscosité μ_1 , telle que ci-dessus mentionnée et

- une viscosité μ_2 , telle que mesurée avec un viscosimètre Brookfield type RVT, après 7 jours de stockage, par exemple après 14 jours de stockage, dans le flacon non agité, à une température de 25°C à la vitesse de rotation de 20 tours par minute, supérieure à 50 % de la valeur de μ_1 , par exemple supérieure à 60 % ou à 70 % de la valeur de μ_1 .

5

Les exemples qui suivent permettent de mieux appréhender la présente invention, sans en limiter la portée.

EXEMPLES

10

On mesure la viscosité Brookfield des compositions d'assouplissement des tissus à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT à une température de 25°C à la vitesse de rotation de 20 tours par minute (exemple 1) ou 10 tours par minute (exemple 2) avec le mobile adéquat et après 24 heures de stockage dans le flacon non agité et stocké pendant ce temps à 25°C. La lecture est effectuée après 1 minute de rotation. On obtient une mesure de viscosité Brookfield notée μ_{BK20} (mPa.s). On mesure également les viscosités Brookfield à T = 7 j et à T = 14 j.

15

Exemple 1

20

Cet exemple illustre l'utilisation de polyuréthanes épaississants selon l'invention dans une composition d'assouplissement des tissus, comprenant un agent cationique de type esterquat. L'ensemble des matières premières est disponible commercialement.

Procédé de préparation de la composition d'assouplissement des tissus

25

On fond 55,6 g d'agent cationique esterquat StepantexTM VT90 (90 %) de la société Stepan à 60°C.

On chauffe 944,4 g d'eau déminéralisée à 70°C. On place l'eau sous agitation et on coule l'agent cationique dans l'eau chaude. On laisse le mélange refroidir jusqu'à 30°C sous agitation continue.

30

On ajoute 5 g de parfum, en l'espèce de l'huile essentielle de lavandin (*Lavendula burnatii*) et 0,7 g de colorant violet à 1 % d'extrait sec (nom INCI : pigment violet 23).

On obtient 1005,5 g de base assouplissante dans laquelle on ajoute l'épaississant à tester.

Plus précisément, sont mis en œuvre des polyuréthanes selon l'invention (essais 1-4 à 1-7), mettant en œuvre un composé de formule (I). Parallèlement, cet exemple illustre aussi des polyuréthanes hors invention (essais 1-1, 1-2, 1-3 et 1-8).

5 Essai 1-1 (hors invention)

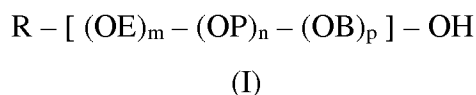
Ledit polyuréthane résulte de la condensation de, exprimé en % en poids par rapport au poids total du polyuréthane :

- 20,1 % en poids d'un alcool de formule : 2-hexyl-2-decanyl- (OE)₂₅ – OH (16 atomes de carbone, chaîne ramifiée),
- 10 - 74,9 % en poids de PEG 10 000 et
- 5,0 % en poids d'isophorone diisocyanate (IPDI).

Essai 1-2 (hors invention)

15 Ledit polyuréthane résulte de la condensation de, exprimé en % en poids par rapport au poids total du polyuréthane :

- 26,1 % en poids d'un alcool de formule :



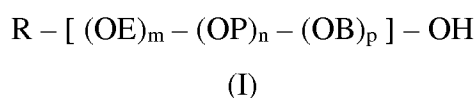
dans laquelle :

- 20 - m = 36, n = 0 et p = 0 et
- R est une chaîne C_{20:0}, ramifiée à 20 atomes de carbone,
- 69,3 % en poids de PEG 10 000 et
- 4,6 % en poids d'isophorone diisocyanate (IPDI).

25 Essai 1-3 (hors invention)

Ledit polyuréthane résulte de la condensation de, exprimé en % en poids par rapport au poids total du polyuréthane :

- 4,4 % en poids d'un alcool de formule :



30

dans laquelle :

- m = 0, n = 0 et p = 0 et
- R est une chaîne C_{12:0}, linéaire à 12 atomes de carbone,
- 90,4 % en poids de PEG 10 000 et

- 5,2 % en poids d'isophorone diisocyanate (IPDI).

Essai 1-4 (selon l'invention)

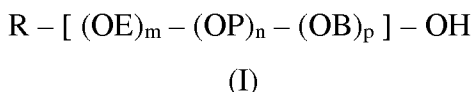
Ledit polyuréthane résulte de la condensation de, exprimé en % en poids par rapport au poids total du polyuréthane :

- 4,7 % en poids d'un alcool oléique C18:1, non éthoxylé, linéaire à 18 atomes de carbone présentant une insaturation,
- 88,6 % en poids de PEG 10 000 et
- 6,7 % en poids d'isophorone diisocyanate (IPDI).

Essai 1-5 (selon l'invention)

Ledit polyuréthane résulte de la condensation de, exprimé en % en poids par rapport au poids total du polyuréthane :

- 8,4 % en poids d'un composé de formule (I) :



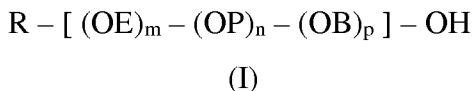
dans laquelle :

- $m = 5$, $n = 0$ et $p = 0$ et
- R est une chaîne C18:1, linéaire à 18 atomes de carbone présentant une insaturation,
- 85,2 % en poids de PEG 10 000 et
- 6,4 % en poids d'isophorone diisocyanate (IPDI).

Essai 1-6 (selon l'invention)

Ledit polyuréthane résulte de la condensation de, exprimé en % en poids par rapport au poids total du polyuréthane :

- 11,6 % en poids d'un composé de formule (I) :



dans laquelle :

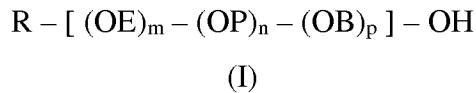
- $m = 10$, $n = 0$ et $p = 0$ et
- R est une chaîne C18:1, linéaire à 18 atomes de carbone présentant une insaturation,
- 82,2 % en poids de PEG 10 000 et

- 6,2 % en poids d'isophorone diisocyanate (IPDI).

Essai 1-7 (selon l'invention)

Ledit polyuréthane résulte de la condensation de, exprimé en % en poids par rapport au poids total du polyuréthane :

- 6,2 % en poids d'un composé de formule (I) :



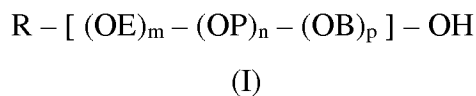
dans laquelle :

- m = 2, n = 0 et p = 0 et
- R est une chaîne C18:1, linéaire à 18 atomes de carbone présentant une insaturation,
- 87,2 % en poids de PEG 10 000 et
- 6,6 % en poids d'isophorone diisocyanate (IPDI).

Essai 1-8 (hors invention)

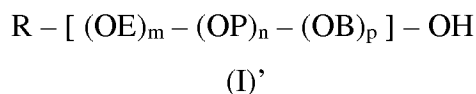
Le polyuréthane exemplifié résulte de la condensation de deux alcools de formule (I) différents. Plus précisément, ledit polyuréthane résulte de la condensation de, exprimé en % en poids par rapport au poids total du polyuréthane :

- 8,9 % en poids d'un composé de formule (I) :



dans laquelle :

- m = 23, n = 0 et p = 0 et
- R est une chaîne C12:0, linéaire à 12 atomes de carbone,
- 11,6 % en poids d'un composé de formule (I)' :



dans laquelle :

- m = 25, n = 0 et p = 0 et
- R est une chaîne C32:0, ramifiée à 32 atomes de carbone,
- 73,9 % en poids de PEG 10 000 et
- 5,6 % en poids d'isophorone diisocyanate (IPDI).

Les polyuréthanes sont formulés dans l'eau en présence d'un tensioactif qui est le Mergital® D8. Les ratios PU/tensioactif/eau sont 17,5/9,5/73.

Puis, ils sont ajoutés à la composition d'assouplissement des tissus dans des ratios massiques indiqués dans le Tableau 1 ci-dessous.

5

Tous les résultats ont été regroupés dans le Tableau 1.

Pour chacun des essais, on a déterminé les viscosités μ_{Bk20} , selon les méthodes décrites ci-dessus à T = 24 h, T = 7 j et T = 14 j, à température ambiante.

10

<u>Essai</u>	<u>1-1</u>	<u>1-2</u>	<u>1-3</u>	<u>1-4</u>	<u>1-5</u>	<u>1-6</u>	<u>1-7</u>	<u>1-8</u>
	HINV	HINV	HINV	INV	INV	INV	INV	HINV
Masse de composition assouplissante (g) :	100	100	100	100	100	100	100	100
Masse d'épaississant pU à tester (g) :	0,307	0,308	0,307	0,306	0,305	0,309	0,309	0,308
μ_{Bk20} à T = 24h (mPa.s) - μ_1	125	245	170	650	765	635	695	205
μ_{Bk20} à T = 7j (mPa.s) - μ_2	70	135	105	610	650	435	620	190
μ_2/μ_1 (%) à T = 7j	<u>56</u>	<u>55</u>	<u>62</u>	<u>94</u>	<u>85</u>	<u>68,5</u>	<u>89,2</u>	<u>92,7</u>
μ_{Bk20} à T = 14j (mPa.s) - μ_2	60	115		595	570	320	550	
μ_2/μ_1 (%) à T = 14j	<u>48</u>	<u>47</u>		<u>91,5</u>	<u>74,5</u>	<u>50,4</u>	<u>79,1</u>	

Tableau 1

HINV : Hors INvention

INV : INvention

15

On constate un épaississement significativement amélioré dans les formulations utilisant un polyuréthane épaississant selon les essais 1-4 à 1-7 (selon l'invention), comparativement à celles des essais 1-1 à 1-3 et 1-8 (hors invention).

Par ailleurs, les polyuréthanes épaississants selon l'invention permettent un épaississement stable à 7 jours et à 14 jours : le ratio μ_2/μ_1 (%) est supérieur à 50 % pour

20

l'ensemble des essais réalisés avec un polyuréthane épaississant répondant aux critères de la présente invention, ce qui n'est pas le cas pour les épaississants hors invention.

On note, par ailleurs, un épaississement supérieur dans les formulations utilisant un polyuréthane épaississant selon les essais 1-4, 1-5 et 1-7, ainsi qu'une stabilité
5 exceptionnelle en utilisant le polyuréthane épaississant de l'essai 1-4.

Exemple 2

10 Cet exemple illustre l'utilisation d'un polyuréthane épaississant selon l'invention dans une composition d'assouplissement des tissus, comprenant un agent cationique de type quat. L'ensemble des matières premières est disponible commercialement.

Procédé de préparation de la composition d'assouplissement des tissus

15 On fond 50 g d'agent cationique Arquat™ 2HT-75 (75 %) de la société Akzo à 60°C.
On chauffe 950 g d'eau déminéralisée à 70°C. On place l'eau sous agitation et on coule l'agent cationique dans l'eau chaude. On laisse le mélange refroidir jusqu'à 30°C sous agitation continue.
On obtient 1 000 g de composition d'assouplissement, dans laquelle on ajoute
20 l'épaississant à tester.

Essai 2-1 (selon l'invention)

Ledit polyuréthane résulte de la condensation de, exprimé en % en poids par rapport au poids total du polyuréthane :

- 25 - 4,7 % en poids d'un alcool oléique C18:1, non ethoxylé, linéaire à 18 atomes de carbone présentant une insaturation,
- 88,6 % en poids de PEG 10 000 et
- 6,7 % en poids d'isophorone diisocyanate (IPDI).

30 Le polyuréthane est formulé dans l'eau en présence d'un tensioactif qui est le Mergital® D8. Les ratios PU/tensioactif/eau sont 17,5/9,5/73.

Puis, il est ajouté à la composition d'assouplissement des tissus dans des ratios massiques indiqués dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tous les résultats ont été regroupés dans le Tableau 2.

On a déterminé les viscosités μ_{Bk10} , selon la méthode décrite ci-dessus à $T = 0$, avant ajout du polyuréthane, à $T = 24$ h et à $T = 7$ j, à température ambiante.

5

<u>Essai</u>	<u>2-1</u>
	Invention
Masse de composition assouplissante (g) :	100
μ_{Bk10} avant ajout pU (mPa.s)	1 510
Masse d'épaississant pU à tester (g) :	0,302
μ_{Bk10} à $T = 24$ h (mPa.s) - μ_1	4 450
μ_{Bk10} à $T = 7$ j (mPa.s) - μ_2	3 600
μ_2/μ_1 (%) à $T = 7$ j	80,9

Tableau 2

10

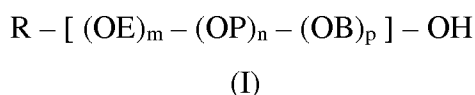
REVENDICATIONS

1. Composition d'assouplissement des tissus, comprenant :

- un agent cationique d'assouplissement des tissus et

5 - un polyuréthane épaississant résultant de la condensation :

a) d'au moins un composé de formule (I) :



10

dans laquelle :

R est une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée, présentant au moins une insaturation, présentant de 17 à 24 atomes de carbone,

15

[(OE)_m – (OP)_n – (OB)_p] représente une chaîne alkoxylée constituée d'unités alkoxyées, réparties en blocs, alternées ou statistiques, choisies parmi les unités éthoxyées OE, les unités propoxyées OP et les unités butoxyées OB et

m, n et p représentent, indépendamment les uns des autres, 0 ou un nombre entier variant entre 1 et 10, la somme de m, n et p étant comprise entre 0 et 10,

b) d'au moins un polyol, par exemple d'au moins un poly(alkylène glycol) et

20

c) d'au moins un polyisocyanate.

2. Composition selon la revendication 1, selon laquelle ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation d'au moins un composé de formule (I) dans lequel n et p égalent zéro et m représente un nombre entier variant entre 0 et 10.

25

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation d'au moins un composé de formule (I) dans lequel n et p égalent zéro et m représente un nombre entier variant entre 0 et 6.

30

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation de :

a) 1 % à 29 % en poids d'au moins un composé de formule (I),

b) 70 % à 98 % en poids d'au moins un poly(alkylène glycol) et

c) 1 % à 29 % en poids d'au moins un polyisocyanate,
la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

5 5. Composition selon la revendication 4, selon laquelle ledit polyuréthane épaississant résulte de la condensation de :

a) 3 % à 10 % en poids d'au moins un composé de formule (I),
b) 80 % à 94 % en poids d'au moins un poly(alkylène glycol) et
c) 3 % à 10 % en poids d'au moins un polyisocyanate,
la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

10

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ledit agent cationique d'assouplissement des tissus est un composé triester-ammonium quaternaire (TEQ) et/ou un composé diester-ammonium quaternaire (DEQ).

15 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une viscosité supérieure à 300 mPa.s, telle que mesurée avec un viscosimètre Brookfield type RVT, après 24 heures de stockage à 25°C dans le flacon non agité, à une température de 25°C à la vitesse de rotation de 20 tours par minute.

20 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant un profil rhéologique tel que :

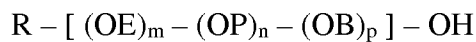
- sa viscosité μ_1 , telle que mesurée avec un viscosimètre Brookfield type RVT, après 24 heures de stockage à 25°C, dans le flacon non agité, à une température de 25°C à la vitesse de rotation de 20 tours par minute, est supérieure à 300 mPa.s et
25 - sa viscosité μ_2 , telle que mesurée avec un viscosimètre Brookfield type RVT, après 7 jours de stockage, par exemple après 14 jours de stockage à 25°C, dans le flacon non agité, à une température de 25°C à la vitesse de rotation de 20 tours par minute, est supérieure à 50 % de la valeur de μ_1 .

30 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :
- de 0,02 % à 5 % en poids de matière active dudit polyuréthane et
- de 1 % à 30 % en poids d'agent cationique d'assouplissement des tissus.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre au moins un additif sélectionné dans le groupe consistant en un parfum, un biocide, un régulateur de pH, un agent anti-mousse, un agent de coloration, un agent antistatique, un agent opacifiant, un agent de blanchiment, un agent enzymatique et un azurant optique.

11. Utilisation d'un polyuréthane épaississant résultant de la condensation :

a) d'au moins un composé de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

R est une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée, présentant au moins une insaturation, présentant de 17 à 24 atomes de carbone,

[(OE)_m – (OP)_n – (OB)_p] représente une chaîne alcoxylée constituée d'unités alcoxylées, réparties en blocs, alternées ou statistiques, choisies parmi les unités éthoxylées OE, les unités propoxylées OP et les unités butoxylées OB et

m, n et p représentent, indépendamment les uns des autres, 0 ou un nombre entier variant entre 1 et 10, la somme de m, n et p étant comprise entre 0 et 10,

b) d'au moins un polyol, par exemple d'au moins un poly(alkylène glycol) et

c) d'au moins un polyisocyanate,

pour épaissir une composition assouplissante contenant un agent cationique d'assouplissement des tissus.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D3/00 C11D3/37 C11D11/00 C11D1/62
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 001 797 A (EWBANK ERIC [BE] ET AL) 14 December 1999 (1999-12-14)	1-11
Y	column 3, lines 20-31, 37 - page 4, line 15; claims 1, 4	1-11
Y	----- US 2007/293625 A1 (SAUER FRANK [DE] ET AL) 20 December 2007 (2007-12-20) claims; examples 1-5, 8-9	1-11
A	----- US 2009/291876 A1 (BLANCO PAUL WILLIAM [GB] ET AL) 26 November 2009 (2009-11-26) cited in the application polymères 1-4; paragraphs [0051], [0056], [0097], [0098]; claims 1, 3-5, 7-8 ----- -/-	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 2015

Date of mailing of the international search report

26/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/051945

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/124533 A1 (KOTTKE ULRIKE [DE] ET AL) 14 May 2009 (2009-05-14) cited in the application paragraphs [0031], [0039]; examples 2-15; table 3 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/051945

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6001797	A	14-12-1999	US 5939377 A 17-08-1999
			US 6001797 A 14-12-1999

US 2007293625	A1	20-12-2007	CA 2591470 A1 14-12-2007
			CN 101089026 A 19-12-2007
			DE 102006027490 A1 20-12-2007
			EP 1870424 A1 26-12-2007
			JP 2007332376 A 27-12-2007
			KR 20070119524 A 20-12-2007
			TW 200821336 A 16-05-2008
			US 2007293625 A1 20-12-2007

US 2009291876	A1	26-11-2009	AR 053905 A1 23-05-2007
			AT 442429 T 15-09-2009
			BR PI0612127 A2 19-10-2010
			CA 2608541 A1 21-12-2006
			CN 101305086 A 12-11-2008
			EP 1891193 A1 27-02-2008
			ES 2330568 T3 11-12-2009
			US 2009291876 A1 26-11-2009
			WO 2006133792 A1 21-12-2006
			ZA 200710324 A 24-06-2009

US 2009124533	A1	14-05-2009	CN 101389741 A 18-03-2009
			EP 1849855 A1 31-10-2007
			EP 2010637 A1 07-01-2009
			US 2009124533 A1 14-05-2009
			WO 2007125005 A1 08-11-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051945

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C11D3/00 C11D3/37 C11D11/00 C11D1/62 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C11D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 001 797 A (EWBANK ERIC [BE] ET AL) 14 décembre 1999 (1999-12-14)	1-11
Y	colonne 3, lignes 20-31, 37 - page 4, ligne 15; revendications 1, 4 -----	1-11
Y	US 2007/293625 A1 (SAUER FRANK [DE] ET AL) 20 décembre 2007 (2007-12-20) revendications; exemples 1-5, 8-9 -----	1-11
A	US 2009/291876 A1 (BLANCO PAUL WILLIAM [GB] ET AL) 26 novembre 2009 (2009-11-26) cité dans la demande polymères 1-4; alinéas [0051], [0056], [0097], [0098]; revendications 1, 3-5, 7-8 ----- -/-	1-11
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
15 octobre 2015		26/10/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Loiselet-Taisne, S

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2009/124533 A1 (KOTTKE ULRIKE [DE] ET AL) 14 mai 2009 (2009-05-14) cité dans la demande alinéas [0031], [0039]; exemples 2-15; tableau 3 -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051945

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6001797 A	14-12-1999	US 5939377 A	17-08-1999
		US 6001797 A	14-12-1999

US 2007293625 A1	20-12-2007	CA 2591470 A1	14-12-2007
		CN 101089026 A	19-12-2007
		DE 102006027490 A1	20-12-2007
		EP 1870424 A1	26-12-2007
		JP 2007332376 A	27-12-2007
		KR 20070119524 A	20-12-2007
		TW 200821336 A	16-05-2008
		US 2007293625 A1	20-12-2007

US 2009291876 A1	26-11-2009	AR 053905 A1	23-05-2007
		AT 442429 T	15-09-2009
		BR PI0612127 A2	19-10-2010
		CA 2608541 A1	21-12-2006
		CN 101305086 A	12-11-2008
		EP 1891193 A1	27-02-2008
		ES 2330568 T3	11-12-2009
		US 2009291876 A1	26-11-2009
		WO 2006133792 A1	21-12-2006
		ZA 200710324 A	24-06-2009

US 2009124533 A1	14-05-2009	CN 101389741 A	18-03-2009
		EP 1849855 A1	31-10-2007
		EP 2010637 A1	07-01-2009
		US 2009124533 A1	14-05-2009
		WO 2007125005 A1	08-11-2007
