

(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
25 janvier 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/05922 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: C11D 3/37, 3/00
- (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/02040
- (81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, 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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Date de dépôt international: 13 juillet 2000 (13.07.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Données relatives à la priorité: 99/09184 15 juillet 1999 (15.07.1999) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).
- Publiée:
- Avec rapport de recherche internationale.
 - Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): AUBAY, Eric [FR/FR]; 14, avenue Galliéni, F-92400 Courbevoie (FR). YEUNG, Dominic [CA/CA]; 3661 Golden Orchard Drive, Mississauga, Ontario L4Y 3J2 (CA). GABRIEL, Gladys, Saliba [US/US]; 40 Stonecastle Court, Alamo, CA 94507 (US).
- 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: CLEANSING COMPOSITION FOR HARD SURFACES

(54) Titre: COMPOSITION NETTOYANTE POUR SURFACES DURES

(57) Abstract: The invention concerns a cleansing composition for hard surfaces comprising at least a surfactant and a water soluble or water dispersible copolymer comprising, in the form of polymerised units: (a) at least a monomer compound of general formula (I); (b) at least a hydrophilic monomer selected among monoethylenically unsaturated C₃-C₈ carboxylic acids, their anhydrides and their water soluble salts; (c) optionally at least an ethylenically unsaturated hydrophilic monomer compound of neutral charge bearing one or several hydrophilic groups, copolymerisable with (a) and (b).

(57) Abrégé: Cette invention concerne une composition nettoyante pour surfaces dures comprenant au moins un agent tensioactif et un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersible comprenant, sous la forme d'unités polymérisées: (a) au moins un composé monomère de formule générale (I); (b) au moins un monomère hydrophile choisi parmi les acides carboxyliques en C₃-C₈ à insaturation monoéthylénique, leurs anhydrides et leurs sels hydrosolubles; (c) éventuellement au moins un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b).

WO 01/05922 A1

COMPOSITION NETTOYANTE POUR SURFACES DURES

La présente invention a pour objet une composition nettoyante destinée au traitement de surfaces dures industrielles domestiques ou de collectivité, notamment de type céramique, carrelage ou vitre, visant à conférer à celles-ci des propriétés hydrophiles.

L'invention a plus particulièrement pour objet une composition nettoyante destinée au traitement d'une telle surface qui soit apte à conférer à celle-ci des propriétés hydrophiles rémanentes de manière à éviter la présence ultérieure de traces dues en particulier au séchage des gouttes d'eau déposées sur ladite surface.

Les formulations détergentes commerciales permettent de nettoyer efficacement les surfaces dures industrielles, domestiques ou de collectivité. Elles sont généralement constituées d'une solution aqueuse de tensioactifs, notamment de tensioactifs non ioniques et anioniques, d'alcool(s) pour faciliter le séchage, et éventuellement d'agents séquestrants et de bases pour ajuster le pH. Un défaut important de ces formulations détergentes est que le contact ultérieur de la surface dure avec de l'eau peut conduire lors du séchage à la présence de traces. Ce contact avec l'eau après application de détergent peut provenir par exemple de l'eau de pluie dans le cas de vitres, de l'eau du réseau sur un carrelage de salle de bain, ou de l'eau de rinçage lorsque le nettoyage exige un rinçage. Elles peuvent également provenir du séchage de la vaisselle à l'air libre dans le cas de formules détergentes pour nettoyer la vaisselle à la main, ou du séchage de la vaisselle en machine automatique lorsqu'il s'agit de détergent pour machine lave-vaisselle. Dans le cas du nettoyage de la vaisselle en machine automatique, ladite formule peut soit être utilisée dans le cycle de nettoyage (formule détergente) soit lors du rinçage (liquide de rinçage).

La présence de traces ou taches laissées sur les surfaces dures par l'eau venant au contact de celles-ci est due au phénomène de contraction des gouttes d'eau au contact de la surface dure qui, lors du séchage ultérieur, laissent sur la surface des traces reproduisant les formes et dimensions originales des gouttes.

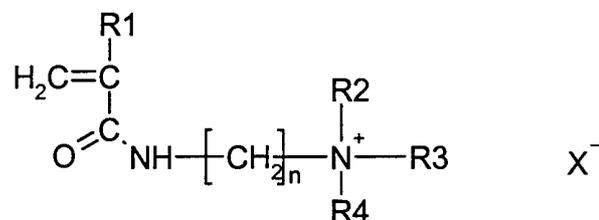
Jusqu'à présent, il n'existe pas de solution satisfaisante à ce problème.

Pour résoudre le problème posé par la rétractation et le séchage des gouttes d'eau, la solution consiste à augmenter l'hydrophilie de la surface afin d'obtenir un angle de contact le plus faible possible entre la surface dure à traiter et la goutte d'eau.

Les travaux des inventeurs ayant conduit à la présente invention ont permis de déterminer que ce problème pouvait être résolu de manière efficace et durable en incorporant dans les compositions nettoyantes classiques de surfaces dures, un composé polymère organique hydrosoluble ou hydrodispersable ayant à la fois une fonction d'interaction avec la surface à traiter et une fonction conférant à cette surface un caractère hydrophile et présentant certaines propriétés particulières.

Un premier objet de l'invention consiste en une composition nettoyante pour surfaces dures comprenant au moins un agent tensioactif et au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant, sous la forme d'unités polymérisées :

(a) au moins un composé monomère de formule générale I :



dans laquelle

- R₁ est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, de préférence un groupe méthyle ;
- R₂, R₃ et R₄ sont des groupes alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄;
- n représente un nombre entier de 1 à 4, notamment le nombre 3;
- X représente un contre-ion compatible avec le caractère hydrosoluble ou hydrodispersible du polymère ;

(b) au moins un monomère hydrophile choisi parmi les acides carboxyliques en C₃-C₈ à insaturation monoéthylénique, leurs anhydrides et leurs sels hydrosolubles ;

(c) éventuellement au moins un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b) ;

la charge moyenne Q du copolymère définie par l'équation :

$$Q = \frac{[a] - [b]\Gamma}{[a]}$$

- dans laquelle [a] représente la concentration molaire de monomère (a) ;

- dans laquelle [b] représente la concentration molaire de monomère (b) ; et

- et Γ représente le taux de neutralisation des monomères (b) défini par:

$$\Gamma = \frac{[\text{COO}^-]}{[\text{COOH}] + [\text{COO}^-]}$$

où [COOH] et [COO⁻] représentent respectivement les concentrations molaires en monomères (b) sous forme d'acide carboxylique et de carboxylate au pH d'utilisation de la composition nettoyante,

étant supérieure à 0 et pouvant aller jusqu'à 0,4 , avantageusement jusqu'à 0,2. Avantageusement, le rapport molaire (a)/(b) est compris entre 25/75 et 70/30

Le rapport molaire c/(a + b + c) est avantageusement compris entre 0 et 40/100, de préférence entre 10/100 et 30/100.

Le copolymère selon l'invention est de préférence statistique.

La charge moyenne Q dudit copolymère au pH de la composition nettoyante peut-être déterminée par tout moyen connu, en particulier par dosage à l'aide d'une solution de polyvinyl sulfate ou par zétamétrie.

Le monomère (a) confère au copolymère des caractéristiques d'interaction avec la surface à traiter, permettant notamment un ancrage du copolymère sur cette surface.

Le monomère (b) et éventuellement le monomère (c) confère(nt) au copolymère des caractéristiques hydrophiles qui, après ancrage du copolymère sur la surface à traiter se transmettent à celle-ci.

Par "propriétés anti-traces ou anti-taches rémanentes", on entend que la surface traitée conserve ces propriétés au cours du temps, y compris après des contacts ultérieurs avec de l'eau, qu'il s'agisse d'eau de pluie, d'eau du réseau de distribution ou de l'eau de rinçage additionnée ou non de produits de rinçage.

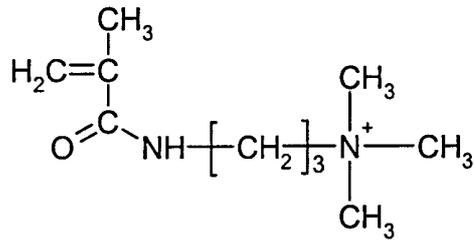
Cette propriété d'hydrophilisation de la surface permet de plus de réduire la formation de buée sur la surface ; ce bénéfice peut être exploité dans les formules de nettoyage pour les vitres et les miroirs, en particulier en salles de bain.

De plus, lorsqu'une surface est traitée au moyen du copolymère selon l'invention, la vitesse de séchage de celle-ci, immédiatement après l'application du polymère mais également après des contacts ultérieurs et répétés avec un milieu aqueux est améliorée de manière très significative.

Le copolymère selon l'invention présente avantageusement une masse moléculaire en poids d'au moins 1000, avantageusement d'au moins 10 000 ; elle peut aller jusqu'à 20 000 000, avantageusement jusqu'à 10 000 000.

Sauf indications contraires, lorsqu'on parlera de masse moléculaire, il s'agira de la masse moléculaire en poids, exprimée en g/mol. Celle-ci peut être déterminée par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC) ou mesure de la viscosité intrinsèque dans une solution 1N de NaNO_3 à 30°C.

Le monomère (a) préféré est le MAPTAC de formule suivante :



Parmi les monomères (b) préférés, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide α -éthacrylique, l'acide β,β -diméthylacrylique, l'acide méthylènemalonique, l'acide vinylacétique, l'acide allylacétique, l'acide éthylidineaétique, l'acide propylidineaétique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, la N-méthacroyl-alanine, la N-acryloyl-hydroxy-glycine, les anhydrides, et les sels de métal alcalin et d'ammonium de ceux-ci.

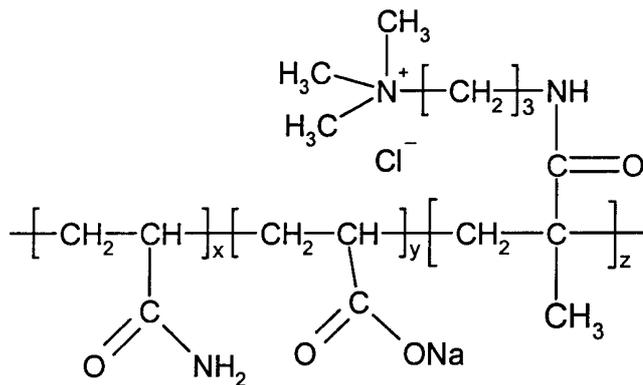
Parmi les monomères (c), on peut citer l'acrylamide, l'alcool vinylique, les esters d'alkyle en C₁-C₄ de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, les esters d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment l'acrylate et le méthacrylate d'éthylène glycol et de propylène glycol, les esters polyalkoxylés de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment les esters de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol.

X est tout contre-anion approprié compatible avec le caractère hydrosoluble ou hydrodispersible du copolymère, notamment un anion d'halogène, sulfate, hydrogénosulfate, phosphate, citrate, formiate et acétate.

Les copolymères de l'invention peuvent être obtenus selon les techniques connues de polymérisation par voie radicalaire des monomères éthyléniquement insaturés.

Les compositions nettoyantes selon l'invention présentent avantageusement un rapport pondéral copolymère hydrosoluble ou hydrodispersible/agent tensioactif compris entre 1/2 et 1/100, de préférence entre 1/5 et 1/50.

Un copolymère particulièrement préféré est le suivant :



- dans lequel la somme de $x+y+z$ est égale à 100%,
 x , y et z représentant les % molaires de motifs dérivés respectivement d'acrylamide, d'acide acrylique et de MAPTAC dans le copolymère
- le rapport y/z est de 25/75 à 70/30, et
- x est compris entre 0 et 40%, de préférence entre 10 et 30 %.

Ledit copolymère peut être introduit dans une formulation destinée à traiter les surfaces dures à une teneur comprise entre 0,001 % et 10 % en poids par rapport au poids total de la formulation, suivant la concentration en ingrédients actifs de la composition.

La composition selon l'invention comprend au moins un tensioactif. Celui-ci est avantageusement anionique et/ou non ionique. Il peut également être cationique, amphotère ou zwitterionique.

Parmi les tensioactifs anioniques, on peut citer en particulier les savons tels que les sels d'acide gras en C_8-C_{24} , par exemple les sels des acides gras dérivés du coprah et du suif ; les alkylbenzènesulfonates, notamment les alkyl-benzènesulfonates d'alkyle linéaire en C_8-C_{13} , dans lesquels le groupe alkyle comprend de 10 à 16 atomes de carbone, les alcool-sulfates, les alcool-sulfates éthoxylés, les hydroxyalkylsulfonates ; les alkyl-sulfates et sulfonates, notamment en $C_{12}-C_{16}$, les monoglycérides-sulfates, et les condensats de chlorure d'acides gras avec des hydroxyalkylsulfonates.

Des agents tensioactifs anioniques avantageux sont notamment :

- les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C_8-20 , de préférence en $C_{10}-C_{16}$, 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 particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C₁₄-C₁₆ ;

- les alkylsulfates de formule ROSO₃M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;

- les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO₃M où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), 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 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 ...) ;

- les phosphates esters alkylés ou alkylarés comme les RHODAFAC RA600, RHODAFAC PA15 ou RHODAFAC PA23 commercialisés par la société RHODIA.

Parmi les agents tensioactifs non ioniques, on peut citer en particulier les condensats d'oxyde d'alkylène, notamment d'oxyde d'éthylène avec des alcools, des polyols, des alkylphénols, des esters d'acides gras, des amides d'acides gras et des amines grasses ; les amines-oxydes, les dérivés de sucre tels que les alkylpolyglycosides ou les esters d'acides gras et de sucres, notamment le monopalmitate de saccharose ; les oxydes de phosphine tertiaire à longue chaîne ; les dialkylsulfoxydes ; les copolymères séquencés de polyoxyéthylène et de polyoxypropylène ; les esters de sorbitane polyalkoxylés ; les esters gras de sorbitane, les poly(oxyde d'éthylène) et amides d'acides gras modifiés de manière à leur conférer un caractère hydrophobe (par exemple, les mono- et diéthanolamides d'acides gras contenant de 10 à 18 atomes de carbone).

On peut citer tout notamment

- . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C_6-C_{12} 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 glucosamides, glucamides, glycérolamides ;
- . les alcools aliphatiques en C_8-C_{22} polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène). A 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., les RHODASURF IDO60, RHODASURF LA90, RHODASURF IT070 commercialisés par la société RHODIA.
- . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl $C_{10}-C_{18}$ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C_8-C_{22} éthyl dihydroxy éthylamines ;
- . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;
- . les amides d'acides gras en C_8-C_{20} ;
- . les acides gras éthoxylés ;
- . les amines éthoxylées

Des agents tensioactifs cationiques sont notamment des sels d'alkylammonium de formule



- . X^- représente un ion halogène, $CH_3SO_4^-$ ou $C_2H_5SO_4^-$
- . R^1 et R^2 sont semblables ou différents et représentent un radical alkyl en C_1-C_{20} , un radical aryl ou benzyl
- . R^3 et R^4 sont semblables ou différents et représentent un radical alkyl en C_1-C_{20} , un radical aryl ou benzyl ou un condensat oxyde d'éthylène et/ou de propylène $(CH_2CH_2O)_x-(CH_2CHCH_3O)_y-H$, où x et y vont de 0 à 30 et ne sont jamais nuls ensemble, comme le bromure de cétyltriméthylammonium, le RHODAQUAT® TFR commercialisé par la société RHODIA.

Des exemples d'agents tensioactifs zwitterioniques comprennent les dérivés d'ammoniums quaternaires aliphatiques, notamment le 3-(N,N-diméthyl-N-hexadecylammonio)propane-1-sulfonate et le 3-(N,N-diméthyl-N-hexadecyl-ammonio) 2-hydroxypropane 1-sulfonate.

Des exemples d'agents tensioactifs amphotères comprennent les bétaines, les sulfobétaines et les carboxylates et sulfonates d'acides gras et d'imidazole.

On préfère les tensioactifs suivants :

- . les alkyldiméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthylbétaines, les alkyldiméthylsulfobétaines ou les alkylamidopropyldiméthylsulfobétaines comme le MIRATAINE CBS commercialisé par la société RHODIA, 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 dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'AMPHIONIC XL® commercialisé par RHODIA, AMPHOLAC 7T/X® et AMPHOLAC 7C/X® commercialisés par BEROL NOBEL

Des exemples supplémentaires de tensioactifs appropriés sont des composés généralement utilisés en tant qu'agents tensioactifs désignés dans les manuels bien connus "Surface Active Agents", volume I par Schwartz

et Perry et "Surface Active Agents and Detergents", volume II par Schwartz, Perry et Berch.

Les agents tensioactifs peuvent être présent à raison de 0,005 à 60 %, notamment de 0,5 à 40% en poids en fonction de la nature du ou des agent(s) tensioactif(s) et de la destination de la composition nettoyante.

Parmi les additifs autres usuels entrant dans la formulation des compositions détergentes, on peut citer:

* notamment pour le lavage en machine à laver la vaisselle

- des "builders" (adjuvants de détergence améliorant les propriétés de surface des tensioactifs) organiques du type :

. phosphonates organiques comme ceux de la gamme DEQUEST[®] de MONSANTO, (à raison de 0 à 2 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

. acides polycarboxyliques ou leurs sels hydrosolubles et les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques tels que

. éthers polycarboxylates ou hydroxypolycarboxylates

. acides polyacétiques ou leurs sels (acide nitriloacétique, acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane dioïque, acide éthylènediamine tétraacétique, acide diéthylènetriamine pentaacétique, éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates comme le NERVANAID NTA Na₃ commercialisé par la société RHODIA, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates), (à raison de 0 à 10 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle);

. sels d'acides alkyl C₅-C₂₀ succiniques

. esters polyacétals carboxyliques

. sels d'acides polyaspartiques ou polyglutamiques

. acide citrique, acide gluconique ou acide tartrique ou leurs sels (à raison de 0 à 10 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle);

- des "builders" (adjuvants de détergence améliorant les propriétés de surface des tensioactifs) minéraux du type :

- . polyphosphates de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines tels que le RHODIAPHOS HPA3,5 commercialisé par la société RHODIA, (à raison de 0 à 70 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;
 - . pyrophosphates de métaux alcalins
 - . zéolites ;
 - . silicates (en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;
 - . borates, carbonates, bicarbonates, sesquicarbonates alcalins ou alcalino-terreux (en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;
 - . cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) décrits dans EP-A-488 868, comme le NABION 15 commercialisé par la société RHODIA (en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;
- (la quantité totale de "builders", organiques et/ou minéraux, pouvant représenter jusqu'à 90% du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;
- des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non à des activateurs de blanchiment acétylés comme la N, N, N', N'-tétraacétyl-éthylènediamine (TAED) ou des produits chlorés du type des chloroisocyanurates, ou des produits chlorés du type hypochlorites de métaux alcalins, (à raison de 0 à 30 % du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;
 - des agents auxiliaires de nettoyage du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homopolymères d'acide acrylique (à raison de 0 à 10 %, du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

- des charges du type sulfate de sodium, chlorure de sodium à raison de 0 à 50 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche;
- d'autres additifs divers comme des agents influant sur le pH de la composition détergente, notamment des additifs alcalinisants solubles dans le milieu lessiviel (phosphates de métaux alcalins, carbonates, perborates, hydroxydes ou des additifs acidifiants solubles dans le milieu lessiviel (acides carboxyliques ou polycarboxyliques, bicarbonates et sesquicarbonates de métaux alcalins, acides phosphoriques et polyphosphoriques, acides sulfoniques, etc) ; ou des enzymes ou des parfums, colorants, agents inhibiteurs de corrosion des métaux ;

* notamment pour le lavage à la main de la vaisselle

- des polymères cationiques synthétiques comme le MIRAPOL A550[®], le MIRAPOL A15[®] commercialisés par RHODIA, le MERQUAT 550[®] commercialisé par CALGON..
- des polymères utilisés pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses formées à l'utilisation, comme les dérivés de cellulose ou de guar (carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylguar, carboxyméthylguar, carboxyméthylhydroxypropyl-guar...)
- des agents hydrotropes, comme les alcools courts en C₂-C₈, en particulier l'éthanol, les diols et glycols comme le diéthylène glycol, dipropylène-glycol, ...
- des agents hydratants ou humectants pour la peau comme le glycérol, l'urée ou des agents protecteurs de la peau, comme les protéines ou hydrolysats de protéines, les polymères cationiques comme les dérivés cationiques du guar (JAGUAR C13S[®], JAGUAR C162[®], HICARE 1000[®] commercialisés par la société RHODIA,

Les compositions selon l'invention peuvent être diluées (dans l'eau) de 1 à 10 000 fois, de préférence de 1 à 1 000 fois avant emploi.

La composition nettoyante selon l'invention est appliquée sur la surface à traiter en une quantité telle qu'elle autorise après rinçage le cas échéant, et après séchage un dépôt de copolymère selon l'invention de 0,0001 à 1g/m², de préférence 0,001 à 0,1g/m² de surface à traiter.

Selon un mode particulièrement avantageux, la composition nettoyante selon l'invention est mise en œuvre pour le traitement de surfaces en verre, notamment de vitres. Ce traitement peut être effectué par les diverses techniques connues. On peut citer en particulier les techniques de nettoyage de vitres par pulvérisation d'un jet d'eau à l'aide d'appareils de type Karcher®.

La quantité de polymère introduite sera généralement telle que, lors de l'utilisation de la composition de nettoyage, après dilution éventuelle, la concentration soit comprise entre 0,001 g/l et 2 g/l, de préférence de 0,005 g/l et 0,5 g/l.

Sauf indications contraires, les proportions sont indiquées en poids.

La composition de nettoyage des vitres selon l'invention comprend :

- de 0,001 à 10 %, de préférence 0,005 à 3 % en poids d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable tel que défini précédemment ;

- de 0,005 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique (par exemple un amine oxyde) et/ou anionique ; et

- le reste étant formé d'eau et/ou d'additifs divers usuels dans le domaine.

Les formulations nettoyantes pour vitres comprenant ledit polymère peuvent également contenir :

- de 0 à 10%, avantageusement de 0,5 à 5 % de tensioactif amphotère,

- de 0 à 30 %, avantageusement de 0,5 à 15 % de solvant tels que des alcools, et

le reste étant constitué par de l'eau et des additifs usuels (parfums notamment).

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 6 et 11. Le rapport a/b est de préférence compris entre 40/60 et 60/40.

La composition de l'invention est également intéressante pour le nettoyage de la vaisselle à la main ou en machine automatique. Dans ce dernier cas, ledit copolymère peut être présent, soit dans la formule détergente utilisée dans le cycle de lavage, soit dans le liquide de rinçage.

Des formulations détergentes pour lavage de la vaisselle dans des lave-vaisselle automatiques comprennent avantageusement de 0,1 à 5 %, de préférence 0,2 à 3 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersible par rapport au poids total de matière sèche de la composition.

Les compositions détergentes pour lave-vaisselle comprennent également au moins un agent tensioactif, de préférence non ionique en quantité allant de 0,2 à 10% de préférence de 0,5 à 5% du poids de ladite composition détergente exprimé en matière sèche, le reste étant constitué par des additifs divers et des charges, comme déjà mentionné ci-dessus.

Le pH est avantageusement compris entre 8 et 12. Le rapport a/b est de préférence compris entre 40/60 et 60/40.

Des formulations pour le rinçage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique comprennent avantageusement de 0,02 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids de copolymère par rapport au poids total de la composition.

Elles comprennent également de 0,5 à 20 %, de préférence 0,5 à 15 % en poids par rapport au poids total de ladite composition d'un agent tensioactif, de préférence non ionique ou un mélange de tensioactif non ionique et anionique.

Parmi les agents tensioactifs non ioniques préférés, on peut citer les agents tensioactifs de type alcoylphénols en C₆-C₁₂ polyoxyéthylénés, les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés

Elles comprennent en outre de 0 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un acide organique séquestrant du calcium, de préférence de l'acide citrique.

Elles peuvent également comprendre un agent auxiliaire de type copolymère d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homo-polymères

d'acide acrylique à raison de 0 à 15 %, de préférence 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Le pH est avantageusement compris entre 4 et 7. Le rapport a/b est de préférence compris entre 30/70 et 55/45.

L'invention a également pour objet une composition nettoyante pour le lavage de la vaisselle à la main.

Des formulations détergentes préférées de ce type comprennent de 0,1 à 5 parties en poids de copolymère de l'invention pour 100 parties en poids de ladite composition et contiennent de 3 à 50, de préférence de 10 à 40 parties en poids d'au moins un agent tensioactif, de préférence anionique, choisi notamment parmi les sulfates d'alcools aliphatiques saturés en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₆, éventuellement condensés avec environ 0,5 à 30, de préférence 0,5 à 5, tout particulièrement 0,5 à 3 moles d'oxyde d'éthylène, sous forme acide ou sous forme d'un sel, notamment alcalin (sodium), alcalino-terreux (calcium, magnésium) ...

La présente invention vise plus particulièrement des formulations aqueuses détergentes liquides moussantes pour le lavage à la main de la vaisselle.

Lesdites formulations peuvent en outre contenir d'autres additifs, notamment d'autres agents tensioactifs, tels que :

- . des agents tensioactifs non ioniques tels que les oxydes d'amines, les alkylglucamides, les dérivés oxyalkylénés d'alcools gras, les alkylamides, les alcanolamides, des agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.

- . des agents bactéricides ou désinfectants non cationiques comme le triclosan

- . des polymères cationiques synthétiques

- . des polymères pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses formées à l'utilisation

- . des agents hydrotropes

- . des agents hydratants ou humectants ou protecteurs de la peau

- . des colorants, des parfums, des conservateurs ...

comme déjà mentionné ci-dessus

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 6 et 8. Le rapport a/b est de préférence compris entre 40/60 et 60/40.

Un autre objet de l'invention consiste en une composition nettoyante pour le nettoyage externe, notamment de la carrosserie, des véhicules automobiles.

Dans ce cas également, le copolymère selon l'invention peut être présent soit dans une formule détergente utilisée pour l'opération de lavage, soit dans un produit de rinçage.

La composition nettoyante pour véhicules automobiles comprend avantageusement de 0,05 à 5 % en poids de copolymère selon l'invention par rapport au poids total de ladite composition ainsi que :

- des agents tensioactifs non ioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation),
- des agents tensioactifs amphotères et/ou zwitterioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation)
- des agents tensioactifs cationiques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation);
- des agents tensioactifs anioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation);
- . des adjuvants de détergence ("builders") organiques ou minéraux
- . des agents hydrotropes
- . des charges, des agents régulant le pH ...

La quantité minimum d'agent tensioactif présent dans ce type de composition peut être d'au moins 1% de la formulation)

Le pH est avantageusement compris entre 8 et 12. Le rapport a/b est de préférence compris entre 40/60 et 60/40.

La composition de l'invention est aussi particulièrement adaptée pour le nettoyage de surfaces dures autres que celles décrites ci-dessus, notamment de céramiques (carrelage, baignoires, lavabos, etc...).

Dans ce cas, la formulation nettoyante comprend avantageusement de 0,02 à 5 % en poids de copolymère par rapport au poids total de ladite composition ainsi qu'au moins un agent tensioactif.

Comme agents tensioactifs, on préfère les agents tensioactifs non ioniques, notamment les composés produits par condensation de groupes oxyde d'alkylène tels que décrits précédemment qui sont de nature hydrophile avec un composé organique hydrophobe qui peut être de nature aliphatique ou alkyl-aromatique.

La longueur de la chaîne hydrophile ou du radical polyoxyalkylène condensée avec un groupe hydrophobe quelconque peut être facilement réglée pour obtenir un composé soluble dans l'eau ayant le degré souhaité d'équilibre hydrophile/hydrophobe (HBL).

La quantité d'agents tensioactifs non ioniques dans la composition de l'invention est généralement de 4 0 à 30 % en poids, de préférence de 0 à 20 % en poids

Un tensioactif anionique peut éventuellement être présent en quantité de 0 à 30%, avantageusement 0 à 20% en poids.

Il est également possible mais non obligatoire d'ajouter des détergents amphotères, cationiques ou zwitterioniques dans la composition de la présente invention pour le nettoyage de surfaces dures.

La quantité totale de composés tensioactifs employée dans ce type de composition est généralement comprise entre 1,5 et 50 %, de préférence entre 5 et 30 % en poids, et plus particulièrement entre 10 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition de nettoyage de surfaces dures de la présente invention peut également contenir d'autres ingrédients minoritaires qui sont des additifs de nettoyage.

Par exemple, la composition peut contenir des adjuvants de détergence ("builders") organiques ou minéraux tels que mentionnés précédemment.

En général, l'adjuvant de détergence est employé en une quantité comprise entre 0,1 et 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Un autre ingrédient facultatif des compositions de nettoyage de surfaces dures de l'invention est un agent de régulation de la mousse, qui peut être employé dans les compositions ayant une tendance à produire de la mousse en excès lors de leur utilisation. Un exemple de ces matériaux sont les savons. Les savons sont des sels d'acides gras et comprennent les savons de métaux alcalins, notamment les sels de sodium, potassium, ammonium et d'alcanol ammonium d'acides gras supérieurs contenant environ de 8 à 24 atomes de carbone, et de préférence d'environ 10 à environ 20 atomes de carbone. Particulièrement utiles sont les sels de mono-, di- et triéthanolamine de sodium et de potassium ou de mélanges d'acides gras dérivés de l'huile de coprah et d'huile de noix broyée. La quantité de savon peut être d'au moins 0,005 % en poids, de préférence de 0,5 % à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition. Des exemples supplémentaires de matériaux de régulation de la mousse sont les solvants organiques, la silice hydrophobe, l'huile de silicone et les hydrocarbures.

Les compositions de nettoyage de surfaces dures de la présente invention peuvent également contenir outre les ingrédients ci-dessus mentionnés, d'autres ingrédients facultatifs tels que des agents de régulation du pH, des colorants, des brillanters optiques, des agents de suspension des salissures, des enzymes détersives, des agents de blanchiment compatibles, des agents de régulation de la formation de gel, des stabilisateurs de congélation-décongélation, des bactéricides, des conservateurs, des solvants, des fongicides, des répulsifs pour insectes, des agents hydrotropes, des parfums et des opacifiants ou perlescents.

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 3 et 11. Le rapport a/b est de préférence compris entre 30/70 et 60/40.

Le composition de l'invention peut également être mise en œuvre par le nettoyage des cuvettes des toilettes.

Une composition particulièrement appropriée à cet effet comprend de 0,05 à 5 % en poids de copolymère selon l'invention, ayant un rapport a/b compris entre 25/75 et 50/50.

La composition pour le nettoyage des cuvettes de toilettes selon l'invention comprend également un nettoyant acide qui peut consister en un acide minéral tel que l'acide phosphorique, sulfamique, chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique et des mélanges de ceux-ci ou un acide organique, notamment l'acide acétique, hydroxyacétique, adipique, citrique, formique, fumarique, gluconique, glutarique, glycolique, malique, maléique, lactique, malonique, oxalique, succinique et tartrique ainsi que des mélanges de ceux-ci, des sels d'acides tels que le bisulfate de sodium et des mélanges de ceux-ci.

La quantité d'ingrédients acides est de préférence comprise entre 0,1 à environ 40 %, et de préférence entre 0,5 et environ 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La quantité préférée dépend du type du nettoyant acide utilisé : par exemple avec l'acide sulfamique. Elle est comprise entre environ 0,2 et environ 1%, avec l'acide chlorhydrique entre environ 1 et environ 5 %, avec l'acide citrique entre environ 2 et environ 10 %, avec l'acide formique, entre environ 5 et environ 15 % et avec l'acide phosphorique, entre environ 5 et environ 30 % en poids.

La quantité d'agent acide est généralement telle que le pH final de la composition est d'environ 0,5 à environ 4, de préférence 1 à 3.

La composition nettoyante pour cuvettes de toilettes comprend également de 0,5 à 10 % en poids d'un agent tensioactif de manière à contribuer à l'enlèvement de salissures ou de façon à fournir des caractéristiques de moussage ou de mouillage ou encore pour augmenter l'efficacité nettoyante de la composition. L'agent tensioactif est de préférence un agent tensioactif anionique ou non ionique.

Des tensioactifs cationiques peuvent également être ajoutés à la composition de nettoyage des cuvettes de toilettes selon l'invention pour apporter des propriétés germicides. L'homme du métier verra que des agents

tensioactifs amphotères peuvent également être utilisés. Des mélanges de tensioactifs variés peuvent être employés si on le souhaite.

La composition de nettoyage de cuvettes de toilettes selon l'invention peut également comprendre un épaississant de type gomme, notamment une gomme xanthane introduite à une concentration de 0,1 à 3 % ainsi qu'un ou plusieurs des ingrédients minoritaires suivants : un agent conservateur destiné à éviter la croissance des microorganismes dans le produit, un colorant, un parfum, et/ou un abrasif.

La composition selon l'invention convient également au rinçage des parois des douches.

Les compositions aqueuses de rinçage des parois des douches comprennent de 0,02 % à 5 % en poids, avantageusement de 0,05 à 1 % du copolymère de l'invention.

Les autres composants actifs principaux des compositions aqueuses de rinçage de douches de la présente invention sont au moins un agent tensioactif présent en une quantité allant de 0,5 à 5 % en poids et éventuellement un agent chélatant de métaux présent en une quantité allant de 0,01 à 5 % en poids.

Les agents chélatants de métaux préférés sont l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et ses analogues.

Les compositions aqueuses de rinçage pour douches contiennent avantageusement de l'eau avec éventuellement au moins un alcool inférieur en proportion majoritaire et des additifs en proportion minoritaire (entre environ 0,1 et environ 5 % en poids, plus avantageusement entre environ 0,5 % et environ 3 % en poids, et encore plus préférentiellement entre environ 1 % et environ 2 % en poids).

Certains agents tensioactifs utilisables dans ce type d'application sont décrits dans les brevets US 5,536,452 et 5,587,022 dont le contenu est incorporé par référence dans la présente description.

Des tensioactifs préférés sont des esters gras polyéthoxylés, par exemple des mono-oléates de sorbitane polyéthoxylés et de l'huile de ricin polyéthoxylée. Des exemples particuliers de tels agents tensioactifs sont les

produits de condensation de 20 moles d'oxyde d'éthylène et de mono-oléate de sorbitane (commercialisés par RHODIA Inc. sous la dénomination ALKAMULS PSMO-20® avec une HLB de 15,0) et de 30 ou 40 moles d'oxyde d'éthylène et d'huile de ricin (commercialisés par RHODIA Inc. sous la dénomination ALKAMULS EL-620 ® (HLB de 12,0) et EL-719® (HLB de 13,6) respectivement). Le degré d'éthoxylation est de préférence suffisant pour obtenir un tensioactif ayant une HLB supérieure à 13. D'autres tensioactifs tels que des alkylpolyglucosides sont également bien adaptés à ces compositions.

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 7 et 11. Le rapport a/b est de préférence compris entre 40/60 et 60/40.

La composition selon l'invention peut également être mis en oeuvre pour le nettoyage de plaques vitrocéramiques.

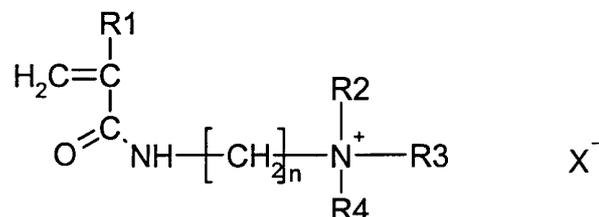
Avantageusement, les formulations pour le nettoyage de plaques vitrocéramiques de l'invention comprennent :

- 0,1 à 5 % en poids du copolymère de l'invention ;
- 0,1 à 1 % en poids d'un épaississant tel qu'une gomme xanthane ;
- 10 à 40 % en poids d'un agent abrasif tel que le carbonate de calcium ou la silice ;
- 0 à 7 % en poids d'un glycol tel que le butyldiglycol ;
- 1 à 10 % en poids d'un agent tensioactif non ionique ;
- 0,1 à 3 % en poids d'un copolymère de type silicone ; et
- éventuellement des agents d'alcalinisation ou des séquestrants.

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 7 et 12. Le rapport a/b est de préférence compris entre 40/60 et 60/40.

L'invention a également pour objet l'utilisation, dans une composition nettoyante pour surface dure, d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant, sous la forme d'unités polymérisées :

- (a) au moins un composé monomère de formule générale I :



dans laquelle

- R₁ est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, de préférence un groupe méthyle ;
- R₂, R₃ et R₄ sont des groupes alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄;
- n représente un nombre entier de 1 à 4, notamment le nombre 3;
- X représente un contre-ion compatible avec le caractère hydrosoluble ou hydrodispersible du polymère ;

(b) au moins un monomère hydrophile choisi parmi les acides carboxyliques en C₃-C₈ à insaturation monoéthylénique, leurs anhydrides et leurs sels hydrosolubles ;

(c) éventuellement au moins un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b),

la charge moyenne Q du polymère définie par l'équation :

$$Q = \frac{[a] - [b]\Gamma}{[a]}$$

- dans laquelle [a] représente la concentration molaire de monomère (a) ;
- dans laquelle [b] représente la concentration molaire de monomère (b) ; et
- et Γ représente le taux de neutralisation des monomères (b)

défini par:

$$\Gamma = \frac{[\text{COO}^-]}{[\text{COOH}] + [\text{COO}^-]}$$

où [COOH] et [COO⁻] représentent respectivement les concentrations molaires en monomères (b) sous forme d'acide carboxylique et de carboxylate au pH d'utilisation de la composition nettoyante,

étant supérieure à 0 et pouvant aller jusqu'à 0,4, avantageusement jusqu'à 0,2

pour conférer à la surface dure sur laquelle elle a été appliquée, des propriétés d'hydrophilisation.

Avantageusement, le rapport molaire (a)/(b) est compris entre 25/75 et 70/30.

Le rapport molaire (c)/(a + b + c) est avantageusement compris entre 0 et 40/100, de préférence entre 10/100 et 30/100. ;

Les propriétés d'hydrophilisation conférées par le copolymère de l'invention sont notamment des propriétés "anti-écoulement", "anti-buée" et des propriétés "anti-taches" et/ou "anti-traces".

L'invention a en outre pour objet, l'utilisation, dans une composition liquide nettoyante pour surface dure, d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable de formule générale I donnée ci-dessus, comme agent permettant de diminuer la vitesse de séchage de la surface sur laquelle a été appliquée ladite composition liquide.

Elle a de même pour objet un procédé pour améliorer l'hydrophilie d'une surface dure, par traitement de ladite surface à l'aide d'une composition nettoyante comprenant au moins un copolymère de formule générale I donnée ci-dessus.

Elle a également pour objet un procédé pour améliorer la vitesse de séchage d'une surface dure après nettoyage de celle-ci à l'aide d'une composition de nettoyage, par incorporation dans ladite composition d'au moins un copolymère de formule générale I donnée ci-dessus.

Les exemples ci-après sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLE 1 :

On prépare de manière connue en soi un copolymère acide acrylique/MAPTAC/acrylamide ayant un rapport molaire 40/40/20. Sa masse moléculaire moyenne en poids est de l'ordre de 2 000 000.

On prépare deux solutions détergentes contenant chacune une concentration de 50 ppm de polymère, 0,2 g/l de tensioactif non ionique Symperonic A7 de BASF et dont le pH est ajusté par l'ajout de soude à 0,01 molaire. La transmittance de la solution est mesurée à l'aide d'un photomètre. La charge du polymère est déterminée par dosage avec une solution de polyvinyle sulfate de potassium.

Chaque solution aqueuse est pulvérisée sur un carreau de céramique noir, disposé de façon verticale. Après séchage du carreau en céramique, de l'eau pure est pulvérisée sur la surface. L'écoulement de l'eau à la surface de la céramique est observé visuellement.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	Solution 1 (ex. comparatif)	Solution 2
pH	4	9
Charge du polymère	0,6	0,05
Transmittance	100	86
Observation visuelle	Écoulement hétérogène du film d'eau	Écoulement homogène du film d'eau

Ce résultat montre que la solution 1 de polymère présentant un pH faible et par suite une charge moyenne élevée ne permet pas d'obtenir un bénéfice efficace d'hydrophilisation de la surface. Par contre, le polymère possédant une charge très faible (solution 2) tel que défini dans l'invention conduit à une hydrophilisation efficace de la surface.

EXEMPLES 2 à 4 :**Méthode d'évaluation**

On utilise une surface en verre constituée de lames de microscopie de dimension 2,5 x 7,5 cm, préalablement nettoyées à l'éthanol, dont la composition est donnée ci-après :

Si :	21-43 % en poids
Ca :	2,8-5,8 % en poids
Mg :	1,6-3,4 % en poids
Na :	6,8-14,2 % en poids
Al :	0,3-0,7 % en poids

On prépare des solutions détergentes contenant chacune une concentration de 50 ppm de polymère de l'exemple 1 (copolymère acide acrylique/MAPTAC/acrylamide de rapport molaire 40/40/20) , 0,2 g/l de tensioactif non ionique Symperonic A7 de BASF et 1 mol/l de sel KCl et dont le pH est ajusté par l'ajout de soude à 0,01 molaire.

La solution de polymère est déposée sur une lame de verre à l'aide d'un applicateur centrifuge avec :

- dépôt de la solution de polymère sur la lame de verre ;
- rotation de la lame de verre à 1 500 tr/min pendant 30 secondes.

Une mesure d'angle de contact peut alors être réalisée sur la lame traitée pour obtenir un résultat dit "sans rinçage". Le résultat dit "avec rinçage" nécessite les étapes supplémentaires suivantes :

- immersion de la lame de verre dans de l'eau épurée pendant 15 secondes ;
- séchage de la lame par rotation à l'applicateur rotatif, pendant 30 secondes à 1 500 tr/min.

L'angle de contact entre l'eau et le verre traité est mesuré sur un montage de Ramé-Hart et il est exprimé en degrés. Huit à dix mesures sont effectuées par lame de verre. Deux à trois lames de verre sont préparées pour chaque polymère et les résultats correspondent donc à la moyenne de 20 à 30 mesures.

L'angle de contact obtenu sur une lame ayant subi le traitement décrit avec une solution aqueuse (eau déminéralisée) sans polymère donne un angle de contact de $31,7 \pm 1^\circ$.

Les valeurs avant rinçage donnent une information sur le caractère hydrophile ou hydrophobe du polymère. Mais la donnée la plus intéressante correspond à l'angle de contact après rinçage, qui caractérise à la fois l'hydrophilie et la force des interactions polymère/verre. Pour l'application de nettoyage des surfaces dures, une valeur faible de cet angle de contact avec rinçage est recherchée. Un polymère ayant un angle de contact inférieur à 20° et tout particulièrement à 15° donnera de bonnes performances en application.

Les polymères étudiés et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

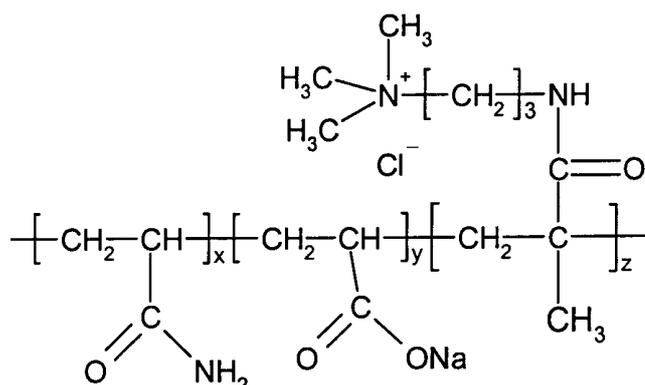
Exemples	pH de la solution de polymère	Angle de contact avant rinçage	Angle de contact après rinçage	Charge du polymère
2 (comparatif)	4	24	25	0,60
3	7	22	20	0,17
4	9	18	16	0,05

EXEMPLES 5 et 6 :

La méthode des exemples 2 à 4 est utilisée avec des solutions de polymères dans de l'eau déminéralisée à une concentration de 0,5 g/l et sur des carreaux de céramiques ayant une surface similaire aux cuvettes de toilettes. Le pH de ces solution est de 3,8. A ce pH, le taux de déprotonation de l'acide acrylique dans le polymère est de 30 %. Cette valeur permet de calculer la charge Q des polymères étudiés.

Avec ces concentrations en polymère plus importante, on considère qu'un bon résultat en application correspond à un angle de contact inférieur à 15°.

Des polymères possédant la structure générale suivante sont évalués :



Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus :

Exemples	x mol%	y mol%	z mol%	Charge Q	Angle avant rinçage	Angle après rinçage
5 (comparatif)	20	20	60	0,9	20,45	24,1
6	20	60	20	0,1	11,2	14,5

Ces résultats montrent qu'une hydrophilisation des carreaux de céramique importante est obtenue seulement lorsque la charge du polymère est faible.

EXEMPLE 7 :

On prépare une solution aqueuse contenant 0,5 g/l de tensioactif non ionique Symperonic A7 de BASF et 0,2 g/l de copolymère acide acrylique/MAPTAC/acrylamide de rapport molaire 40/40/20 dans une eau dure comportant 300 ppm de CaCO₃. Cette solution a un pH de 7.

Cette solution est utilisée pour traiter un carreau en céramique. Ce carreau est disposé de façon verticale et le traitement se fait de la façon suivante :

- pulvérisation de la solution détergente afin de mouiller la totalité du carreau ;
- séchage pendant 2 minutes ;
- rinçage par pulvérisation d'eau dure à 300 ppm en CaCO_3
- séchage pendant deux heures.

Le carreau ainsi traité est posé sur une balance précise à 10^{-2} g et 24 gouttes d'eau de $3\mu\text{l}$ chacune sont posées sur le carreau à l'aide d'un micropipette multicanaux.

Le temps de séchage du carreau est évalué par la variation de masse, et on note en particulier le temps nécessaire à ce que 90 % de l'eau se soit évaporée.

Le carreau traité avec une simple solution de tensioactif nécessite un temps de séchage à 90 % de 17 minutes.

Le carreau traité avec la solution de polymère et de tensioactif nécessite un temps de séchage à 90 % de 12 minutes.

Ce résultat montre que le polymère apporte un séchage rapide des surfaces dures.

EXEMPLES 8 à 10 :

Formulations nettoyantes pour le nettoyage des vitres

Le tableau ci-dessous rapporte la composition de trois formulations nettoyantes utilisées pour le nettoyage des vitres ; le test d'hydrophilisation du verre par angle de contact décrit pour les exemples de 2 à 4 est utilisé directement avec la formule détergente sans dilution. Comme dans les exemples de 2 à 4, la lame de verre est rincée avec de l'eau pure après application de la solution détergente.

Composants	Formulations		
	A (en poids)	B (en poids)	C (en poids)
Alcool isopropylique	7	15	7
Alcool gras (C12) éthoxylé (7OE)	0	3	0
Dodécylbenzène sulfonate de sodium	0,5	0	0,5
Hydroxyde d'ammonium	0,3	0,3	0,3
Monométhyléther de di-propylèneglycol	0,25	0,5	0,25
Copolymère de l'exemple 1	0,05	0,5	0,0
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100
pH de la formule	7	7	7
Charge du polymère Q	0,15	0,15	/
Angle de contact	21	15	28

Les résultats d'angle de contact obtenus sur les formules A et B (en comparaison avec la formule (C) montrent que ce polymère apporte dans la formule une hydrophilisation rémanente de la surface de verre.

Les formulations A et B sont utilisées telles quelles par pulvérisation à la surface des vitres à nettoyer (6 à 8 pulvérisations, soit 3 à 5 g de formulation par m² de surface).

EXEMPLES 11 et 12 :

Formulations nettoyantes pour surfaces dures telles que les carrelages

Le tableau ci-dessous donne des formulations nettoyantes pour le nettoyage des surfaces dures. Le test d'hydrophilisation du verre par angle de contact décrit pour les exemples de 2 à 4 est utilisé avec la formule détergente après dilution. Comme dans les exemples de 2 à 4, la lame de verre est rincée avec de l'eau pure après application de la solution détergente.

Composants	Formulations	
	D (en poids)	E (en poids)
Alcool gras (C12) éthoxylé (7OE)	6	8
Alcane (C12) sulfonate de sodium	3	2
Soude	tel que pH=10,4	tel que pH=10,4
Copolymère de l'exemple 1	0	1
Eau	qsp 100	qsp 100
Charge du polymère Q	/	0,05
Angle de contact (°)	28	16

Les formulations D et E sont diluées avant utilisation, à raison de 10g de formulation dans 1 litre d'eau.

L'exemple D est donné à titre comparatif. Les résultats d'angle de contact obtenus sur les formules D et E montrent que le polymère apporte dans la formule une hydrophilisation rémanente de la surface de verre.

EXEMPLES 13 à 16 :

Formules détergentes pour lave-vaisselle automatique

Un test d'hydrophilisation du verre par angle de contact est utilisé dans les conditions suivantes :

Les lames de verres sont placées dans un lave-vaisselle automatique et la formule détergente en poudre est placée dans le réservoir prévu à cet effet, avec un dosage de 32 g. Aucun liquide de rinçage n'est utilisé dans cet essai. Ces lames de verre sont lavées avec le programme « normal » qui donne une température de lavage maximum de 65 °C. A la fin du lavage, le lave-vaisselle est maintenu fermée pendant 3 heures.

L'hydrophile des lames de verre ainsi traitées est ensuite caractérisée par le technique des angles de contact, décrite dans les exemples 2 à 4.

Exemple de formulation	exemple 13	exemple 14	Exemple 15	exemple 16
Tripolyphosphate de sodium	0	45	0	45
Carbonate de sodium	30	20	30	20
Disilicate de sodium	15	10	15	10
Citrate de sodium	20	0	20	0
Sulfate de sodium	12	8	14	10
Polyacrylate de sodium CP5 de BASF	6	0	6	0
Plurafac LF 403	2	2	2	2
Système de blanchiment (perborate, 1 H ₂ O + TAED**)	10	10	10	10
Autres additifs (dont benzotriazole, enzymes, parfum)	3	3	3	3
Polymère de l'exemple 1	2	2	0	0
pH	10,5	10,4	10,5	10,4
Charge du polymère Q	0,05	0,05	/	/
Angle de contact	13	12	24	22

** éthylène diamine tétraacétate

Les exemples 16 et 17 sont donnés à titre comparatif. Les résultats d'angle de contact obtenus sur les formulations 14 et 15 montrent que le polymère apporté dans la formule assure une hydrophilisation rémanente de la surface de verre en lave-vaisselle, qui n'est pas retrouvée avec les exemples comparatifs.

EXEMPLES 17 à 19 :

Formulations pour le rinçage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique

Une évaluation similaire à celle donnée dans les exemples 13 à 16 est réalisée pour le liquide de rinçage. Cet essai est réalisé avec la poudre détergente de l'exemple 15 et avec les liquides de rinçage mentionnés ci-après.

Formulation	Exemple 17	exemple 18	Exemple 19
Tensioactif non ionique C13-3OP-7OE (alcool gras linéaire OE/OP)	12	12	12
Acide citrique	3	3	3
Polymère de l'exemple 1	0	polymère (1 %)	polymère (2 %)
Eau	qsp à 100	qsp à 100	qsp à 100
pH	5	5	5
Charge du polymère Q	/	0,30	0,30
Angle de contact	24	16	15

L'exemple 17 est donné à titre comparatif.

Les résultats d'angle de contact obtenus sur les formules 18 et 19 montrent que le polymère apporte dans la formule une hydrophilisation rémanente de la surface de verre en lave-vaisselle, qui n'est pas retrouvée avec la formulation de l'exemple 17.

EXEMPLES 20 à 22 :

Formulation de lavage de la vaisselle à la main

Le test d'hydrophilisation du verre par angle de contact décrit pour les exemples de 2 à 4 est utilisé avec la formule détergente après dilution à 1 g/l. Comme dans les exemples 2 à 4, la lame de verre est rincée avec de l'eau pure après application de la solution détergente.

Formulation	Exemple 20	Exemple 21	Exemple 22
Alkyl sulfonate de sodium (C14)	24	24	12
Alcool gras éthoxylé C12 – 1,5 EO	5	5	3
Alcool gras éthoxylé C10 - 7OE	4	4	4
Polymère de l'exemple 1	0	polymère (2 %)	polymère (2 %)
Eau	qsp à 100	qsp à 100	qsp à 100
pH	7	7	7
Charge du polymère Q	/	0,15	0,15
Angle de contact	28	19	15

L'exemple 20 est donné à titre comparatif.

Les résultats d'angle de contact obtenus sur les formules 21 et 22 montrent que le polymère apporte dans la formulation une hydrophilisation rémanente de la surface de verre en lave-vaisselle, propriété qui n'est pas retrouvée avec la formulation de l'exemple 20.

EXEMPLES 23 à 25 :

Formulations détergentes pour le nettoyage des surfaces dures (carrelages, lavabos, baignoires)

Le test d'hydrophilisation du verre par angle de contact décrit pour les exemples 2 à 4 est utilisé avec la formule détergente après dilution à 1 g/l mais il est réalisé sur des carreaux de céramique noirs.. Comme dans les exemples 2 à 4, le support est rincé avec de l'eau pure après application de la solution détergente.

Formulation	exemple 23	exemple 24	exemple 25
Alkyl sulfonate de sodium (C12)	12	24	12
Alcool gras éthoxylé C12 – 6 EO	5	5	3
Ethanol	2	4	4
Polymère de l'exemple 1	0	polymère (2 %)	polymère (2 %)
Eau	qsp à 100	qsp à 100	qsp à 100
pH	7	7	7
Charge du polymère Q	/	0,15	0,15
Angle de contact	35	19	16

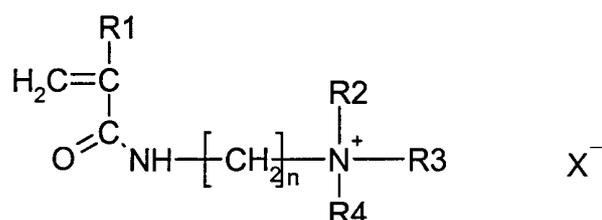
L'exemple 23 est donné à titre comparatif.

Les résultats d'angle de contact obtenus sur les formules 24 et 25 montrent que le polymère apporte dans la formulation une hydrophilisation rémanente des surfaces dures, propriété qui n'est pas retrouvée avec la formulation de l'exemple 23.

REVENDEICATIONS

1. Composition nettoyante pour surfaces dures comprenant au moins un agent tensioactif et au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersible comprenant, sous la forme d'unités polymérisées :

(a) au moins un composé monomère de formule générale I :



dans laquelle

- R₁ est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, de préférence un groupe méthyle ;
- R₂, R₃ et R₄ sont des groupes alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄;
- n représente un nombre entier de 1 à 4, notamment le nombre 3;
- X représente un contre-ion compatible avec le caractère hydrosoluble ou hydrodispersible du polymère ;

(b) au moins un monomère hydrophile choisi parmi les acides carboxyliques en C₃-C₈ à insaturation monoéthylénique, leurs anhydrides et leurs sels hydrosolubles ;

(c) éventuellement au moins un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b),

la charge moyenne Q du polymère définie par l'équation :

$$Q = \frac{[a] - [b]\Gamma}{[a]}$$

- dans laquelle [a] représente la concentration molaire de monomère (a) ;

- dans laquelle [b] représente la concentration molaire de monomère (b) ; et

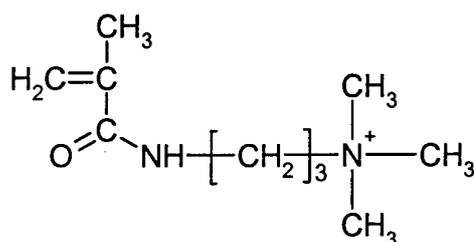
- et Γ représente le taux de neutralisation des monomères (b) défini par:

$$\Gamma = \frac{[\text{COO}^-]}{[\text{COOH}] + [\text{COO}^-]}$$

où [COOH] et [COO⁻] représentent respectivement les concentrations molaires en monomères (b) sous forme d'acide carboxylique et de carboxylate au pH d'utilisation de la composition nettoyante,

étant supérieure à 0 et allant jusqu'à 0,4 , avantageusement jusqu'à 0,2.

2. Composition détergente selon la revendication 1, dans laquelle le monomère (a) est représenté par la formule suivante :



3. Composition nettoyante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monomère est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide α -éthacrylique, l'acide β,β -diméthylacrylique, l'acide méthylènemalonique, l'acide vinylacétique, l'acide allylacétique, l'acide éthylidèneacétique, l'acide propylidèneacétique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide

citraconique, l'acide mésaconique, la N-méthacroyl-alanine, la N-acryloyl-hydroxy-glycine, les anhydrides, et les sels de métal alcalin et d'ammonium de ceux-ci.

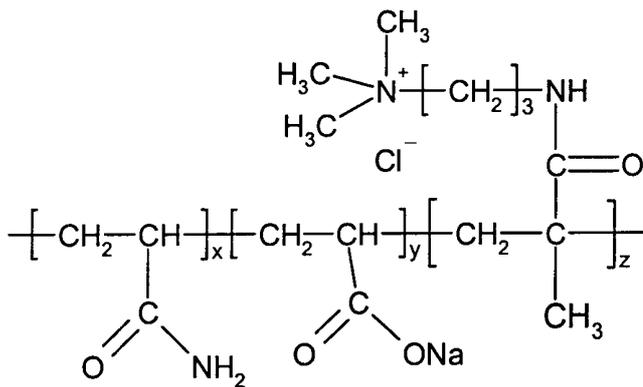
4. Composition nettoyante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monomère (c) est choisi parmi l'acrylamide, l'alcool vinylique, les esters d'alkyle en C₁-C₄ de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, les esters d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment l'acrylate et le méthacrylate d'éthylène glycol et de propylène glycol, les esters polyalkoxylés de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment les esters de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol.

5. Composition nettoyante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle X est choisi parmi les anions halogène, sulfate, hydrogénosulfate, phosphate, citrate, formiate et acétate.

6. Composition nettoyante selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport molaire (a)/(b) est compris entre 25/75 et 70/30.

7. Composition nettoyante selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport molaire (c)/(a + b + c) est compris entre 0 et 40/100, de préférence 10/100 et 30/100.

8. Composition nettoyante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère est



- dans lequel la somme de $x+y+z$ est égale à 100%,
 x , y et z représentant les % molaires de motifs dérivés respectivement d'acrylamide, d'acide acrylique et de MAPTAC dans le copolymère
- le rapport y/z est de 25/75 à 70/30, et
- x est compris entre 0 et 40%, de préférence entre 10 et 30 %.

9. Composition nettoyante selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la masse moléculaire du copolymère est d'au moins 1 000, avantageusement d'au moins 10 000 et d'au plus 20 000 000, avantageusement d'au plus 10 000 000.

10. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ledit copolymère de formule I représente de 0,001 à 10% du poids total de ladite composition.

11. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le rapport pondéral copolymère de formule I / agent tensioactif est compris entre 1/2 et 1/100, avantageusement entre 1/5 et 1/50.

12. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 11 pour le nettoyage des vitres, ladite composition comprenant :

- de 0,001 à 10 %, de préférence 0,005 à 3 % en poids d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable tel que défini à l'une des revendications 1 à 9

- de 0,005 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique et/ou anionique;

- le reste étant formé d'eau, de solvants tels que des alcools et/ou d'additifs divers.

et présentant un pH compris entre 6 et 11 et un rapport molaire a/b compris entre 40/60 et 60/40.

13. Composition nettoyante selon la revendication 12 pour le nettoyage des vitres, ladite composition comprenant comme agent tensioactif non-ionique un amine oxyde.

14. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 11 pour le lavage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique, caractérisée en ce que la composition comprend :

- de 0,1 à 5 %, avantageusement de 0,2 à 3 % en poids du copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable défini à l'une des revendications 1 à 9, par rapport au poids total de matière sèche de la composition ;

- de 0,2 à 10 % , avantageusement de 0,5 à 5 %, en poids par rapport au poids total de matière sèche d'un agent tensioactif de préférence non ionique et éventuellement

- jusqu'à 90% du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche d'adjuvants de détergence ("builders")

- jusqu'à 30 % du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche d'un agent de blanchiment du type perborate, percarbonate associés ou non à un activateur de blanchiment ;

- jusqu'à 10 % du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche d'agents auxiliaires de nettoyage ;

- jusqu'à 50 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche de charges du type sulfate de sodium ou chlorure de sodium ;

- jusqu'à 10 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche, ou de parfums, colorants, et agents inhibiteurs de corrosion des métaux d'additifs divers, notamment d'agents influant sur le pH de la composition détergente, d'enzymes dans le cas des compositions solides,

ladite composition présentant un pH compris entre 8 et 12, et un rapport molaire a/b compris entre 40/60 et 60/40.

15. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 11 pour le rinçage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique, caractérisée en ce que la composition comprend :

- de 0,02 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable défini à l'une des revendications 1 à 9 par rapport au poids total de la composition ;

- de 0,5 à 20 %, de préférence 0,5 à 15 % en poids par rapport au poids total de ladite composition d'un agent tensioactif non ionique ou un mélange d'agents tensioactifs non ioniques et anioniques ;

- de 0 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de matière sèche d'un acide organique séquestrant du calcium, de préférence de l'acide citrique ;

- de 0 à 15 %, de préférence 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition exprimée en matière sèche d'un agent auxiliaire de détergence type copolymère d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homo-polymères d'acide acrylique, ladite composition présentant un pH compris entre 4 et 7 et un rapport molaire a/b compris entre 30/70 et 55/45.

16. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 11 pour le lavage de la vaisselle à la main, caractérisé en ce que la composition comprend :

- de 0,1 à 5 parties en poids par rapport au poids total de ladite composition de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable à l'une des revendications 1 à 9 ;

- de 5 à 80, de préférence de 10 à 50 parties en poids d'au moins un agent tensioactif de préférence anionique

- . au moins un agent bactéricide ou désinfectant non cationique;

- . au moins un agent polymère cationique synthétique ;

. un polymère utilisé pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses

. un agent hydrotrope ;

. un agent hydratant ou humectant ou un agent de protection de la peau ;

. un colorant, parfum, et un conservateur,

ladite composition présentant un pH compris entre 6 et 8, et un rapport molaire a/b compris 40/60 et 60/40.

17. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 11 pour le nettoyage externe des véhicules automobiles, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,1 à 5 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'une des revendications 1 à 9 par rapport au poids total de ladite composition ;

- de 0 à 30% , de préférence e 0,5 à 15% en poids de la formulation d'au moins un agent tensioactif non-ionique ;

- de 0 à 30% , de préférence e 0,5 à 15% en poids de la formulation d'au moins un agent tensioactif anionique ;

- de 0 à 30% , de préférence e 0,5 à 15% en poids d'un agent tensioactif amphotère et/ou zwitterionique ;

- de 0 à 30% , de préférence e 0,5 à 15% en poids d'un agent tensioactif cationique ;

la quantité minimum d'agent tensioactif étant d'au moins 1% ;

- de 0 à 50 % , de préférence de 0,1 à 20 % en poids de la formulation d'un adjuvant de détergence ("builder") minéral et/ou organique ;

- éventuellement un agent hydrotrope, des charges, des agents régulant le pH

ladite composition présentant un pH compris entre 8 et 12, et un rapport molaire a/b compris entre 40/60 et 60/40.

18. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 11 pour le nettoyage de céramiques, notamment carrelages, baignoires, et lavabos, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,02 à 5 % en poids par rapport au poids total de ladite composition de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'une des revendications 1 à 9 ;

- de 1,5 à 50%, de préférence de 5 à 30%, plus particulièrement de 10 à 20% en poids d'au moins un agent tensioactif, de préférence non-ionique

- de 0,1 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un adjuvant de détergence ("builder") organique ou minéral

- éventuellement un agent de régulation de la mousse, notamment un savon de métal alcalin ;

- éventuellement des agents de régulation du pH, des colorants, des brillanters optiques, des agents de suspension des salissures, des enzymes détersives, des agents de blanchiment compatibles, des agents de régulation de la formation de gel, des stabilisateurs de congélation-décongélation, des bactéricides, des conservateurs, des solvants, des fongicides, des répulsifs pour insectes, des agents hydrotropes, des parfums, des opacifiants des agents perlés,

ladite composition présentant un pH compris entre 3 et 1, et un rapport molaire a/b compris entre 30/70 et 60/40.

19. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 11 pour le nettoyage des cuvettes de toilettes, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,05 à 5 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'une des revendications 1 à 9 ;

- de 0,1 à 40 %, et de préférence entre 0,5 et environ 15 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un nettoyant acide minéral choisi parmi l'acide phosphorique, sulfamique, chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique et des mélanges de ceux-ci ou organique choisi

parmi l'acide acétique, hydroxyacétique, adipique, citrique, formique, fumarique, gluconique, glutarique, glycolique, malique, maléique, lactique, malonique, oxalique, succinique et tartrique ainsi que des mélanges de ceux-ci, ou un sel d'acide, notamment du bisulfate de sodium, et des mélanges de ceux-ci ;

- de 0,5 à 10 % en poids d'un agent tensioactif, de préférence anionique ou non ionique ;

- de 0,1 à 3 % en poids d'un agent épaississant, de préférence d'une gomme, notamment d'une gomme xanthane ;

- des additifs divers notamment un agent conservateur destiné à éviter la croissance des microorganismes, un colorant, un parfum et/ou un abrasif,

ladite composition présentant un pH compris entre 0,5 et 4, et rapport molaire a/b compris entre 25/75 et 50/50.

20. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 11 pour le rinçage des parois des douches, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,02 à 5 % en poids, avantageusement de 0,05 à 1 % de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable l'une des revendications 1 à 9 ;

- de 0,5 à 5 % en poids d'un agent tensioactif non ionique, notamment un ester d'acide gras polyéthoxylé ou un alkylpolyglucoside ;

- éventuellement de 0,01 à 5 % en poids d'un agent chélatant des métaux,

ladite composition présentant un pH compris entre 7 et 11, et un rapport molaire a/b compris entre 40/60 et 60/40.

21. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 11 pour le nettoyage de plaques vitrocéramiques, caractérisée en ce qu'elle comprend :

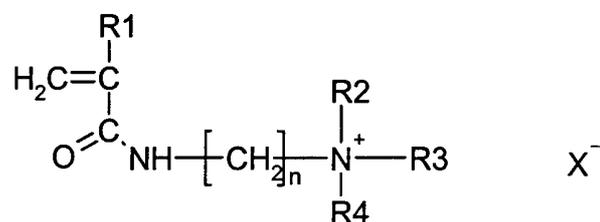
- de 0,1 à 5 % en poids du copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon la revendication 1 ;

- de 1 à 10 % en poids d'un agent tensioactif non ionique ;

- de 0,1 à 1 % en poids d'un épaississant, notamment une gomme xanthane ;
 - de 10 à 40 % en poids d'un agent abrasif, notamment le carbonate de calcium ou la silice ;
 - de 0 à 7 % en poids d'un glycol, notamment le butyldiglycol ;
 - de 0,1 à 3 % en poids d'un copolymère de type silicone ; et
 - éventuellement un agent d'alcalinisation ou un séquestrant,
- ladite composition présentant un pH compris entre 7 et 11 et un ratio a/b compris entre 40/60 et 60/40.

22. Utilisation dans une composition nettoyante pour surface dure, d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersible comprenant, sous la forme d'unités polymérisées :

(a) au moins un composé monomère de formule générale I :



dans laquelle

- R₁ est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, de préférence un groupe méthyle ;
- R₂, R₃ et R₄ sont des groupes alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄;
- n représente un nombre entier de 1 à 4, notamment le nombre 3;
- X représente un contre-ion compatible avec le caractère hydrosoluble ou hydrodispersible du polymère ;

(b) au moins un monomère hydrophile choisi parmi les acides carboxyliques en C₃-C₈ à insaturation monoéthylénique, leurs anhydrides et leurs sels hydrosolubles ;

(c) éventuellement au moins un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b),

la charge moyenne Q du polymère définie par l'équation :

$$Q = \frac{[a] - [b]\Gamma}{[a]}$$

- dans laquelle [a] représente la concentration molaire de monomère (a) ;

- dans laquelle [b] représente la concentration molaire de monomère (b) ; et

- et Γ représente le taux de neutralisation des monomères (b) défini par :

$$\Gamma = \frac{[\text{COO}^-]}{[\text{COOH}] + [\text{COO}^-]}$$

où [COOH] et [COO⁻] représentent respectivement les concentrations molaires en monomères (b) sous forme d'acide carboxylique et de carboxylate au pH d'utilisation de la composition nettoyante,

étant supérieure à 0 et allant jusqu'à 0,4, avantageusement jusqu'à 0,2

pour conférer à une surface dure sur laquelle elle a été appliquée, des propriétés d'hydrophilisation.

23. Utilisation dans une composition nettoyante liquide pour surface dure, d'au moins un copolymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 11, pour diminuer la vitesse de séchage d'une surface sur laquelle a été appliquée ladite composition.

24. Utilisation selon la revendication 22, caractérisée en ce que les propriétés d'hydrophilisation sont choisies parmi les propriétés "anti-écoulement", "anti-buée", et les propriétés "anti-taches" ou "anti-traces" rémanentes.

25. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisée en ce que l'on dépose sur la surface à traiter de 0,0001 à 6 g/m², de préférence de 0,001 à 2 g/m² de surface dudit copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable.

26. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 25, pour conférer des propriété hydrophilisantes à une surface de verre ou céramique, ou pour diminuer la vitesse de séchage d'une telle surface.

27. Utilisation selon la revendication 24 à 26, pour le nettoyage ou le rinçage de la vaisselle à la main ou dans un lave-vaisselle automatique.

28. Utilisation selon la revendication 24 à 26, pour le nettoyage des vitres.

29. Utilisation selon la revendication 24 à 26, pour le nettoyage des carrelages, baignoires et lavabos.

30. Utilisation selon la revendication 24 à 26, pour le nettoyage des cuvettes de toilettes.

31. Utilisation selon la revendication 24 à 26, pour le nettoyage des parois de douches.

32. Utilisation selon la revendication 24 à 26, pour le nettoyage des plaques vitrocéramiques.

33. Utilisation selon l'une des revendications 22 à 25, pour le nettoyage externe des véhicules automobiles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/02040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D3/37 C11D3/00

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 45 630 A (HENKEL KGAA) 12 June 1997 (1997-06-12) claims 1-14; examples B3, B8, B13, B21; tables 1, 4, 5, 7	1-33
X	EP 0 835 925 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 15 April 1998 (1998-04-15) page 3, line 22 - line 25; examples 2, 3	1-7, 9, 10, 14
X	US 4 784 789 A (JESCHKE PETER ET AL) 15 November 1988 (1988-11-15) column 9, line 13 - line 16; claims 1, 13; examples	1-7, 10, 22
A	EP 0 522 756 A (CALGON CORP) 13 January 1993 (1993-01-13) page 10, line 48 - line 57; claims 1-5	1
	-/--	

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

30 November 2000

Date of mailing of the international search report

11/12/2000

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

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/02040

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 36 14 336 A (HENKEL KGAA) 29 October 1987 (1987-10-29) claims 1-4; examples ----	1-33
A	WO 99 05248 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 4 February 1999 (1999-02-04) claims; examples ----	1,14
A	GB 2 104 091 A (KAO CORP) 2 March 1983 (1983-03-02) claims 1-3; examples 1,3; tables 1,2,4 -----	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02040

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19545630 A	12-06-1997	BR 9611692 A	17-02-1999
		WO 9720908 A	12-06-1997
		EP 0876460 A	11-11-1998

EP 0835925 A	15-04-1998	BR 9704666 A	20-07-1999
		CA 2214615 A	09-03-1998
		ZA 9707875 A	02-03-1999

US 4784789 A	15-11-1988	DE 3614336 A	29-10-1987
		AT 77403 T	15-07-1992
		DE 3779816 A	23-07-1992
		EP 0248185 A	09-12-1987
		JP 62260895 A	13-11-1987
		TR 23338 A	14-12-1989

EP 0522756 A	13-01-1993	AT 133559 T	15-02-1996
		AU 1863892 A	07-01-1993
		AU 3293495 A	07-12-1995
		CA 2072319 A	29-12-1992
		DE 69207971 D	14-03-1996
		DK 522756 T	24-06-1996
		ES 2084288 T	01-05-1996
		GR 3019541 T	31-07-1996
		JP 2045436 C	09-04-1996
		JP 5221848 A	31-08-1993
		JP 7076169 B	16-08-1995
		KR 216098 B	16-08-1999
		MX 9203530 A	01-12-1993
		NZ 243311 A	24-02-1995
		ZA 9204761 A	31-03-1993

DE 3614336 A	29-10-1987	AT 77403 T	15-07-1992
		DE 3779816 A	23-07-1992
		EP 0248185 A	09-12-1987
		JP 62260895 A	13-11-1987
		TR 23338 A	14-12-1989
		US 4784789 A	15-11-1988

WO 9905248 A	04-02-1999	US 5981456 A	09-11-1999
		AU 8864298 A	16-02-1999
		BR 9811023 A	19-09-2000
		EP 0893491 A	27-01-1999
		EP 0998548 A	10-05-2000
		AU 9258498 A	29-11-1999
		WO 9958633 A	18-11-1999

GB 2104091 A	02-03-1983	JP 1055320 B	24-11-1989
		JP 1569529 C	10-07-1990
		JP 58013700 A	26-01-1983
		HK 46788 A	01-07-1988
		MY 54987 A	31-12-1987
		SG 63187 G	19-02-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema: Internationale No
PCT/FR 00/02040

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 195 45 630 A (HENKEL KGAA) 12 juin 1997 (1997-06-12) revendications 1-14; exemples B3,B8,B13,B21; tableaux 1,4,5,7 ---	1-33
X	EP 0 835 925 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 15 avril 1998 (1998-04-15) page 3, ligne 22 - ligne 25; exemples 2,3 ---	1-7,9, 10,14
X	US 4 784 789 A (JESCHKE PETER ET AL) 15 novembre 1988 (1988-11-15) colonne 9, ligne 13 - ligne 16; revendications 1,13; exemples ---	1-7,10, 22
A	EP 0 522 756 A (CALGON CORP) 13 janvier 1993 (1993-01-13) page 10, ligne 48 - ligne 57; revendications 1-5 ---	1
-/--		

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/12/2000

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

Loiselet-Taisne, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema' 'internationale No PCT/FR 00/02040

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	DE 36 14 336 A (HENKEL KGAA) 29 octobre 1987 (1987-10-29) revendications 1-4; exemples -----	1-33
A	WO 99 05248 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 4 février 1999 (1999-02-04) revendications; exemples -----	1,14
A	GB 2 104 091 A (KAO CORP) 2 mars 1983 (1983-03-02) revendications 1-3; exemples 1,3; tableaux 1,2,4 -----	1-33

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema Internationale No

PCT/FR 00/02040

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19545630 A	12-06-1997	BR 9611692 A	17-02-1999
		WO 9720908 A	12-06-1997
		EP 0876460 A	11-11-1998
EP 0835925 A	15-04-1998	BR 9704666 A	20-07-1999
		CA 2214615 A	09-03-1998
		ZA 9707875 A	02-03-1999
US 4784789 A	15-11-1988	DE 3614336 A	29-10-1987
		AT 77403 T	15-07-1992
		DE 3779816 A	23-07-1992
		EP 0248185 A	09-12-1987
		JP 62260895 A	13-11-1987
		TR 23338 A	14-12-1989
EP 0522756 A	13-01-1993	AT 133559 T	15-02-1996
		AU 1863892 A	07-01-1993
		AU 3293495 A	07-12-1995
		CA 2072319 A	29-12-1992
		DE 69207971 D	14-03-1996
		DK 522756 T	24-06-1996
		ES 2084288 T	01-05-1996
		GR 3019541 T	31-07-1996
		JP 2045436 C	09-04-1996
		JP 5221848 A	31-08-1993
		JP 7076169 B	16-08-1995
		KR 216098 B	16-08-1999
		MX 9203530 A	01-12-1993
		NZ 243311 A	24-02-1995
ZA 9204761 A	31-03-1993		
DE 3614336 A	29-10-1987	AT 77403 T	15-07-1992
		DE 3779816 A	23-07-1992
		EP 0248185 A	09-12-1987
		JP 62260895 A	13-11-1987
		TR 23338 A	14-12-1989
		US 4784789 A	15-11-1988
WO 9905248 A	04-02-1999	US 5981456 A	09-11-1999
		AU 8864298 A	16-02-1999
		BR 9811023 A	19-09-2000
		EP 0893491 A	27-01-1999
		EP 0998548 A	10-05-2000
		AU 9258498 A	29-11-1999
WO 9958633 A	18-11-1999		
GB 2104091 A	02-03-1983	JP 1055320 B	24-11-1989
		JP 1569529 C	10-07-1990
		JP 58013700 A	26-01-1983
		HK 46788 A	01-07-1988
		MY 54987 A	31-12-1987
		SG 63187 G	19-02-1988