

(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
6 mars 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/018736 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C11D 3/37, 17/00
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/02917
- (22) Date de dépôt international : 21 août 2002 (21.08.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
01/11000 22 août 2001 (22.08.2001) FR
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (71) Déposant : RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).
- (72) Inventeurs: GEFROY, Cédric; Résidence Porte de Paris, 1, impasse de la Petite Villette, F-86000 Poitiers (FR). HARRISON, Ian; 69, avenue de Berteaux, F-78300 Poissy (FR).
- (74) Mandataire : FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Indust., 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: ADDITIVE FOR A TEXTILE TREATMENT COMPOSITION AND THE USE THEREOF AS A CARE PRODUCT

(54) Titre : ADDITIF PREFORMULE POUR COMPOSITION DE TRAITEMENT DES ARTICLES EN FIBRES TEXTILES ET UTILISATION DUDIT ADDITIF COMME AGENT DE SOIN

(57) Abstract: The invention relates to a preformulated additive for a composition that is used to treat articles made from textile fibres in an aqueous or wet medium. The inventive additive comprises: a particulate solid organic polymer (P) which is dispersed in and/or encapsulated by a matrix (M); and a surfactant (S) at the matrix (M)/ polymer (P) interface. Said matrix (M) is soluble or dispersible in the aforementioned medium and the polymer (P) is insoluble and can be dispersed in said medium in the form of nanoparticles. The invention also relates to the use of said preformulated additive as a care product, in particular as an anti-crease agent, in detergent formulations, rinsing/softening formulations, drying additives and washing additives for articles made from textile fibres.

(57) Abrégé : Additif préformulé pour composition de traitement des articles en fibres textiles en milieu aqueux ou humide, comprenant : - un polymère organique (P) solide particulaire, dispersé dans et/ou encapsulé par une matrice (M) - et un agent tensioactif (S) à l'interface matrice (M) / polymère (P), ladite matrice (M) étant soluble ou dispersable dans ledit milieu et le polymère (P) insoluble et susceptible de se disperser dans ledit milieu sous forme de nanoparticules. Utilisation de l'additif préformulé comme agent de soin, en particulier comme agent anti-froissage, dans les formulations détergentes, les formulations rinçantes/adoucissantes, les additifs de séchages et les additifs de lavage pour articles en fibres textiles.



WO 03/018736 A1

**ADDITIF PREFORMULE POUR COMPOSITION DE TRAITEMENT
DES ARTICLES EN FIBRES TEXTILES ET UTILISATION DUDIT ADDITIF
COMME AGENT DE SOIN**

5 La présente invention a pour objet un additif préformulé pour composition de traitement des articles en fibres textiles, les compositions comprenant ledit additif ; elle a aussi pour objet l'utilisation dudit additif, dans les compositions pour le traitement des articles en fibres textiles, comme agent de soin desdits articles, notamment comme agent anti-froissage ; elle vise également lesdites compositions de traitement.

 On entend par soin des articles en fibres textiles, la protection de ces derniers vis-vis de la dégradation physique ou chimique et/ou l'apport à celles-ci de bénéfices comme des propriétés d'adoucissage et/ou d'anti-froissage ; l'apport d'un bénéfice d'anti-froissage est plus particulièrement visé.

15 Un premier objet de l'invention consiste en un additif préformulé pour composition de traitement des articles en fibres textiles en milieu aqueux ou humide, caractérisé :

- en ce qu'il comprend :
 - au moins un polymère organique (P) solide particulaire, dispersé dans et/ou encapsulé par une matrice (M) en au moins un composé organique ou inorganique
 - et au moins un agent tensioactif (S) à l'interface matrice (M) / polymère (P)
- en ce que ladite matrice (M) est soluble ou dispersable dans ledit milieu
- et en ce que ledit polymère (P) est insoluble et susceptible de se disperser dans ledit milieu sous forme de nanoparticules.

 Pour une bonne réalisation de l'invention, ledit additif préformulé comprend, exprimé en sec :

- 30 -
- de 5 à 90%, de préférence de 10 à 60% de son poids de polymère (P)
 - de 3-90%, de préférence de 10 à 80%, tout particulièrement de 15 à 75% de son poids de matrice (M)

- de 0,01 à 20%, de préférence de 0,02 à 5% en poids de tensioactif (S).

Les termes "dispersable" ou "dispenser" signifient qu'il ne se forme pas d'agrégats dans le milieu.

5 D'une manière préférentielle, ledit polymère (P) présente une température de transition vitreuse Tg de l'ordre de - 40°C à 150°C, de préférence de l'ordre de - 40°C à 100°C, tout particulièrement de l'ordre de - 40 °C à 40°C.

Le terme "polymère" signifie aussi bien un homopolymère qu'un copolymère dérivé de deux ou plusieurs monomères.

10 Pour une bonne réalisation de l'invention, ledit polymère (P) comprend :

- des unités monomères (N) hydrophobes non chargées ou non-ionisables au pH d'usage de la composition de l'invention,
- éventuellement au moins une unité monomère (F) hydrophile choisie parmi les unités monomères

- 15 • (F1) cationiques ou cationisables au pH d'usage de ladite composition,
- (F2) amphotères au pH d'usage de ladite composition,
- (F3) anioniques ou anionisables au pH d'usage de ladite composition,

- 20 • (F4) non chargées ou non-ionisables, à caractère hydrophile, au pH d'usage de ladite composition,
- ou leurs mélanges

- et éventuellement au moins une unité réticulante (R).

25 D'une manière préférentielle, lesdites unités monomères (N) et (F) dérivent de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés.

D'une manière préférentielle, lesdites unités monomères (R) dérivent de monomères diéthyléniquement insaturés.

30 La masse molaire moyenne dudit polymère (mesurée par chromatographie de perméation de gel (GPC) THF et exprimée en équivalents polystyrène) peut être de préférence d'au moins 20 000.

A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophobes (N), on peut mentionner :

. les monomères vinyloaromatiques tels que styrène, vinyltoluène...

. les alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates d'alkyle en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifié, comme ceux de méthyle, éthyle, butyle, isobutyle, heptyle, nonyle ...

. les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versatates de vinyle ou d'allyle

. les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile ...

. les α -oléfines comme l'éthylène ...

A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables, on peut mentionner :

. les N,N(dialkylamino ω alkyl)amides d'acides carboxyliques α - β monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylaminoéthyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylamino-3-propyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylaminobutyl acrylamide ou méthacrylamide

. les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le diméthyl aminoéthyl méthacrylate (DMAM), diméthyl aminopropyl méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthylméthacrylate, le dipentylaminoéthylméthacrylate

. des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique.

A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F2) amphotères, on peut mentionner :

. la N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobétaïne (SPE de RASCHIG), la N,N-diméthyl-N-(2-méthacrylamidoéthyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bétaïne (SPP de RASCHIG), la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolidium bétaïne, la 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bétaïne (SPV de RASCHIG),

. les dérivés de la réaction de quaternisation des N(dialkylamino ω alkyl)amides d'acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés, comme le N,N-diméthylaminométhyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylamino-3-propyl acrylamide ou méthacrylamide, ou des aminoesters éthyléniquement insaturés comme le ditertiobutylaminoéthylméthacrylate, le

dipentylaminoethylméthacrylate, par un chloroacétate de métal alcalin (sodium en particulier) ou de propane sultone.

A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables, on peut mentionner :

- 5 . des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides ou anhydrides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés, les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, fumarique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine et leurs sels hydrosolubles
- 10 . des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyéthyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoéthyle , l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- 15 . des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles
- 20 . des monomères α - β monoéthyléniquement insaturés précurseurs de fonction(s) anionique(s), tels que ceux dont l'hydrolyse engendre des fonctions carboxylates (acrylate de tertibutyle, acrylate de diméthyl aminoéthyle, anhydride maléique, ...)

A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables, on peut mentionner :

- 25 . les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates α - β d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle...
- . les amides d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
- 30 . les monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α -méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou α - ω diméthacrylates, le SIPOMER BEM de RHODIA

(méthacrylate de polyoxyéthylène ω -béhényle), le SIPOMER SEM-25 de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrylphényle) ...

. les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisé, peut être hydrolysé pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique

. les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA).

A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités réticulantes (R), on peut mentionner :

- . le divinylbenzène
- . le diméthacrylate d'éthylène glycol
- . le méthacrylate d'allyle
- . le méthylène bis (acrylamide)
- . le glyoxal bis (acrylamide)
- . le butadiène.

Par nanoparticules de polymère, on entend, selon l'invention, des particules de diamètre de l'ordre de 10 à 500 nm, de préférence de 20 à 300 nm, tout particulièrement de 20 à 100 nm, encore plus particulièrement de 20 à 50 nm.

Le diamètre desdites particules peuvent être déterminés de manière bien connue par diffusion de la lumière ou par microscopie électronique de transmission.

Lesdits polymères (P) peuvent être obtenus d'une manière connue par polymérisation radicalaire en milieu aqueux des monomères éthyléniquement insaturés, notamment par polymérisation radicalaire en émulsion dans l'eau.

Des procédés permettant d'obtenir des latex de faible taille de particules sont décrits dans Colloid Polym. Sci. 266:462-469 (1988) et dans Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 89. No 1, September 1982 pages 185 et suivantes.

Un mode de préparation de latex de particules de taille moyenne inférieure à 100 nm, notamment de taille moyenne allant de 1 à 60 nm, tout particulièrement de 5 à 40 nm est décrit dans EP-A-644 205.

Le choix et les quantités relatives du ou des monomères dont dérivent la ou les unités (N), (F) et (R) du polymère (P) sont tels que ledit polymère (P) présente une température de transition vitreuse T_g de l'ordre de -40°C à 150°C , de préférence de l'ordre de -40°C à 100°C , tout particulièrement de l'ordre de -40°C à 40°C , et reste insoluble dans les conditions d'usage de l'additif de l'invention.

Selon l'invention, ledit polymère (P) est considéré comme insoluble lorsque moins de 15%, de préférence moins de 10 % de son poids est soluble dans le milieu aqueux ou humide d'utilisation de l'additif de l'invention, c'est-à-dire notamment dans les conditions de température et de pH dudit milieu.

Parmi les composés susceptibles de former la matrice (M), on peut citer les composés organiques et inorganiques hydrosolubles ou hydrodispersables suivants :

- les polypeptides (PP) d'origine naturelle ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables
- les polyélectrolytes (PE) sous forme acide, appartenant à la famille des polyacides faibles, ayant une masse moléculaire inférieure à 20 000 g/mole, de préférence comprise entre 1 000 et 5 000 g/mole
- les polyéthylène glycols (PEG) ayant une masse moléculaire comprise entre 4000 et 100 000 g/mole
- les polyvinylpyrrolidones (PVP) ayant une masse moléculaire inférieure à 20 000 g/mole, de préférence comprise entre 1 000 et 10 000 g/mole
- les alcools polyvinyliques (APV) ayant une masse moléculaire inférieure à 100 000 g/mole, et présentant de préférence un taux de désacétylation de 80 à 99% molaire, de préférence de 87 à 95% molaire
- les polymères ampholytes (PA) filmogènes hydrosolubles ou hydrodispersables
- les oses, osides ou polyholosides (O) hydrosolubles ou hydrodispersables
- les acides aminés (AA) ou sels hydrosolubles ou hydrodispersables d'acides aminés
- l'urée
- les agents tensioactifs (TA) dont le diagramme de phases binaire eau-tensioactif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration

d'au moins 50 % en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à 60°C

- les silicates (Sil) et les phosphates (Phos) de métal alcalin ou alcalino-terreux

5 hydrosolubles ou hydrodispersables

- ou leurs mélanges.

Parmi les polypeptides (PP) de synthèse hydrosolubles ou hydrodispersables, on peut mentionner les homopolymères ou copolymères dérivés de la polycondensation d'acides aminés ou de précurseurs d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou de leurs précurseurs, et hydrolyse. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et / ou glutamique et d'acides aminés autres. Parmi les acides aminés copolymérisables, on peut citer la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine...

Parmi les polypeptides (PP) d'origine végétale, on peut citer les protéines d'origine végétale ; celles-ci sont de préférence hydrolysées, avec un degré d'hydrolyse inférieur ou égal à 40%, par exemple de 5 à moins de 40%.

Parmi les protéines d'origine végétale, on peut citer à titre indicatif les protéines provenant des graines protéagineuses notamment celles de pois, de féverole, de lupin, de haricot, et de lentille ; les protéines provenant de grains de céréales notamment celles du blé, de l'orge, du seigle, du maïs, du riz, de l'avoine, et du millet ; les protéines provenant des graines oléagineuses notamment celles du soja, de l'arachide, du tournesol, du colza, et de la noix de coco ; les protéines provenant des feuilles notamment de luzerne, et d'orties ; et les protéines provenant d'organes végétaux de réserves enterrées notamment celle de pomme de terre, et de betterave.

Parmi les protéines d'origine animale, on peut citer, par exemple, les protéines musculaires notamment les protéines du stroma, et la gélatine; les protéines provenant du lait notamment la caséine, la lactoglobuline ; et les protéines de poissons.

La protéine est de préférence d'origine végétale, et plus particulièrement provient du soja ou du blé.

Le polyélectrolyte (PE) peut être choisi parmi ceux issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante



formule dans laquelle R^1 , R^2 , et R^3 sont identiques ou différents et représentent

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical hydrocarboné contenant de 1 à 4 atomes de carbone, méthyle de préférence
- 10 . une fonction $-COOH$
- . un radical $-R-COOH$, où R représente un reste hydrocarboné contenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un reste alkylène contenant 1 ou 2 atomes de carbone, méthylène tout particulièrement.

15 A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

Conviennent également les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces monomères et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme les alcools vinyliques et les amides copolymérisables comme l'acrylamide ou le
20 méthacrylamide. On peut également citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl éther et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits dans l'encyclopédie KIRK-OTHMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3^{ème} édition - Wiley interscience publication - 1982.

25 Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible. La masse moléculaire en poids des polyélectrolytes est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole. De préférence, elle est comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

30 Un polymère ampholyte est un polymère qui comprend des charges anioniques ou potentiellement anioniques en fonction du pH et des charges cationiques ou potentiellement cationiques en fonction du pH, les charges potentiellement anioniques ou potentiellement cationiques étant prises en

compte pour le calcul du rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques.

Le polymère filmogène ampholyte (PA) présente généralement une masse moléculaire inférieure à 500 000 g/mol, déterminée par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC) .

Le polymère filmogène ampholyte (PA) peut être obtenu à partir de monomères à insaturation éthylénique anioniques et cationiques. Il peut aussi être obtenu à partir d'un mélange de monomères contenant de plus des monomères neutres.

Les monomères à insaturation éthylénique anioniques peuvent être choisis parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, fumarique, maléique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine ... ou leurs sels hydrosolubles ; les monomères éthyléniquement insaturés hydrosolubles sulfonés ou phosphonés, tels que l'acrylate de sulfopropyle ou ses sels hydrosolubles, les styrène sulfonates hydrosolubles, l'acide vinylsulfonique et ses sels hydrosolubles ou l'acide vinylphosphonique et ses sels hydrosolubles.

Les monomères à insaturation éthylénique cationiques peuvent être choisis parmi

* les monomères aminoacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylaminopropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de triméthylaminoéthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminobutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylaminopropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;

* le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium ;

* les monomères N,N-dialkyldiallylamines comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;

* les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)triméthylammonium (DIQUAT) ...

Les monomères neutres à insaturation éthyléniques peuvent être choisis parmi l'acrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, le diméthylaminoéthylméthacrylate (DMAEMA), le diméthylaminopropylméthacrylamide, l'alcool vinylique, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les acrylates ou méthacrylates de polyoxyalkylène glycols ...

On peut citer tout particulièrement, comme polymère ampholyte (PA), les copolymères ou terpolymères

* MAPTAC/acide acrylique ou méthacrylique ; DIQUAT/acide acrylique ou méthacrylique ; DADMAC/acide acrylique ou méthacrylique ;

* MES/acide acrylique ou méthacrylique/DMAEMA ;

* MAPTAC/acide acrylique/acrylamide ; MAPTAC/anhydride maléique/acrylamide ; MAPTAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

* DADMAC/acide acrylique/acrylamide ; DADMAC/anhydride maléique/acrylamide ; DADMAC/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

* DIQUAT/acide acrylique/acrylamide ; DIQUAT/anhydride maléique/acrylamide ; DIQUAT/acide vinyl sulfonique/acrylamide ;

avec un rapport du nombre total de charges anioniques au nombre total de charges cationiques pouvant aller de 0,1 à 10.

Parmi les oses (O) on peut mentionner les aldoses tels que le glucose, le mannose, le galactose, le ribose et les cétooses tels que le fructose.

Les osides sont des composés qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules d'oses entre elles ou encore de molécules d'oses avec des molécules non glucidiques. Parmi les osides on préfère les holosides qui sont formés par la réunion de motifs exclusivement glucidiques et plus particulièrement les oligoholosides (ou oligosaccharides) qui ne comportent qu'un nombre restreint de ces motifs, c'est-à-dire un nombre en général inférieur ou égal à 10. A titre d'exemples d'oligoholosides, on peut mentionner le saccharose, le lactose, la cellobiose, le maltose, le sucrose et le tréhalose.

Les polyholosides (ou polysaccharides) hydrosolubles ou hydrodispersables sont fortement dépolymérisés ; ils sont décrits par exemple dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", Gauthier-Villars éditeurs, 1987. Plus particulièrement, ces polyholosides ont une masse

moléculaire en poids inférieure à 500 000 g/mole, de préférence inférieure à 20 000 g/mole.

A titre d'exemple non limitatif de polyholosides on peut mentionner les celluloses et dérivés de cellulose (carboxy méthyl cellulose), les carraghenannes ; parmi les polyholosides fortement dépolymérisés, on peut citer le dextran, l'amidon, la gomme xanthane et les galactomannanes tels que le guar ou la caroube, ces polysaccharides présentant de préférence un point de fusion supérieur à 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 5 et 500g/l.

Parmi les acides aminés (AA), on peut mentionner les acides monoaminés monocarboxylés ou dicarboxylés, les acides diaminés monocarboxylés et leurs dérivés hydrosolubles.

De préférence les acides aminés (AA) possèdent une chaîne latérale avec des propriétés acido-basiques ; ils sont choisis notamment parmi l'arginine, la lysine, l'histidine, les acides aspartique, glutamique, hydroxyglutamique ; ils peuvent également se présenter sous la forme de dérivés, de préférence hydrosolubles ; il peut s'agir par exemple des sels des sodium, potassium ou ammonium, comme les glutamate, aspartate ou hydroxyglutamate de sodium.

En ce qui concerne les agents tensioactifs (TA) susceptibles de constituer la matrice (M), la description des phases isotrope fluide et cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique est donnée dans l'ouvrage de R.G. LAUGHLIN intitulé "The AQUEOUS PHASE BEHAVIOR OF SURFACTANTS" - ACADEMIC PRESS - 1994. Leur identification par diffusion de rayonnements (X et neutrons) est décrite dans l'ouvrage de V. LUZZATI intitulé "BIOLOGICAL MEMBRANES, PHYSICAL FACT AND FUNCTION" - ACADEMIC PRESS - 1968.

Plus particulièrement, la phase cristal liquide rigide est stable jusqu'à une température au moins égale à 55°C. La phase isotrope fluide peut être coulée, tandis que la phase cristal liquide rigide ne le peut pas.

Parmi les agents tensioactifs (TA), on peut mentionner les tensioactifs glycolipidiques ioniques, notamment les dérivés des acides uroniques (acides galacturonique, glucuronique, D-mannuronique, L-iduronique, L-guluronique ...), présentant une chaîne hydrocarbonée substituée ou non, saturée ou non saturée comportant de 6 à 24 atomes de carbone et préférentiellement de 8 à 16

atomes de carbone, ou leurs sels. Ce type de produits est décrit notamment dans la demande de brevet EP 532 370.

D'autres exemples d'agent tensioactif (TA) sont des tensio-actifs amphotères tels que les dérivés amphotères des alkyl polyamines comme l'amphionic XL[®], le
5 Mirataine H2C-HA[®] commercialisés par Rhône Poulenc ainsi que l'Ampholac 7T/X[®] et l'Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel.

Parmi les silicates de métal alcalin ou alcalino-terreux (Sil), on peut citer notamment ceux présentant un rapport molaire SiO₂/M₂O de 1,6 à 3,5 avec M représentant un atome de sodium ou de potassium.

10 Parmi les phosphates de métal alcalin ou alcalino-terreux (Phos), on peut citer notamment l'hexamétaphosphate de sodium.

L'additif préformulé selon l'invention comprend en outre à l'interface matrice (M) / polymère (P) au moins un agent tensioactif (S) non-ionique, anionique, cationique ou amphotère.

15 Parmi les agents tensioactifs non-ioniques, on peut citer notamment les dérivés polyoxyalkylénés comme

- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- 20 - les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

25 Le nombre de motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP) de ces tensio-actifs non ioniques varie habituellement de 2 à 100 selon la HLB (balance hydrophilie/lipophilie) souhaitée. Plus particulièrement, le nombre de motifs OE et/ou OP se situe entre 5 et 50.

Les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés comprennent
30 généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés.

Les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés peuvent être des triglycérides d'origine végétale ou animale (tels que le saindoux, le suif, l'huile

d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de poisson, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noix de coco et sont de préférence éthoxylés.

5 Les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters d'acide gras (tels que par exemple l'acide oléique, l'acide stéarique), et sont de préférence éthoxylés.

Les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme
10 l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et sont de préférence éthoxylés.

Le terme triglycéride éthoxylé vise dans la présente invention, aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.

15 De même, le terme acide gras éthoxylé inclut aussi bien les produits obtenus pas éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.

Les amines grasses éthoxylés ou éthoxy-propoxylés ont généralement de 10 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et
20 sont de préférence éthoxylés.

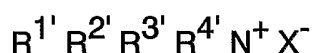
Les alkylphénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylé sont généralement 1 ou 2 groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer notamment les groupes octyles, nonyles ou dodécyles.

Parmi les agents tensioactifs anioniques, on peut citer les sels
25 hydrosolubles d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, les alkyliséthionates et les alkyltaurates ou leurs sels, les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates ou les alkylsuccinamates, les alkylsarcosinates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéines, les acylaspartates, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

30 Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium NR_4^+ avec R, identiques ou différents, représentant un radical alkyle substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

Parmi les agents tensioactifs amphotères, on peut citer les alkyl-bétaïnes, les alkyl-diméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamido-propyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, 5 alkylampho-propionates, alkyl-amphodipropionates, les alkylsultaïnes ou les alkylamidopropyl-hydroxysultaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL[®] commercialisé par Rhône-Poulenc, Ampholac 7T/X[®] et Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel, les protéines ou hydrolysats 10 de protéines.

Parmi les agents tensioactifs cationiques, on peut citer notamment les sels d'alkylammonium de formule



15 où
 . R^{1'} et R^{2'}, semblables ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₂₀, un groupe aryle ou benzyle
 . R^{3'} et R^{4'}, semblables ou différents, représentent un groupe alkyle en C₁-C₂₀, un groupe aryle ou benzyle, ou un condensat oxyde d'éthylène et/ou 20 oxyde de propylène pouvant contenir jusqu'à 30 motifs oxyalkylène et
 . X⁻ est un anion solubilisant tel qu'halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou méthylsulfate.

On peut mentionner en particulier le bromure de cétyltriméthylammonium, le RHODAQUAT[®] TFR commercialisé par RHODIA.

25 Ledit agent tensioactif (S) peut être semblable à l'agent tensioactif (TA).

L'additif préformulé selon l'invention, se présente de préférence sous forme solide d'aspect sec, par exemple sous forme de poudre ou de granulés d'aspect sec.

Ledit additif préformulé peut être obtenu

- 30
- par addition du ou des composés hydrosolubles ou hydrodispersables susceptibles de former la matrice (M) à un nanolatex de polymère (P) en présence d'au moins un tensioactif (S) ;
 - puis élimination de l'eau/séchage de la dispersion aqueuse obtenue.

Par nanolatex de polymère, on entend une dispersion aqueuse stable de nanoparticules solides de polymère présentant une taille moyenne de l'ordre 10 à 500 nm, de préférence de préférence de 20 à 300 nm, tout particulièrement de 10 à 200 nm, encore plus particulièrement de 20 à 50 nm.

5 Une telle dispersion présente en général un extrait sec de l'ordre de 10 à 50% en poids, de préférence de l'ordre de 20 à 40% en poids.

Les particules de polymère (P) du nanolatex présentent à leur surface au moins un émulsifiant (ou tensioactif (S)) dont le taux est fonction de la taille des particules de nanolatex.

10 Ledit nanolatex peut éventuellement être dilué avant sa mise en oeuvre.

Les quantités respectives de nanolatex de polymère (P), de tensioactif (S) et de composé(s) hydrosoluble(s) ou hydrodispersable(s) susceptible(s) de former la matrice (M) sont telles que la dispersion obtenue contienne, exprimé en sec, de

- 15 - de 5 à 90% en poids, de préférence de 10 à 60% en poids de polymère (P)
- - de 3 à 90%, de préférence de 10 à 80%, tout particulièrement de 15 à 70% de composé(s) hydrosoluble(s) ou hydrodispersable(s) susceptible(s) de former la matrice (M)
- 20 - et de 0,01 à 20%, de préférence de 0,02 à 5% en poids de tensioactif (S).

L'extrait sec de la dispersion obtenue peut être de l'ordre de 5 à 60%, de préférence de l'ordre de 10 à 50%.

25 L'opération d'élimination de l'eau/séchage de la dispersion aqueuse de nanoparticules de polymère (P) et de composé susceptible de former la matrice (M) peut être réalisée selon tout moyen connu de l'homme de métier, notamment par lyophilisation (c'est-dire congélation, puis sublimation) ou de préférence par séchage par atomisation.

30 Le séchage par atomisation peut être effectué dans tout appareil connu, comme une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant d'air chaud. Les conditions de mise en oeuvre sont fonction du type de composé susceptible de former la matrice (M) et d'atomiseur utilisés ; ces conditions sont généralement telles que la température de

l'ensemble du produit au cours du séchage, soit d'au moins 30°C et ne dépasse pas 150°C.

Des modes de préparation de compositions pulvérulentes de polymères insolubles dispersables en milieu aqueux ont déjà été décrits par la
5 Demanderesse.

On peut citer notamment

- WO 96/17891 : séchage d'une dispersion comprenant un latex de polymère non-hydrosoluble, un polysaccharide (lactose) et un composé choisi parmi les composés ioniques alkylaromatiques et les polyvinylpyrrolidones ;
- 10 - WO 97/15617 : séchage d'une dispersion comprenant un latex de polymère non-hydrosoluble, un tensioactif du type glycolipiques ioniques(uroniques), amphotères (dérivés amphotères d'alkylpolyamines), et un composé hydrosoluble minéral (silicates, phosphates) ou organique (urée, sucres, polyelectrolytes) ;
- 15 - WO 97/15616 : séchage d'une dispersion comprenant un latex de polymère non-hydrosoluble, un tensioactif non-ionique polyoxyalkyléné et un polyelectrolyte (polyacide faible) ;
- WO 97/25371: séchage d'une dispersion comprenant un latex de polymère non-hydrosoluble et un acide aminé.

20 Les techniques décrites par la Demanderesse pour la préparation de granulés dispersables dans l'eau de matières actives sous forme solide ou liquide hydrophobes peuvent également être utilisées.

On peut citer notamment :

- WO 99/38611 : visant des granulés hydrodispersables comprenant une matière
25 active hydrophobe , un polypeptide (protéine de soja) et un agent dispersant ionique ou amphotère.

Ledit additif préformulé de l'invention peut éventuellement contenir en outre d'autres adjuvants comme des agents anti-mottants ou des charges, comme notamment du carbonate de calcium, du sulfate de sodium, une argile
30 comme la bentonite ou laponite, du kaolin, de la silice ..., qui peuvent être ajoutés totalement ou partiellement soit à la dispersion aqueuse avant élimination de l'eau, soit lors de l'étape d'atomisation ou bien après séchage.

Selon une variante de réalisation de l'invention, ledit additif préformulé peut en outre comprendre, à l'état encapsulée dans les nanoparticules de polymère (P), au moins une matière active hydrophobe (MA).

Parmi ces matières actives hydrophobes, on peut citer celles présentes dans
5 les compositions pour le traitement des articles en fibres textiles, notamment les matières actives hydrophobes de détergence.

Toutes les matières actives, qu'elles soient solides, liquides (telles qu'elles ou en solution dans un solvant) conviennent dans la mesure où elles ne sont pas miscibles ou ne sont que très faiblement miscibles dans l'eau.

10 Par faiblement miscibles, on entend des matières actives dont la solubilité dans l'eau à pH 7 ne dépasse pas 20% en poids, de préférence pas 10 % en poids.

A titre d'exemples de matières actives (MA) on peut mentionner les matières actives hydrophobes de détergence, comme par exemple les parfums,
15 les catalyseurs de blanchiment, les agents biocides, les activateurs de blanchiment, les agents anti-UV, les azurants optiques, les agents antioxydants, les silicones.

La quantité de matière active (MA) pouvant être présente peut aller de 20 à 70, de préférence de 40 à 60 parties en poids de matière active (MA) pour 100
20 parties en poids de polymère (P).

L'encapsulation de la matière active hydrophobe (MA) par les nanoparticules de polymère (P) peut être réalisée par introduction de ladite matière active (MA) dans lesdites nanoparticules de polymère (P) se présentant
25 sous forme d'un nanolatex, l'introduction de la matière active (MA) pouvant être réalisée soit au cours de la synthèse même dudit polymère par polymérisation en émulsion aqueuse, soit après la synthèse dudit polymère par polymérisation en émulsion aqueuse.

D'une manière préférentielle, l'introduction de la matière active (MA) dans le nanolatex de polymère (P) est réalisée après l'étape de polymérisation en
30 émulsion aqueuse de la composition monomère.

La matière active (MA) présente à l'état liquide peut être introduite directement dans le nanolatex de polymère (P), si elle est suffisamment

"gonflante" du polymère, ou aidée si nécessaire d'un solvant de "transfert" gonflant du polymère.

Parmi les solvants de transfert, on peut citer

- . les esters comme l'acétate d'éthyle, le propionate de méthyle, le mélange de glutarate / adipate / succinate de méthyle (solvant "RPDE") ...
- . les cétones comme la méthyléthylcétone, la cyclohexanone ...
- . les alcools comme le propanol, le pentanol, le cyclohexanol ...
- . les hydrocarbures aliphatiques et cycliques comme l'heptane, le décane, le cyclohexane, la décaline ...
- . des dérivés aliphatiques chlorés comme le dichlorométhane ...
- . des dérivés aromatiques comme le toluène, l'éthylbenzène ...
- . des dérivés aromatiques chlorés comme le trichlorobenzène ...
- . les dialkyléthers

La matière active (MA) introduite est mise en contact avec le nanolatex, sous agitation à une température de 20 à 50°C pendant 1 à 24 heures.

Ledit solvant de "transfert" peut éventuellement être éliminé par évaporation sous vide si la matière active (MA) est un solide.

Le ou les composés susceptibles de former la matrice (M) sont ensuite ajoutés au nanolatex de polymère encapsulant la matière active.

La dispersion obtenue est ensuite séchée ou gélifiée comme ci-dessus décrit.

Ledit additif préformulé faisant l'objet de l'invention, peut être mis en œuvre pour la préparation de composition de traitement pour le soin des articles en fibres textiles en milieu aqueux ou humide. Ledit additif peut être utilisé dans lesdites compositions comme agent de soin, protégeant les fibres des phénomènes de dégradation physique ou chimique et/ou apportant à celles-ci des bénéfices comme des propriétés d'adoucissage et/ou d'antifroissage ; ledit additif est tout particulièrement performant comme agent d'anti-froissage.

Un deuxième objet de l'invention consiste donc en l'utilisation, dans une composition pour le traitement des articles en fibres textiles en milieu aqueux ou humide, dudit additif préformulé, comme agent de soin, notamment comme agent d'anti-froissage desdits articles.

Un troisième objet de l'invention consiste en une composition pour le soin des articles en fibres textiles comprenant ledit additif préformulé.

La forme de la composition et les conditions d'usage (ou de traitement) peuvent être multiples.

5 Ladite composition peut se présenter

* sous forme d'un solide (poudre, granulés, tablettes ...) ou d'une dispersion non-aqueuse concentrée, mis en contact avec les articles à traiter, après dilution dans l'eau ;

10 * sous forme d'un support solide (bâton ou support textile) comprenant ledit additif, mis en contact directement avec les articles à traiter à l'état sec ou humide.

Ainsi la composition de l'invention peut être :

- une formulation détergente solide susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;
- 15 - une formulation détergente liquide non-aqueuse susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;
- une formulation rinçante et/ou adoucissante susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage et/ou d'adoucissage ;
- un matériau solide, textile notamment, comprenant l'additif de l'invention, 20 destiné à être mis en contact avec du linge humide dans un sèche-linge (ledit matériau solide est appelé ci-après "additif de séchage") ;
- un « additif de lavage » ("prespotter") destiné à être déposé sur le linge sec préalablement à une opération de lavage à l'aide d'une formulation détergente contenant ou ne contenant pas l'additif préformulé selon l'invention.

25 La composition de l'invention est particulièrement bien adaptée au soin des articles en fibres textiles, notamment à base coton, en particulier contenant au moins 35% de coton.

Le pH d'utilisation de la composition de l'invention peut aller d'environ 2 à environ 12, selon l'usage recherché.

30 Lorsqu'il s'agit

- d'une formulation détergente, le pH du bain lessiviel est généralement de l'ordre 7 à 11, préférentiellement de 8 à 10,5 ;

- d'une formulation rinçante et/ou adoucissante, le pH du bain de rinçage et/ou d'adoucissage est généralement de l'ordre 2 à 8 ;
- d'un additif de séchage, le pH à considérer est celui de l'eau résiduelle, qui peut être de l'ordre 2 à 9 ;
- 5 - d'un additif de lavage ("prespotter"), le pH à considérer est celui du pH du bain lessiviel de l'opération suivante de lavage, à savoir de l'ordre 7 à 11, préférentiellement de 8 à 10,5.

Pour une bonne réalisation de l'invention, au moins 70% de la masse totale du polymère (P) de l'additif préformulé est formée d'unité(s) hydrophobes
10 (N).

Lorsque des unités hydrophiles (F) sont présentes, celles-ci ne représentent, de préférence, pas plus de 30% de la masse totale du polymère (P).

Lorsque des unités réticulantes (R) sont présentes, celles-ci ne
15 représentent généralement pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10%, tout particulièrement pas plus de 5% de la masse totale du polymère (P).

Un premier type de composition de l'invention consiste en une composition (C1) comprenant un additif préformulé dans lequel le polymère (P1) est un polymère non chargé ou non-ionisable comprenant

- 20 - au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- éventuellement au moins 1% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement pas plus de 20% de son poids d'unités réticulantes (R) non chargées ou non-ionisables.

25 Préférentiellement, ledit polymère (P1) non chargé ou non-ionisable comprend :

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- de 3 à 30% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10% de
30 son poids d'unités réticulantes (R) non chargées ou non-ionisables.

L'additif préformulé comprenant ledit polymère (P1) non chargé ou non-ionisable peut être mis en œuvre dans tous les types de compositions pour le soin des articles en fibres textiles mentionnées ci-dessus dont le pH d'usage peut aller de

2 à 12, à savoir, formulations détergentes, formulations de rinçage et/ou d'adoucissage, additifs de séchage ou additifs de lavage.

Un deuxième type de composition de l'invention consiste en une composition (C2) comprenant un additif préformulé dans lequel le polymère (P2) est un polymère présentant des unités anioniques ou anionisables et exempt d'unités cationiques ou cationisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables
- éventuellement pas plus de 29% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

L'additif préformulé comprenant le polymère (P2) peut être mis en œuvre dans les compositions pour le soin des articles en fibres textiles, à caractère non cationique, à savoir, formulations détergentes, additifs de séchage ou additifs de lavage.

Un troisième type de composition de l'invention consiste en une composition (C3) comprenant un additif préformulé dans lequel le polymère (P3) présentant des unités amphotères, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 0,1% de son poids, de préférence pas plus de 20% de son poids, tout particulièrement pas plus de 10 % de son poids d'unités monomères hydrophiles (F2) amphotères
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables,

l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentant de préférence au moins 1% du poids du polymère (P3), et le rapport molaire des charges cationiques au charges anioniques pouvant aller de 1/99 à 80/20 selon l'utilisation recherchée de ladite composition (C3).

L'additif préformulé comprenant le polymère (P3) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 80/20 peut être mis en œuvre dans les additifs de séchage.

5 L'additif préformulé comprenant le polymère (P3) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50, peut en outre être mis en œuvre dans les formulations détergentes et les additifs de lavage.

10 Un quatrième type de composition de l'invention consiste en une composition (C4) comprenant un additif préformulé dans lequel le polymère (P4) est un polymère présentant à la fois des unités cationiques ou cationisables et des unités anioniques ou anionisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- des unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables
- des unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables
- 15 - éventuellement des unités monomères hydrophiles (F2) amphotères
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables,

20 l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentant de préférence au moins 1% du poids du polymère (P4), et le rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques pouvant aller de 1/99 à 80/20 selon l'utilisation recherchée de ladite composition (C4).

L'additif comprenant le polymère (P4) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 80/20 peut être mis en œuvre dans les additifs de séchage.

25 L'additif comprenant le polymère (P4) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50, peut en outre être mis en œuvre dans les formulations détergentes et les additifs de lavage.

30 Un cinquième type de composition de l'invention consiste en une composition (C5) comprenant un additif préformulé dans lequel le polymère (P5) est un polymère présentant des unités cationiques ou cationisables et exempt d'unités anioniques ou anionisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes

- au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 10% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables
- éventuellement pas plus de 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

5

L'additif préformulé comprenant le polymère (P5) peut être mis en œuvre dans tous les types de compositions pour le soin des articles en fibres textiles mentionnées ci-dessus dont le pH d'usage peut aller de 2 à 12, à savoir, formulations détergentes, formulations de rinçage et/ou d'adoucissage, additifs de séchage ou additifs de lavage.

10

D'une manière toute préférentielle, lorsque la composition (C5) est une composition détergente, lesdites unités monomères (F1) sont des unités cationisables dérivées d'au moins un monomère cationisable présentant un pKa inférieur à 11, de préférence inférieur à 10,5.

15

A titre d'exemples de polymère (P), on peut citer notamment les copolymères présentant des unités dérivées de

* méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère

20

* méthacrylate de méthyle / éthylène glycol diméthacrylate / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère

* styrène / divinylbenzène / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 100 à 140°C, selon la composition dudit polymère

25

* styrène / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère

* Veova 10 (versatate en C₁₀ de vinyle) / méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle/ acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère

30

* méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique / N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl)

- ammonium sulfobétaïne (SPE de RASCHIG), dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère
- * méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique / acide vinyl phosphonique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère
- 5 méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique / Empicryl 6835 de RHODIA, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère
- * styrène / butadiène / acide acrylique dont la température de transition vitreuse
- 10 Tg peut aller de -40°C à 10°C
- * acrylate de butyle / acide méthacrylique dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de -40°C à 10°C.

La quantité d'additif préformulé, exprimée en polymère (P) sec, présente dans la composition de soin selon l'invention peut aller de 0,05 à 10 % en sec du

15 poids de ladite composition en sec, et ce en fonction de l'application recherchée. Ainsi, l'additif préformulé peut être mis en œuvre comme suit :

% de polymère (P) (en sec)	dans une composition de soin utilisée comme
0,05 – 5 de préférence 0,1 – 3	formulation détergente
0,05 – 3 de préférence 0,1 – 2	Formulation de rinçage et/ou adoucissage
0,05 – 10 de préférence 0,1 – 5	additif de séchage
0,05 – 10 de préférence 0,1 – 5	additif de lavage

D'autres constituants peuvent être présents, à côté de l'additif

20 préformulé, dans la composition de soin selon l'invention. La nature de ces constituants est fonction de l'usage recherché de ladite composition.

Ainsi, lorsqu'il s'agit d'une formulation détergente, pour le lavage des articles en fibres textiles, du linge notamment, celle-ci comprend généralement :

- au moins un agent tensioactif naturel et/ou synthétique,
- au moins un adjuvant de détergence ("builder")
- éventuellement un agent ou un système oxydant,
- et une série d'additifs spécifiques.

5 La formulation détergente peut comprendre des agents tensioactifs en une quantité correspondant à environ 3 à 40% en poids par rapport à la formulation détergente, agents tensioactifs tels que

Agents tensioactifs anioniques

- 10 . les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C₈-C₂₀, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-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
15 particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C₁₄-C₁₆ ;
- . les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, 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 éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de
20 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
- . les alkylamides sulfatés de formule $RCO_2NHR'OSO_3M$ 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 éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP),
25 présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
- . 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
30 paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les 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...);

Agents tensioactifs non-ioniques

- 5 . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyoxyéthylénés, 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 X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy.;
- . les glucosamide, glucamide, glycérolamide;
- 10 . 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., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The
- 15 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
- 20 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;
- 25 . les amides d'acides gras en C₈-C₂₀;
- . les acides gras éthoxylés;
- . les amides gras éthoxylés;
- . les amines éthoxylées.

Agents tensioactifs amphotères et zwitterioniques

- 30 . les alkyl diméthylbétaines, les alkylamidopropyl diméthylbétaines, 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.

Les adjuvants de détergence ("builders") améliorant les propriétés des agents tensioactifs, peuvent être mis en œuvre 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, adjuvants de détergence tels que :

Adjuvants de détergence inorganiques

- 10 . 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 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839 ;
- . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux ;
- 15 . 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 ;
- . les aluminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X... ; la zéolithe A de
- 20 taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée.

Adjuvants de détergence organiques

- . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates...)
- . les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou
- 25 leurs sels hydrosolubles tels que :
 - 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
 - 30 sels ;
 - les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, 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 ;
- 5 - 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.

La formulation détergente peut comprendre en outre au moins un agent
10 de blanchiment libérant de l'oxygène comprenant un percomposé, de préférence un persel.

Ledit agent de blanchiment peut être présent en une quantité correspondant à environ 1 à 30%, de préférence de 4 à 20% en poids par rapport à la formulation détergente.

15 Comme exemples de percomposés susceptibles d'être utilisés comme agents de blanchiment, il convient de citer notamment les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté ; les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de
20 sodium.

Les agents de blanchiment préférés sont le perborate de sodium, mono- ou tétrahydraté et/ou le carbonate de sodium peroxyhydraté.

Lesdits agents sont généralement associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide
25 carboxylique, en une quantité correspondant à environ 0,1 à 12%, de préférence de 0,5 à 8% en poids par rapport à la formulation détergente. Parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tétraacétyléthylènediamine, la tétraacétylméthylènediamine, le tétraacétylglycoluryle, le p-acétoxybenzènesulfonate de sodium, le pentaacétylglucose, l'octaacétyllactose.

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

La formulation détergente peut comprendre en outre des agents anti-salissure ("soil release"), anti-redéposition, chélatants, dispersants, de fluorescence, supprimeurs de mousse, adoucissants, des enzymes et autres additifs divers.

5 Agents anti-salissures

Ils peuvent être mis en œuvre en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et plus préférentiellement de l'ordre de 0,2-3% en poids.

On peut citer plus particulièrement les agents tels que :

- 10 . 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 polyalkylènes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048) ;
- 15 . 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
- 20 de l'ordre de 1/1 à 9/1, les 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
- 25 dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2-propylènediol, présentant 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
- 30 alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (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-redéposition,

Ils peuvent être mis en œuvre en quantités généralement d'environ 0,01-10% en poids pour une formulation détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une formulation détergente liquide.

5 On peut citer notamment les 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
10 isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926) ;
- . les polyvinylpyrrolidones.

Agents chélatants

15 Les agents chélatants du fer et du magnésium, peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids.

On peut mentionner entre autres :

- . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyléthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates ;
- . les aminophosphonates tels que les nitrilotris-(méthylène phosphonates) ;
- 20 . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes.

Agents dispersants polymériques,

Ils peuvent être présents en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

- 25 . 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 fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mésaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout
30 particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide arylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)
- . les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000.

Agents de fluorescence (brighteners),

Ils peuvent être présents 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
5 application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York -1982).

Agents supprimeurs de mousses,

Ils peuvent être présents en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que :

- 10 . les acides gras monocarboxyliques en C₁₀-C₂₄ ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras ;
- . les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires ;
- . les N-alkylaminotriazines ;
- 15 . les monostéarylphosphates, les monostéarylalcoolphosphates ;
- . les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice.

Agents adoucissants

Ils peuvent être présents en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents
20 tels que les argiles.

Enzymes

Elles peuvent être présentes en une quantité pouvant aller jusqu'à 5 mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3 mg d'enzyme active /g de formulation détergente, enzymes telles que :

- 25 . 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

On peut citer entre autres :

- . des agents tampons,
- 30 . des parfums,
- . des pigments.

La formulation détergente peut être mise en œuvre, notamment en lave-linge, à raison de 0,5g/l à 20g/l, de préférence de 2g/l à 10g/l pour réaliser des opérations de lavage à une température de l'ordre de 25 à 90 °C.

L'additif préformulé selon l'invention peut être présent dans une
5 formulation de rinçage et/ou d'adoucissage des articles en fibres textiles, du linge notamment.

A côté de l'additif préformulé comprenant le polymère (P) peuvent être présents d'autres constituants du type

- 10 - associations d'agents tensioactifs cationiques (diester de triéthanolamine quaternisé par du diméthylsulfate, N-méthylimidazoline tallow ester méthyl sulfate, chlorure de dialkyldiméthylammonium, chlorure d'alkylbenzyl diméthylammonium, sulfate de méthyle et d'alkylimidazolium, sulfate de méthyle et de méthyl-bis(alkylamidoéthyl)-2 – hydroxyéthylammonium...) en quantité pouvant aller de 3 à 50%, de préférence
15 de 4 à 30% de ladite formulation éventuellement associés à des tensioactifs non ioniques (alcools gras éthoxylés, alkylphénols éthoxylés ...) en quantité pouvant aller jusqu'à 3% ;
- azurants optiques (0,1 à 0,2%);
- éventuellement agents anti-transfert de couleur (polyvinylpyrrolidone,
20 polyvinylloxazolidone, polyméthacrylamide... 0,03 à 25%, de préférence 0,1 à 15%)
- colorants,
- parfums,
- solvants, notamment des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol,
25 éthylèneglycol, glycérine)
- limiteurs de mousse.

Lorsqu'il s'agit d'un additif de séchage du linge dans une machine séchante appropriée, celui-ci comprend un support solide flexible constitué par exemple par une bande de textile tissé ou non-tissé, une feuille de cellulose,
30 comprenant ledit additif préformulé comprenant le polymère (P) ; ledit additif de séchage est introduit au séchage dans le linge humide à sécher à une température de l'ordre de 50 à 80 °C pendant 10 à 60 minutes.

Ledit additif de séchage peut en outre comprendre des agents adoucissants cationiques (jusqu'à 99%) et des agents anti-transfert de couleurs (jusqu'à 80%) tels que ceux mentionnés ci-dessus.

5 Lorsqu'il s'agit d'un additif de lavage ou de prédétachage ("prespotter"), celui-ci peut se présenter sous forme d'un solide (bâton).

A côté de l'additif préformulé comprenant le polymère (P) peuvent être présents d'autres constituants du type

- tensioactifs anioniques tels que ceux déjà mentionnés ci-dessus, en quantité d'au moins 5% du poids de la composition
- 10 - tensioactifs non-ioniques tels que ceux déjà mentionnés ci-dessus, en quantité pouvant aller de 15% à 40% du poids de la composition
- des hydrocarbures aliphatiques, en quantité pouvant aller de 5% à 20% du poids de la composition.

15 Un dernier objet de l'invention consiste en un procédé pour soigner les articles en fibres textiles, par traitement desdits articles à l'aide d'une composition, en milieu aqueux ou humide, comprenant ledit additif préformulé.

Le type de composition, ainsi que les quantités d'additif préformulé, exprimé en polymère (P), et autres additifs pouvant être mis en œuvre, ont déjà été mentionnés ci-dessus.

20

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif :

Le nanolatex de polymère (P) mis en œuvre dans les exemples pour la préparation d'un additif préformulé sous forme de poudre est une dispersion aqueuse de copolymère de méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique, selon un rapport en masse
5 entre les différents monomères de 37/55/5/3, dont la température de transition vitreuse Tg est de l'ordre de 17°C, présentant une taille moyenne de particules de 35 nm (détermination par diffusion de la lumière à l'aide d'un appareil Zetasizer de Malvern Instrument) et présentant un extrait sec de l'ordre de 30%. Ledit nanolatex a été stabilisé à sa synthèse par 5% en poids par rapport
10 au copolymère sec de dodécylsulfate de sodium.

Exemple 1

15 Un additif préformulé en poudre est préparé comme suit à partir dudit nanolatex de polymère (P) ci-dessus, par mise en œuvre

- d'une solution aqueuse de tensioactif non-ionique SYNPERONIC A7 (alcool gras éthoxylé) de ICI
- d'une solution aqueuse d'acide polyacrylique non neutralisé de
20 masse molaire en poids de 2000 g/mole, à 67% de matière active (BEVALOID 6778 de Bevaloid).

Mode opératoire :

- on prépare une solution 1) aqueuse à 4% de SYNPERONIC A7, par mélange de 0,5g de SYNPERONIC A7 et de 12g d'eau ;
- 25 - on prépare une dispersion 2) à 14,5% de matière active, par dilution de 23g dudit nanolatex de polymère (P) dans 24,5g d'eau sous agitation ;
- la solution 1) est ensuite ajoutée petit à petit à la dispersion 2) sous agitation ; l'agitation est encore maintenue pendant 5 minutes après
30 arrêt de l'addition ;
- la solution aqueuse d'acide polyacrylique est ensuite ajoutée petit à petit au mélange précédent sous agitation ; l'agitation est encore maintenue pendant 5 minutes après arrêt de l'addition .

On obtient 100g d'une dispersion aqueuse présentant :

- * 0,5% de SYNPERONIC A7
- * 6,9% de polymère (P) sec
- * 26,8% d'acide polyacrylique sec
- 5 * 65,8% d'eau permutée.

La dispersion est ensuite séchée à l'aide d'un atomiseur Niro Majeur (température de l'air d'entrée = 140°C) ; on obtient une poudre contenant 26% de son poids de polymère (P).

10

Exemple 2

Un additif préformulé en poudre est préparé comme suit à partir dudit nanolatex de polymère (P) ci-dessus, par mise en œuvre de saccharose
15 comme matrice ; la quantité de dodécylsulfate de sodium provenant de la
synthèse dudit nanolatex de polymère (P) est suffisante pour stabiliser la
dispersion.

Mode opératoire :

- 20 - 50g de sacchrose commercial sont ajoutés à 50g dudit nanolatex de
polymère (P) à 30% d'extrait sec stabilisé par 5% de dodécylsulfate
de sodium.
- la dispersion obtenue est séchée dans une étuve à 50°C ; le résidu
obtenu est ensuite broyé finement.

25

Exemple 3

Formulation détergente

Formulation	(A) avec P	(B) couleur sans P	(C) sans P
Constituants	% en poids	% en poids	% en poids
NaTPP	40		
Zéolite 4A	0	25	25
Silicate 2 SiO ₂ , Na ₂ O	5	5	5
Carbonate de sodium	5	15	15
Copolymère acrylate / maléate Sokalan CP5 (BASF)	0	5	5
Sulfate de sodium	8	21	8
CMC blanose 7MXF (HERCULES)	1	1	1
Perborate monohydraté	15	0	15
TAED granulé	5	0	5
Tensioactif anionique Laurylbenzène sulfate (Nansa)	6	8	6
Tensioactif non ionique Symperonic A3 (alcool éthoxylé 3 OE - ICI)	3	5	3
Tensioactif non ionique Symperonic A9 (alcool éthoxylé 9 OE ICI)	9	11	9
Enzymes (espérases, amylases, cellulase, protéase)	0,5	0,5	0,5
Parfums	1	1	1
Additif préformulé de l'exemple 1 ou 2 (% exprimé en polymère P sec)	1,0	1,0	1,0
Polyvinylpyrrolidone	0	1	0
Copolyester sulfoné antisalissure REPEL O TEX PF 594 de Rhodia	0,5	0,5	0,5

On réalise une opération de lavage dans un appareil de laboratoire Tergotomètre bien connu dans la profession des formulateurs de compositions détergentes. L'appareil simule les effets mécaniques et thermiques des machines à laver de type américain à pulsateur, mais grâce à la présence de 6
5 pots de lavage, il permet de réaliser des séries d'essais simultanés avec une économie de temps appréciable.

On découpe des éprouvettes de coton désapprêté de dimensions 25X25 cm.

Les éprouvettes de coton sont d'abord repassées afin d'avoir toutes le même niveau de froissage avant lavage.

10 Elles sont ensuite lavées à l'aide de la formulation détergente ci-dessus contenant l'additif préformulé préparé à l'exemple 1 ou 2, puis rincées 1 fois, dans les conditions suivantes :

- nombre d'éprouvettes par pot du Tergotomètre : 2
- volume d'eau : 1 litre

15 - eau de dureté française 30°TH obtenue par dilution appropriée d'eau minérale de marque Contrexéville®

- concentration en lessive : 5 g/l
- température de lavage : 40°C
- durée du lavage : 20 min

20 - vitesse d'agitation du Tergotomètre : 100 RPM

- rinçage à l'eau froide (environ 30°TH)
- durée de rinçage : 5 minutes

Les éprouvettes sont ensuite froissées sous une presse de 3kg pendant 20 secondes, puis mises à sécher verticalement pendant une nuit.

25 La même opération est réalisée à l'aide de la même formulation détergente mais exempte d'additif préformulé.

On réalise ensuite une photographie numérique en couleur des éprouvettes sèches, qui est ensuite transformée en 256 niveaux de gris (échelle de gris de 0 à 255).

30 On compte le nombre de pixels correspondant à chaque niveau de gris.

Pour chaque histogramme obtenu, on mesure l'écart type σ de la distribution du niveau de gris.

* σ_1 correspond à l'écart type obtenu avec la formulation détergente ne renfermant pas d'additif préformulé.

* σ_2 correspond à l'écart type obtenu avec la formulation détergente renfermant l'additif préformulé.

5 La valeur de performance est donnée par l'équation $-\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$

Les valeurs de performance obtenues sont les suivantes :

Formulation	(A)	(B)	(C)
$-\Delta\sigma$	3,5	4	4,5

10 Ces valeurs positives de $-\Delta\sigma$ sont représentatives d'une propriété d'antifroissage apportée par la formulation détergente comprenant l'additif préformulé selon l'invention.

La matrice (M) n'a pas d'impact sur les propriétés anti-froissantes de l'additif préformulé.

REVENDICATIONS

1) Additif préformulé pour composition de traitement des articles en fibres textiles en milieu aqueux ou humide, caractérisé :

- 5
- en ce qu'il comprend :
 - au moins un polymère organique (P) solide particulaire, dispersé dans et/ou encapsulé par une matrice (M) en au moins un composé organique ou inorganique
 - et au moins un agent tensioactif (S) à l'interface matrice (M) /
- 10
- polymère (P)
 - en ce que ladite matrice (M) est soluble ou dispersable dans ledit milieu
 - et en ce que ledit polymère (P) est insoluble et susceptible de se disperser dans ledit milieu sous forme de nanoparticules.

15

2) Additif préformulé selon la revendication 1), caractérisé en ce qu'il comprend, exprimé en sec :

- de 5 à 90%, de préférence de 10 à 60% de son poids de polymère (P)
- 20
- de 3-90%, de préférence de 10 à 80%, tout particulièrement de 15 à 75% de son poids de matrice (M)
 - de 0,01 à 20%, de préférence de 0,02 à 5% en poids de tensioactif (S).

25

3) Additif préformulé selon la revendication 1) ou 2), caractérisé en ce que ledit polymère (P) présente une température de transition vitreuse Tg de - 40°C à 150°C, de préférence de - 40°C à 100°C, tout particulièrement de - 40 °C à 40°C.

30

4) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisé en ce que les nanoparticules de polymère (P) présentent un diamètre de 10 à 500 nm, de préférence de 20 à 300 nm, tout particulièrement de 20 à 100 nm, encore plus particulièrement de 20 à 50 nm.

- 5) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisé en ce que les composés susceptibles de former la matrice (M), sont choisis parmi les composés organiques et inorganiques hydrosolubles ou hydrodispersables suivants :
- 5 - les polypeptides (PP) d'origine naturelle ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables
 - les polyélectrolytes (PE) sous forme acide, appartenant à la famille des polyacides faibles, ayant une masse moléculaire inférieure à 20 000 g/mole, de
10 préférence comprise entre 1 000 et 5 000 g/mole
 - les polyéthylène glycols (PEG) ayant une masse moléculaire comprise entre 4000 et 100 000 g/mole
 - les polyvinylpyrrolidones (PVP) ayant une masse moléculaire inférieure à 20 000 g/mole, de préférence comprise entre 1 000 et 10 000 g/mole
 - 15 - les alcools polyvinyliques (APV) ayant une masse moléculaire inférieure à 100 000 g/mole, et présentant de préférence un taux de désacétylation de 80 à 99% molaire, de préférence de 87 à 95% molaire
 - les polymères ampholytes (PA) filmogènes hydrosolubles ou hydrodispersables
 - 20 - les oses, osides ou polyholosides (O) hydrosolubles ou hydrodispersables
 - les acides aminés (AA) ou sels hydrosolubles ou hydrodispersables d'acides aminés
 - l'urée
 - les agents tensioactifs (TA) dont le diagramme de phases binaire eau-tensioactif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration
25 d'au moins 50 % en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à 60°C
 - les silicates (Sil) et les phosphates (Phos) de métal alcalin ou alcalino-terreux
30 hydrosolubles ou hydrodispersables
 - ou leurs mélanges.

6) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisé en ce que l'agent tensioactif à l'interface matrice (M) / polymère (P) est non-ionique, anionique, cationique ou amphotère.

5 7) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisé en ce que ledit additif se présente sous forme solide d'aspect sec.

8) Additif préformulé selon la revendications 7), caractérisé en ce que ledit additif se présente sous forme d'une poudre ou de granulés.

10

9) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu

- par addition du ou des composés hydrosolubles ou hydrodispersables susceptibles de former la matrice (M) à un nanolatex de polymère (P) en présence d'au moins un tensioactif (S) ;
- puis élimination de l'eau/séchage de la dispersion aqueuse obtenue.

15

10) Additif préformulé selon la revendication 9), caractérisé en ce que ledit nanolatex présente une taille moyenne de particules de 10 à 500 nm, de préférence de 20 à 300 nm, tout particulièrement de 10 à 200 nm, encore plus particulièrement de 20 à 50 nm.

20

11) Additif préformulé selon la revendication 9) ou 10), caractérisé en ce que les quantités respectives de nanolatex de polymère (P), de tensioactif (S) et de composé(s) hydrosoluble(s) ou hydrodispersable(s) susceptible(s) de former la matrice (M) sont telles que la dispersion obtenue contienne, exprimé en sec, de

25

- de 5 à 90% en poids, de préférence de 10 à 60% en poids de polymère (P)
- de 3 à 90%, de préférence de 10 à 80%, tout particulièrement de 15 à 70% de composé(s) hydrosoluble(s) ou hydrodispersable(s) susceptible(s) de former la matrice (M)

30

- et de 0,01 à 20%, de préférence de 0,02 à 5% en poids de tensioactif (S),
- l'extrait sec de ladite dispersion étant de 5 à 60%, de préférence de 10 à 50%.

5

12) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 9) à 11), caractérisé en ce que l'opération d'élimination de l'eau/séchage de la dispersion aqueuse de nanoparticules de polymère (P) et de composé susceptible de former la matrice (M) est réalisée par séchage par atomisation.

10

13) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 1) à 12), caractérisé en ce que ledit polymère (P) comprend :

- des unités monomères (N) hydrophobes non chargées ou non-ionisables au pH d'usage de la composition de traitement,
- éventuellement au moins une unité monomère (F) hydrophile choisie parmi les unités monomères
 - (F1) cationiques ou cationisables au pH d'usage de ladite composition,
 - (F2) amphotères au pH d'usage de ladite composition,
 - (F3) anioniques ou anionisables au pH d'usage de ladite composition,
 - (F4) non chargées ou non-ionisables, à caractère hydrophile, au pH d'usage de ladite composition,
 - ou leurs mélanges
- et éventuellement au moins une unité réticulante (R).

15

20

25

14) Additif préformulé selon la revendication 13), caractérisé en ce que lesdites unités monomères (N) et (F) dérivent de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés et les éventuelles unités monomères (R) dérivent de monomères diéthyléniquement insaturés.

30

15) Additif préformulé selon la revendication 13) ou 14), caractérisé en ce que les unités hydrophobes (N) dérivent de monomères vinyloaromatiques, d'alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés, d'esters de vinyle ou

d'allyle d'acides carboxyliques saturés, de nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés, d' α -oléfines.

16) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 13) à
5 15), caractérisé en ce que les unités hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables dérivent de N,N(dialkylamino ω alkyl)amides d'acides carboxyliques α - β monoéthyléniquement insaturés, d'aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés, de monomères précurseurs de fonctions amines primaires par hydrolyse.

10

17) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 13) à
16), caractérisé en ce que les unités hydrophiles (F2) amphotères dérivent la N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobétaïne, la N,N-diméthyl-N-(2-méthacrylamidoéthyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bétaïne,
15 la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolidium bétaïne, la 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bétaïne, des dérivés de la réaction de quaternisation des N(dialkylamino ω alkyl)amides d'acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou des aminoesters éthyléniquement insaturés par un chloroacétate de métal alcalin ou de propane sultone.

20

18) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 13) à
17), caractérisé en ce que les unités hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables dérivent des monomères α - β monoéthyléniquement insaturés possédant au moins une fonction carboxylique, des monomères α - β
25 monoéthyléniquement insaturés possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, des monomères α - β monoéthyléniquement insaturés possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate et leurs sels hydrosolubles, des monomères α - β monoéthyléniquement insaturés précurseurs de fonction(s) carboxylates par hydrolyse.

30

19) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 13) à
18), caractérisé en ce que les unités hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables dérivent des hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement

insaturés, des amides d'acides α - β éthyléniquement insaturés, des monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble, des monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités alcool vinylique ou de segments alcool polyvinylique par polymérisation puis hydrolyse, ou du méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle.

20) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 13) à 19), caractérisé en ce que les unités réticulantes (R) dérivent du divinylbenzène, du diméthacrylate d'éthylène glycol, du méthacrylate d'allyle, du méthylène bis (acrylamide), du glyoxal bis (acrylamide), du butadiène.

21) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 13) à 20), caractérisé en ce qu'au moins 70% de la masse totale du polymère (P) est formée d'unités hydrophobes (N), et en ce que, lorsqu'elles sont présentes, les unités hydrophiles (F) ne représentent pas plus de 30% de la masse totale du polymère (P) et les unités réticulantes (R) ne représentent pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10%, tout particulièrement pas plus de 5% de la masse totale du polymère (P).

22) Additif préformulé selon la revendication 21), caractérisé en ce que le polymère (P) est un polymère (P1) non chargé ou non-ionisable comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- éventuellement au moins 1%, de préférence de 3 à 30% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10% de son poids d'unités réticulantes (R) non chargées ou non-ionisables.

23) Additif préformulé selon la revendication 21), caractérisé en ce que le polymère (P) est un polymère (P2) présentant des unités anioniques ou anionisables et exempt d'unités cationiques ou cationisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes

- au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables
- éventuellement pas plus de 29% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

24) Additif préformulé selon la revendication 21), caractérisé en ce que le polymère (P) est un polymère (P3) présentant des unités amphotères, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 0,1% de son poids, de préférence pas plus de 20% de son poids, tout particulièrement pas plus de 10 % de son poids d'unités monomères hydrophiles (F2) amphotères
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables,

l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentant de préférence au moins 1% du poids du polymère (P3), et le rapport molaire des charges cationiques au charges anioniques pouvant aller de 1/99 à 80/20 selon l'utilisation recherchée de ladite composition de traitement.

25) Additif préformulé selon la revendication 21), caractérisé en ce que le polymère (P) est un polymère (P4) présentant à la fois des unités cationiques ou cationisables et des unités anioniques ou anionisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- des unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables
- des unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F2) amphotères
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables,

l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentant de préférence au moins 1% du poids du polymère (P4), et le rapport molaire des charges

cationiques aux charges anioniques pouvant aller de 1/99 à 80/20 selon l'utilisation recherchée de ladite composition de traitement.

- 26) Additif préformulé selon la revendication 21), caractérisé en ce que le polymère (P) est un polymère (P5) présentant des unités cationiques ou cationisables et exempt d'unités anioniques ou anionisables, comprenant
- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
 - au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 10% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables
 - éventuellement pas plus de 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

27) Additif préformulé selon l'une quelconque des revendications 1) à 26), caractérisé en ce qu'il comprend en outre, à l'état encapsulée dans les particules de polymère (P), au moins une matière active hydrophobe (MA) choisie parmi les matières actives hydrophobes usuellement présentes dans les compositions pour le traitement des articles en fibres textiles, de préférence parmi les matières actives hydrophobes de détergence.

28) Additif préformulé selon la revendication 27), caractérisé en ce que la quantité de matière active (MA) va de 20 à 70, de préférence de 40 à 60 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère (P).

29) Additif préformulé selon la revendication 27) ou 28), caractérisé en ce que l'encapsulation de la matière active hydrophobe (MA) par les nanoparticules de polymère (P) est réalisée par introduction de ladite matière active (MA) dans lesdites particules de polymère (P) se présentant sous forme d'un nanolatex, l'introduction de la matière active (MA) étant réalisée soit au cours de la synthèse même dudit polymère par polymérisation en émulsion aqueuse, soit après la synthèse dudit polymère par polymérisation en émulsion aqueuse.

30) Utilisation, dans une composition pour le traitement des articles en fibre textiles en milieu aqueux ou humide, de l'additif préformulé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 29), comme agent de soin desdits articles.

5

31) Utilisation selon la revendication 30), comme agent anti-froissage desdits articles.

32) Utilisation selon la revendication 30) ou 31), caractérisée en ce que ladite composition comprend de 0,05 à 10% dudit additif préformulé exprimé en polymère (P).

33) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 30) à 32), caractérisée en ce que ladite composition se présente

- 15
- sous forme d'un solide ou d'une dispersion non-aqueuse concentrée, mis en contact avec les articles à traiter, après dilution dans l'eau ;
 - sous forme d'un support solide comprenant ledit additif préformulé, mis en contact directement avec les articles à traiter à l'état sec ou humide.

20 34) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 30) à 33), caractérisée en ce que ladite composition est

- une formulation détergente solide, comprenant de 0,05 à 5%, de préférence de 0,1 à 3% dudit additif préformulé exprimé en polymère (P), susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;
- 25 - une formulation détergente liquide non-aqueuse, comprenant de 0,05 à 5%, de préférence de 0,1 à 3% dudit additif préformulé exprimé en polymère (P), susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;
- une formulation rinçante et/ou adoucissante, comprenant de 0,05 à 3%, de préférence de 0,1 à 2% dudit additif préformulé exprimé en polymère (P),
- 30 susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage et/ou d'adoucissage ;
- un additif de séchage en un matériau solide, textile notamment, comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% dudit additif préformulé exprimé en

polymère (P), destiné à être mis en contact avec du linge humide dans un sèche-linge ;

- un additif de lavage, comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% dudit additif préformulé exprimé en polymère (P), destiné à être déposé sur le linge sec préalablement à une opération de lavage à l'aide d'une formulation détergente contenant ou ne contenant pas ledit additif préformulé.

35) Utilisation de l'additif préformulé, comprenant le polymère (P1), faisant l'objet de la revendication 22), éventuellement en combinaison avec l'une quelconque des revendications 27) à 29), dans une formulation détergente, dans une formulation rinçante et/ou adoucissante, dans un additif de séchage ou dans un additif de lavage.

36) Utilisation de l'additif préformulé, comprenant le polymère (P2), faisant l'objet de la revendication 23), éventuellement en combinaison avec l'une quelconque des revendications 27) à 29), dans une formulation détergente, dans un additif de séchage ou dans un additif de lavage.

37) Utilisation de l'additif préformulé, comprenant le polymère (P3), faisant l'objet de la revendication 24), éventuellement en combinaison avec l'une quelconque des revendications 27) à 29), dans un additif de séchage lorsque le rapport des charges cationiques aux charges anioniques du polymère (P) est de 1/99 à 80/20, dans une formulation détergente ou dans un additif de lavage lorsque le rapport des charges cationiques aux charges anioniques du polymère (P3) est de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50.

38) Utilisation de l'additif préformulé, comprenant le polymère (P4), faisant l'objet de la revendication 25), éventuellement en combinaison avec l'une quelconque des revendications 27) à 29), dans un additif de séchage lorsque le rapport des charges cationiques aux charges anioniques du polymère (P4) est de 1/99 à 80/20, dans un additif de lavage lorsque le rapport

des charges cationiques aux charges anioniques du polymère (P) est de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50.

39) Utilisation de l'additif préformulé, comprenant le polymère (P5),
5 faisant l'objet de la revendication 26), éventuellement en combinaison avec l'une quelconque des revendications 27) à 29), dans une formulation détergente, dans une formulation rinçante et/ou adoucissante, dans un additif de séchage ou dans un additif de lavage.

10 40) Procédé pour apporter des propriétés d'antifroissage à des articles en fibres textiles, par traitement desdits articles en milieu aqueux ou humide, à l'aide d'une composition de traitement comprenant au moins un additif préformulé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 29), ou dont l'utilisation fait l'objet de l'une quelconque des revendications 30) à 39).

15

41) Composition pour le soin des articles en fibres textiles comprenant de 0,05 à 10% en poids, exprimé en polymère (P), d'au moins un additif préformulé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 29).

20 42) Composition selon la revendication 41), caractérisée en ce qu'elle se présente

- sous forme d'un solide ou d'une dispersion non-aqueuse concentrée, mis en contact avec les articles à traiter, après dilution dans l'eau ;
- sous forme d'un support solide comprenant ledit additif préformulé, mis en
25 contact directement avec les articles à traiter à l'état sec ou humide.

43) Composition selon la revendication 41) ou 42), caractérisée en ce qu'il s'agit

- d'une formulation détergente solide, comprenant de 0,05 à 5%, de préférence
30 de 0,1 à 3% dudit additif préformulé exprimé en polymère (P), susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;

- d'une formulation détergente liquide non-aqueuse, comprenant de 0,05 à 5%, de préférence de 0,1 à 3% dudit additif préformulé exprimé en polymère (P), susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;
- d'une formulation rinçante et/ou adoucissante, comprenant de 0,05 à 3%, de préférence de 0,1 à 2% dudit additif préformulé exprimé en polymère (P), susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage et/ou d'adoucissage ;
- d'un additif de séchage en un matériau solide, textile notamment, comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% dudit additif préformulé exprimé en polymère (P), destiné à être mis en contact avec du linge humide dans un sèche-linge ;
- d'un additif de lavage, comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% dudit additif préformulé exprimé en polymère (P), destiné à être déposé sur le linge sec préalablement à une opération de lavage à l'aide d'une formulation détergente contenant ou ne contenant pas ledit additif préformulé.

44) Composition selon la revendication 43), caractérisée en ce qu'il s'agit d'une formulation détergente et en ce que ledit additif préformulé est choisi parmi ceux faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 22), 23), 24), 26) et comprenant respectivement un polymère (P1), (P2), (P3) dont le rapport des charges cationiques aux charges anioniques est de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50, (P5), éventuellement en combinaison avec l'une quelconque des revendications 27) à 29).

45) Composition selon la revendication 43), caractérisée en ce qu'il s'agit d'une formulation rinçante et/ou assouplissante et en ce que ledit additif préformulé est choisi parmi ceux faisant l'objet de la revendication 22) ou 26) et comprenant un polymère (P1) ou (P5), éventuellement en combinaison avec l'une quelconque des revendications 27) à 29).

46) Composition selon la revendication 43), caractérisée en ce qu'il s'agit d'un additif de séchage et en ce que ledit additif préformulé est choisi parmi ceux faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 22), 23), 24),

25), 26) et comprenant respectivement un polymère (P1), (P2), (P3), (P4), (P5), éventuellement en combinaison avec l'une quelconque des revendications 27) à 29).

- 5 47) Composition selon la revendication 43), caractérisée en ce qu'il s'agit d'un additif de lavage et en ce que ledit additif préformulé est choisi parmi ceux faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 22), 23), 24), 25), 26), et comprenant respectivement un polymère (P1), (P2), (P3) dont le rapport des charges cationiques aux charges anioniques est de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50, (P4) dont le rapport des charges cationiques
10 aux charges anioniques est de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50, (P5), éventuellement en combinaison avec l'une quelconque des revendications 27) à 29).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In **onal Application No**
PCT/FR 02/02917A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D3/37 C11D17/00

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)
IPC 7 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 28339 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 2 July 1998 (1998-07-02) claims; examples ---	1-47
A	WO 99 01533 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 14 January 1999 (1999-01-14) claims 1-11 page 2, line 1 -page 8, line 11 ---	1-47
A	EP 0 644 205 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 22 March 1995 (1995-03-22) cited in the application claims ---	1-47
A	WO 99 38611 A (RHODIA CHIMIE) 5 August 1999 (1999-08-05) cited in the application claims; examples ---	1-47
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in 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 document 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

27 November 2002

Date of mailing of the international search report

04/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/FR 02/02917

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 68352 A (UNILEVER) 16 November 2000 (2000-11-16) claims; examples page 22, line 8 -page 25, line 7 ----	1-47
A	US 3 326 807 A (JOYCE GUEST DOROTHY ET AL) 20 June 1967 (1967-06-20) the whole document ----	1-47
A	US 3 956 163 A (LEE DO IK) 11 May 1976 (1976-05-11) the whole document ----	1-47
P,A	FR 2 813 312 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1 March 2002 (2002-03-01) claims ----	1-47
A	US 3 606 992 A (ALDRICH WILLIAM E) 21 September 1971 (1971-09-21) column 1, line 59 - line 65; claims; examples -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02917

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
WO 9828339	A	02-07-1998	AT 213001 T	15-02-2002			
			AU 729041 B2	25-01-2001			
			AU 5331798 A	17-07-1998			
			AU 730956 B2	22-03-2001			
			AU 5331898 A	17-07-1998			
			AU 5331998 A	17-07-1998			
			BR 9713619 A	11-04-2000			
			BR 9713634 A	11-04-2000			
			DE 69710367 D1	21-03-2002			
			DE 69710367 T2	17-10-2002			
			DK 950070 T3	13-05-2002			
			EP 0950087 A1	20-10-1999			
			EP 0950088 A1	20-10-1999			
			EP 0950070 A1	20-10-1999			
			ES 2170969 T3	16-08-2002			
			WO 9828396 A1	02-07-1998			
			WO 9828398 A1	02-07-1998			
			WO 9828339 A1	02-07-1998			
			JP 2001507058 T	29-05-2001			
			JP 2001507384 T	05-06-2001			
			JP 2001507059 T	29-05-2001			
			PT 950070 T	28-06-2002			
			US 6194375 B1	27-02-2001			
			US 6329057 B1	11-12-2001			
			US 6024943 A	15-02-2000			
			ZA 9711578 A	23-06-1999			
			ZA 9711582 A	23-06-1999			
			ZA 9711589 A	23-06-1999			
			WO 9901533	A	14-01-1999	AU 744588 B2	28-02-2002
						AU 8226098 A	25-01-1999
EP 1152052 A1	07-11-2001						
EP 0994939 A1	26-04-2000						
WO 9901533 A1	14-01-1999						
JP 2002507242 T	05-03-2002						
JP 2002188099 A	05-07-2002						
US 6127499 A	03-10-2000						
US 6313197 B1	06-11-2001						
US 2001044483 A1	22-11-2001						
AU 738327 B2	13-09-2001						
AU 8226198 A	25-01-1999						
EP 0993484 A1	19-04-2000						
WO 9901500 A1	14-01-1999						
JP 2002508017 T	12-03-2002						
US 6039900 A	21-03-2000						
EP 0644205	A	22-03-1995	AU 7032994 A	16-03-1995			
			CA 2127919 A1	04-03-1995			
			EP 0644205 A1	22-03-1995			
			JP 7165802 A	27-06-1995			
WO 9938611	A	05-08-1999	FR 2774311 A1	06-08-1999			
			AU 2062099 A	16-08-1999			
			CA 2320333 A1	05-08-1999			
			EP 1051243 A1	15-11-2000			
			WO 9938611 A1	05-08-1999			
			JP 2002501816 T	22-01-2002			
			US 6465414 B1	15-10-2002			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02917

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0068352	A	16-11-2000	AU 4548000	A 21-11-2000
			BR 0010307	A 26-02-2002
			WO 0068352	A1 16-11-2000
			EP 1175484	A1 30-01-2002
			HU 0201121	A2 29-07-2002
US 3326807	A	20-06-1967	GB 985503	A 10-03-1965
			AU 4051564	A
			BE 643864	A 14-08-1964
			FR 1382670	A 18-12-1964
			NL 6401369	A ,B 17-08-1964
			SE 318356	B 08-12-1969
US 3956163	A	11-05-1976	NONE	
FR 2813312	A	01-03-2002	FR 2813312	A1 01-03-2002
			AU 8415101	A 13-03-2002
			WO 0218451	A2 07-03-2002
			FR 2813313	A1 01-03-2002
			US 2002065208	A1 30-05-2002
US 3606992	A	21-09-1971	GB 1245945	A 15-09-1971

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De : Internationale No
PCT/FR 02/02917

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C11D3/37 C11D17/00

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)
CIB 7 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 réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 28339 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 2 juillet 1998 (1998-07-02) revendications; exemples ---	1-47
A	WO 99 01533 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 14 janvier 1999 (1999-01-14) revendications 1-11 page 2, ligne 1 -page 8, ligne 11 ---	1-47
A	EP 0 644 205 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 22 mars 1995 (1995-03-22) cité dans la demande revendications ---	1-47
A	WO 99 38611 A (RHODIA CHIMIE) 5 août 1999 (1999-08-05) cité dans la demande revendications; exemples ---	1-47
-/--		

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
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 novembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/12/2002

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Serbetsoglou, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De _____ Internationale No

PCT/FR 02/02917

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	WO 00 68352 A (UNILEVER) 16 novembre 2000 (2000-11-16) revendications; exemples page 22, ligne 8 -page 25, ligne 7 -----	1-47
A	US 3 326 807 A (JOYCE GUEST DOROTHY ET AL) 20 juin 1967 (1967-06-20) le document en entier -----	1-47
A	US 3 956 163 A (LEE DO IK) 11 mai 1976 (1976-05-11) le document en entier -----	1-47
P,A	FR 2 813 312 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1 mars 2002 (2002-03-01) revendications -----	1-47
A	US 3 606 992 A (ALDRICH WILLIAM E) 21 septembre 1971 (1971-09-21) colonne 1, ligne 59 - ligne 65; revendications; exemples -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatif

membres de familles de brevets

De Internationale No

PCT/FR 02/02917

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication			
WO 9828339	A	02-07-1998	AT 213001 T	15-02-2002			
			AU 729041 B2	25-01-2001			
			AU 5331798 A	17-07-1998			
			AU 730956 B2	22-03-2001			
			AU 5331898 A	17-07-1998			
			AU 5331998 A	17-07-1998			
			BR 9713619 A	11-04-2000			
			BR 9713634 A	11-04-2000			
			DE 69710367 D1	21-03-2002			
			DE 69710367 T2	17-10-2002			
			DK 950070 T3	13-05-2002			
			EP 0950087 A1	20-10-1999			
			EP 0950088 A1	20-10-1999			
			EP 0950070 A1	20-10-1999			
			ES 2170969 T3	16-08-2002			
			WO 9828396 A1	02-07-1998			
			WO 9828398 A1	02-07-1998			
			WO 9828339 A1	02-07-1998			
			JP 2001507058 T	29-05-2001			
			JP 2001507384 T	05-06-2001			
			JP 2001507059 T	29-05-2001			
			PT 950070 T	28-06-2002			
			US 6194375 B1	27-02-2001			
			US 6329057 B1	11-12-2001			
			US 6024943 A	15-02-2000			
			ZA 9711578 A	23-06-1999			
			ZA 9711582 A	23-06-1999			
			ZA 9711589 A	23-06-1999			
			WO 9901533	A	14-01-1999	AU 744588 B2	28-02-2002
						AU 8226098 A	25-01-1999
EP 1152052 A1	07-11-2001						
EP 0994939 A1	26-04-2000						
WO 9901533 A1	14-01-1999						
JP 2002507242 T	05-03-2002						
JP 2002188099 A	05-07-2002						
US 6127499 A	03-10-2000						
US 6313197 B1	06-11-2001						
US 2001044483 A1	22-11-2001						
AU 738327 B2	13-09-2001						
AU 8226198 A	25-01-1999						
EP 0993484 A1	19-04-2000						
WO 9901500 A1	14-01-1999						
JP 2002508017 T	12-03-2002						
US 6039900 A	21-03-2000						
EP 0644205	A	22-03-1995	AU 7032994 A	16-03-1995			
			CA 2127919 A1	04-03-1995			
			EP 0644205 A1	22-03-1995			
			JP 7165802 A	27-06-1995			
WO 9938611	A	05-08-1999	FR 2774311 A1	06-08-1999			
			AU 2062099 A	16-08-1999			
			CA 2320333 A1	05-08-1999			
			EP 1051243 A1	15-11-2000			
			WO 9938611 A1	05-08-1999			
			JP 2002501816 T	22-01-2002			
			US 6465414 B1	15-10-2002			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatif: membres de familles de brevets

De l'Organisation Internationale No

PCT/FR 02/02917

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0068352	A	16-11-2000	AU	4548000 A	21-11-2000
			BR	0010307 A	26-02-2002
			WO	0068352 A1	16-11-2000
			EP	1175484 A1	30-01-2002
			HU	0201121 A2	29-07-2002
US 3326807	A	20-06-1967	GB	985503 A	10-03-1965
			AU	4051564 A	
			BE	643864 A	14-08-1964
			FR	1382670 A	18-12-1964
			NL	6401369 A ,B	17-08-1964
			SE	318356 B	08-12-1969
US 3956163	A	11-05-1976	AUCUN		
FR 2813312	A	01-03-2002	FR	2813312 A1	01-03-2002
			AU	8415101 A	13-03-2002
			WO	0218451 A2	07-03-2002
			FR	2813313 A1	01-03-2002
			US	2002065208 A1	30-05-2002
US 3606992	A	21-09-1971	GB	1245945 A	15-09-1971