



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08F 220/56, 220/34, 220/60, 226/02, A01N 33/12	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/05281 (43) Date de publication internationale: 3 février 2000 (03.02.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01802 (22) Date de dépôt international: 22 juillet 1999 (22.07.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/09584 23 juillet 1998 (23.07.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT TEXTILE ET CHIMIQUE DE LYON (ITECH) [FR/FR]; 181-203, avenue Jean Jaurès, F-69007 Lyon (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DESCHERES, Isabelle [FR/FR]; 22, rue de Champagneux, F-69008 Lyon (FR). BOULON, Gilbert [FR/FR]; 12 bis, rue de Tourvielle, F-69005 Lyon (FR). (74) Mandataire: CHOSSON, Patricia; Elf Atochem S.A., Département Propriété Industrielle, 4/8, cours Michelet, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).	(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, 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, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (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). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: ACRYLAMIDE AND TRIALKYLAMMONIUM SALT COPOLYMER, METHOD FOR OBTAINING SAME AND COATED TEXTILE (54) Titre: COPOLYMERE D'ACRYLAMIDE ET DE SELS DE TRIALKYLAMMONIUM, PROCEDE D'OBTENTION ET TEXTILE ENDUIT (57) Abstract <p>The invention concerns an acrylamide or acrylamide derivative and trialkylammonium salt copolymer capable of being obtained by radical copolymerisation, in the presence of an initiator, of at least a first monomer selected among acrylamide and its derivatives, and of a second monomer, selected among trialkylammonium salts corresponding to the following formula (I): $[H_2C = C(R_1) - (CH_2)_n - A - (CH_2)_{n'} - N^+(R_2)(R_3)(R_4)]X^-$ wherein: R_1 represents H or an alkyl group with 1 to 3 carbon atoms; R_2, R_3 and R_4, identical or different, represent each an alkyl group with 1 to 3 carbon atoms; n and n' represent each, independently of one another, a non-null integer not more than 15; A represents a carboxyl or amide bivalent function; and X^- represents a counter-ion. The invention also concerns a method for obtaining said copolymer, one use thereof for obtaining a textile support biocide by contact, and such a coated textile.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un copolymère d'acrylamide ou de dérivés d'acrylamide et de sels de trialkylammonium susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire, en présence d'un amorceur, d'au moins un premier monomère choisi parmi l'acrylamide et ses dérivés, et d'un second monomère, choisi parmi les sels de trialkylammonium répondant à la formule (I) suivante: $[H_2C = C(R_1) - (CH_2)_n - A - (CH_2)_{n'} - N^+(R_2)(R_3)(R_4)]X^+$ dans laquelle R_1 représente H ou un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, R_2, R_3 et R_4 identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, n et n' représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un entier non nul au plus égal à 15, A représente une fonction bivalente carboxyle ou amide, et X^- représente un contre-ion. L'invention concerne aussi un procédé d'obtention d'un tel copolymère, une utilisation de ce dernier pour obtenir un support textile biocide par contact, et un textile ainsi enduit.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COPOLYMERE D'ACRYLAMIDE ET DE SELS DE TRIALKYLAMMONIUM,
PROCEDE D'OBTENTION ET TEXTILE ENDUIT

La présente invention concerne un copolymère d'acrylamide ou dérivé
5 d'acrylamide et de sels de trialkylammonium, qui présente un caractère biocide et est
notamment destiné à l'enduction de supports.

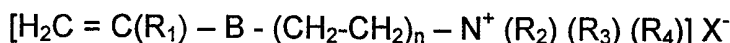
Dans la description suivante, l'invention est plus particulièrement exposée en
référence à un copolymère pour l'imprégnation d'un support textile, mais bien
entendu, elle ne saurait s'y limiter, le copolymère de l'invention pouvant être appliqué
10 à d'autres supports tels que des supports cuir, bois, matériaux plastiques.

Par biocide, on entend la propriété qui consiste à détruire un microorganisme
tel que champignons, levures, bactéries. Plus précisément, le copolymère objet de
l'invention présente et confère au support sur lequel il est appliqué, un caractère
biocide de contact ce qui signifie qu'il entraîne directement la mort des microorga-
15 nismes, par simple contact.

La présente invention trouve un intérêt principal dans le domaine médical où
la nécessité de disposer de moyens de protection contre les agents pathogènes est
sans cesse croissante.

Les propriétés requises pour un textile à usage médical sont d'abord un effet
20 biocide et une bonne absorption des liquides.

On connaît selon le document FR-A-2 695 800, un composé biocide ou anti-
septique, répondant à la formule suivante :



25 dans laquelle,

R₁ représente H ou CH₃,

R₂, R₃ et R₄ représentent chacun un groupe alkyle tel que le nombre total
d'atomes de carbone de R₂, R₃ et R₄ varie de 6 à 15,

30 n varie de 1 à 3,

B représente CH₂, une fonction carboxylique ou une fonction amide, et

X⁻ représente un contre-ion.

Le composé décrit est utilisé pour la préparation de textile de coton tissé
biocide dans des conditions de greffage dudit composé, par activation radicalaire
35 sous l'effet de rayonnement ionisant, tel que rayonnement γ .

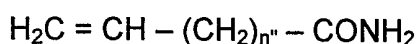
La fabrication à l'échelle industrielle d'un textile biocide tel que décrit selon
FR-A-2 695 800, et plus particulièrement l'étape de greffage du composé sur le
support, représente un investissement technologique très lourd et exige de plus un

personnel obligatoirement formé aux techniques nucléaires, compte tenu des effets nocifs de tels rayonnements.

La Demanderesse a découvert un produit biocide permettant de résoudre le problème posé par les composés biocides connus, en apportant un produit qui peut être fixé sur un support par simple imprégnation. En particulier, quand le support est textile, la fixation du produit peut être réalisée par des techniques usuelles de cette industrie, notamment le foulardage.

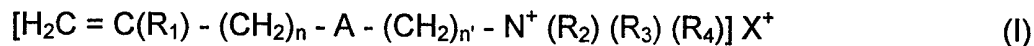
Le produit de l'invention consiste en un copolymère qui peut être obtenu par copolymérisation radicalaire en présence d'un amorceur

- d'au moins d'un premier monomère choisi parmi l'acrylamide et ses dérivés de formule



dans laquelle n'' est un nombre entier pouvant varier de 1 à 5, et avantageusement de 1 à 3 ;

- et d'un second monomère choisi parmi les sels de trialkylammonium répondant à la formule (I) suivante



dans laquelle,

R_1 représente H ou un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,

R_2 , R_3 et R_4 identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,

n et n' représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un entier non nul au plus égal à 15,

A représente une fonction bivalente carboxyle ou amide, et

X^- représente un contre-ion.

De préférence, le premier monomère est l'acrylamide, ou bien le second monomère répond à la formule (I) ci-dessus décrite, dans laquelle n varie de 7 à 9, n' varie de 2 à 4 et X^- représente Cl^- , F^- ou un ion alkylsulfate.

De manière avantageuse, le second monomère répond à la formule (I) ci-dessus décrite dans laquelle R_1 représente H ; R_2 , R_3 et R_4 sont identiques et représentent chacun le groupe méthyle ; n est égal à 8 et n' est égal à 3 ; A représente la fonction amide ; et X^- représente l'ion méthylsulfate.

Comme l'illustreront les exemples en fin de description, un copolymère particulièrement avantageux selon l'invention est celui qui peut résulter de la copolymérisation entre le premier et le second monomère préférés, identifiés ci-dessus.

De manière encore plus avantageuse, le poids moléculaire moyen en poids (Mw) des copolymères est compris entre 6000 et 10000.

Selon une variante de l'invention, un copolymère peut consister en un terpolymère que l'on peut obtenir par copolymérisation radicalaire au moins dudit premier monomère, dudit second monomère et en outre d'un troisième monomère choisi parmi l'acide acrylique et les esters vinyliques. A titre d'exemple de tels esters, on peut citer l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle et le butyrate de vinyle.

Un autre objet de l'invention est un procédé d'obtention d'un copolymère défini précédemment. Il comprend les étapes consistant à mettre en réaction au moins un premier monomère, un second monomère et éventuellement un troisième monomère, tels qu'ils ont été définis ci-dessus, dans un solvant à la température du reflux, en présence d'un amorceur.

De préférence le premier monomère est l'acrylamide et/ou le second monomère répond à la formule (I) dans laquelle n varie de 7 à 9, n' varie de 2 à 4 et X⁻ représente Cl⁻, F⁻ ou un ion alkylsulfate.

De manière avantageuse, le deuxième monomère répond à la formule (I) dans laquelle R₁ représente H ; R₂, R₃ et R₄ sont identiques et représentent chacun le groupe méthyle ; n est égal à 8 et n' est égal à 3 ; A représente la fonction amide ; et X⁻ représente l'ion méthylsulfate. Le cas échéant le troisième monomère est l'acide acrylique.

Le procédé de l'invention présente au surplus les caractéristiques préférentielles suivantes, considérées seules ou en combinaison :

- la concentration molaire du second monomère est au moins égale à 20 %, par rapport à la concentration molaire finale des premier et second monomères, et du troisième monomère s'il y a lieu ; avantageusement, cette concentration est au moins égale à 25 % et au plus égale à 40 % ;
- le solvant dans lequel les monomères sont mis en réaction est un mélange eau/éthanol, en un rapport molaire variant de préférence de 25/75 à 50/50 ;
- l'amorceur est choisi parmi l'hydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) et le persulfate de potassium ;
- la mise en réaction des premier, second et éventuellement troisième monomères est effectuée sous flux d'azote.

Un autre objet de l'invention est un textile enduit par un copolymère de l'invention. De préférence, ce textile est choisi parmi les tissus en coton et les non-

tissés en polyester qui sont les textiles les plus fréquemment employés, notamment dans le domaine médical.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'un copolymère défini précédemment, pour obtenir un textile biocide par contact.

5 Les caractéristiques et avantages des objets de l'invention sont mis en évidence dans les exemples 1 à 4 suivants.

EXEMPLE 1 : Obtention d'un copolymère préféré selon l'invention

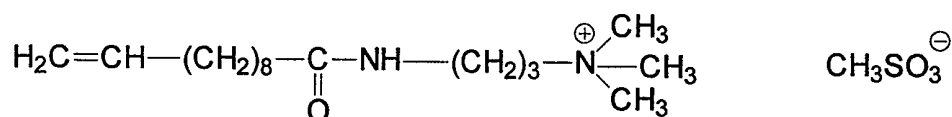
1/ Produits mis en jeu

10

- *Monomères :*

Premier monomère : acrylamide,

Second monomère : méthylsulfate de triméthylammonium undécyl-amide-propyle (NORAMIUM[®] MU 50 ; ELF ATOCHEM S.A.) de formule :



15

Troisième monomère : acide acrylique

- *Amorceur :* hydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) (V50[®] ; WAKO) ou persulfate de potassium

- *Solvant :* mélange eau/méthanol.

20

2/ Principe

La copolymérisation est effectuée en Pad-Batch, c'est-à-dire par introduction simultanée et en une seule fois des monomères dans le réacteur, sous un flux d'azote (afin d'éliminer l'oxygène dissous qui est un inhibiteur de polymérisation) et à 70°C (température de reflux du méthanol).

25

Les formulations sont préparées pour un volume de solution de 1 litre (synthèse à l'échelle du laboratoire) et 100 litres (synthèse à l'échelle industrielle).

3/ Matériel

30

La synthèse à l'échelle du laboratoire est effectuée dans un réacteur de deux litres comportant une double enveloppe reliée à un bain thermostaté, et équipé d'un réfrigérant terminé par un bulleur, d'un agitateur mécanique indiquant la vitesse de rotation, et d'une entrée pour l'introduction des différents produits.

Pour la synthèse à l'échelle industrielle, on utilise un réacteur de 300 litres muni d'un équipement similaire et d'une entrée d'azote.

4/ Synthèse du copolymère

- Synthèse à l'échelle du laboratoire

Différents copolymères sont préparés : des copolymères à base d'acrylamide et de NORAMIUM[®] MU 50, et des terpolymères à base d'acrylamide, de NORAMIUM[®] MU 50 et d'acide acrylique, en faisant varier, pour chaque synthèse, les paramètres suivants : proportions des différents monomères (NORAMIUM[®] MU 50/acrylamide/acide acrylique, abrégé NOR/ACRY/Ac ACRY), concentration globale en monomère et concentration en méthanol.

La concentration en amorceur V50[®] est constante (1 g/l).

Les paramètres choisis pour les synthèses et les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

- Synthèse à l'échelle industrielle

Les deux solutions copolymères préparées correspondent aux solutions copolymère 19 et 26 ci-dessus. Elles sont obtenues dans les conditions du Tableau 1, à l'exception du fait que l'amorceur employé est le persulfate de potassium. Les copolymères obtenus (19' et 26', respectivement) sont identiques.

5/ Caractérisation du copolymère

Le copolymère obtenu est caractérisé par son aspect final (solution homogène, solution hétérogène ou gel), par les masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) et en masse (Mw) et par l'indice de polydispersité ($I_p = Mw/Mn$) déterminées par chromatographie par perméation de gel. Ces paramètres figurent dans le tableau 1.

TABLEAU 1

SOLVANT RAPPORT EAU/METHANOL	MONOMERES		N°	ASPECT PHYSIQUE DU PRODUIT	Mn ± 5 %	Mw ± 5 %	Ip
	RAPPORT NOR/ACRY/ac ACRY	CONCENTRATION EN (%)					
50/50	10/90/0	10	14	Solution	29000	33700	1,2
	25/75/0	10	19	Solution	6500	13500	2,1
	50/50/0	10	16	Solution	1000	5800	5,7
	10/88/2	10	24	Solution	18000	30700	1,7
	10/88/2	25	23	Gel	20000	31500	1,6
	25/73/2	10	27	Solution	13000	22600	1,8
75/25	25/65/10	10	26	Solution	9000	17200	1,9
	10/88/2	25	22	Gel	16700	28200	1,7
100/0	25/73/2	10	25	Solution	11700	21200	1,8
	10/88/2	10	20	Solution	7600	17100	2,2
	10/88/2	25	21	Gel	17000	27000	1,6

EXEMPLE 2 : Pouvoir bactéricide des copolymères**1/ Principe**

La solution de copolymère est mise en contact avec une population connue de *Pseudomonas aeruginosa* ATC 9027 ou *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 qui s'est développé pendant environ 12 heures au sein d'une étuve à 30°C, dans un milieu nutritif initialement stérile.

Soient N_0 (bactéries/cm³) la population bactérienne initiale, et N_t (bactéries/cm³) la population au temps t , on mesure le pouvoir bactéricide en calculant $\text{LOG}(N_t/N_0)$.

On attribue à ces valeurs de $\text{LOG}(N_t/N_0)$ l'effet suivant :

LOG (N_t/N_0)	Effet
Nul	bactériostatique
Négatif	bactéricide
Positif	aucun

2/ Comptage des bactéries

On utilise la méthode par dilution dénommée "*Microbiological tests*" décrite dans "*United States Pharmacopeia XIX*".

Le dénombrement des bactéries est effectué selon la méthode connue sous la dénomination "*Most Probable Total Count by Multiple-tube Method*".

3/ Résultats

Le pouvoir bactéricide des solutions copolymères 14, 16 et 19 calculé en fonction d'un temps de contact variant de 1 à 24 heures est donné dans le tableau 2.

La concentration en équivalent NORAMIUM® MU 50 (NOR) de chaque solution copolymère est exprimée en mol/l.

TABLEAU 2

SOLUTION COPOLYMERE N°	T (heures)	Pseudomonas aeruginosa		Staphylococcus aureus	
		Population N (bactéries/ml)	LOG N _t /N ₀	Population N (bactéries/ml)	LOG N _t /N ₀
14 (NOR = 0,10)	0	2,5x10 ⁷	-	4,5x10 ⁶	-
	1	9x10 ³	- 3,44	ND	ND
	4	5x10 ³	- 3,70	4,5x10 ²	- 4,00
	7	9x10 ²	- 4,44	ND	ND
	24	3x10 ²	- 4,92	2,5x10 ²	- 4,25
19 (NOR = 0,17)	0	2,5x10 ⁷	-	4,5x10 ⁶	-
	1	5x10 ³	- 3,70	ND	ND
	4	5x10 ²	- 4,44	3x10 ²	- 4,17
	7	3x10 ²	- 4,92	ND	ND
	24	3x10 ²	- 4,92	2,5x10 ²	- 4,25
16 (NOR = 0,20)	0	2,5x10 ⁷	-	4,5x10 ⁶	-
	1	9x10 ²	- 4,44	ND	ND
	4	3x10 ²	- 4,92	2,5x10 ²	- 4,25
	7	3x10 ²	- 4,92	ND	ND
	24	3x10 ²	- 4,92	0,9x10 ²	- 4,69

ND = non déterminé

On observe que l'activité biocide est très forte pour toutes les solutions de copolymères et ce, dès la première heure.

Lorsque la concentration en NORAMIUM[®] MU 50 dans la solution augmente, l'activité biocide du polymère augmente.

EXEMPLE 3 : Obtention d'un textile à caractère biocide

1/ Textile

On a utilisé un textile en coton et un non-tissé en polyester à 70 g/m².

2/ Imprégnation

Les essais sont réalisés avec les copolymères 14, 16, 19, 20, 24, 25 et 26.

Pour l'imprégnation, les conditions suivantes sont :

- Foulard horizontal de laboratoire Werner Mathis,

- rouleaux : dureté du caoutchouc 70° Shore, largeur 350 mm, diamètre 110 mm,
- pression entre les rouleaux : 100 % soit 40-45 kg/cm,
- profondeur d'immersion dans le bain : 40 mm.

5

- Fixation thermique (vaporisation d'eau)
- Séchage en rame à 50°C,
- Imprégnation directe selon laquelle la solution copolymère est placée entre les rouleaux du foulard,
- Un ou deux passages dans le foulard.

10

Les différents essais sont comparés en fonction :

- du taux de l'emport,
- de la qualité du toucher, avec la légende suivante : -- signifie un toucher très mauvais (effet "carton" prononcé), - signifie un toucher mauvais (textile rigide), + signifie un toucher moyen et ++ signifie un toucher agréable (pratiquement identique à celui du textile non traité).

15

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

TABLEAU 3

TYPE DE TEXTILE	SOLUTION COPOLYMERE N°	NOMBRE PASSAGES FOULARD	TAUX D'EMPORT A SEC (%)	QUALITE DU TOUCHER
Tissu en coton	14	1	11	-
		2	11	-
	19	1	9,7	+
		2	8,8	+
	16	1	7,6	+
		2	6,9	+
	24	1	12,4	-
	27	1	10,8	+
	26	1	12,2	+
	25	1	10,4	+
20	1	10,7	-	
Non-tissé	14	1	17,5	--
		2	19,4	-
	19	1	15	+
		2	16,7	+
	16	1	55,6	+
		2	12,8	+
	24	1	20	-
	27	1	14,2	+
	26	1	19,5	+
	25	1	1,3	+
20	1	17,8	-	

En ce qui concerne le taux d'emport, c'est-à-dire la quantité de polymère fixée sur le support, les résultats sont relativement proches quelles que soient les solutions utilisées (avec ou sans acide acrylique).

Les résultats de l'application textile sont tout à fait acceptables.

On note que des essais effectués sur un tissu en coton et sur un non-tissé avec l'ensemble des solutions copolymères précitées ont donné des résultats similaires en terme de qualité au toucher.

EXEMPLE 4 : Pouvoir bactéricide d'un textile imprégné

1/ Principe

Le principe de ce test décrit dans le document FR-A-2 695 800, est rappelé ci-après.

5 Des échantillons de taille identique (disques de 34 mm de diamètre) de chacun des supports sont introduits dans des flacons stériles (diamètre sensiblement identique au disque) de manière à recouvrir totalement la surface inférieure.

Une suspension de *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 est préparée (0,4 ml dans du milieu nutritif) et introduite dans une étuve à 30°C pendant quelques
10 heures.

Pour chaque type de textile testé, on prépare :

- un échantillon de chaque essai,
- deux échantillons témoins (avant imprégnation) : Un pour déterminer le nombre de bactéries au départ ("Témoin 0"), l'autre pour connaître le
15 nombre de bactéries qui se développent après 24 heures ("Témoin 24").

Les échantillons sont inoculés avec :

- 0,2 ml de suspension bactérienne pour les échantillons de non-tissé à 70 g/m²,
- 0,6 ml de suspension bactérienne pour les échantillons de tissu de
20 coton.

Un premier comptage de bactéries est effectué sur les "Témoins 0". Les autres flacons ("Témoins 24" + différents essais) sont introduits dans l'étuve à 30°C et après 24 heures, on détermine le nombre de bactéries présentes dans le milieu.

25 Le comptage des bactéries est effectué par la méthode de l'exemple 2, paragraphe 2.

2/ Résultats

Les tests bactériologiques ont été effectués sur les échantillons de tissus en coton (uniquement les tissus après fixation) et de non-tissés en polyester imprégnés avec les solutions copolymère 14, 16, 19, 25, 26 et 27.
30

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3 suivant.

TABLEAU 4

TEXTILE	SOLUTION COPOLYMERE N°	NOR (mol/l)	TAUX D'EMPORT (%)	TEMPS (Heure)	TEMOIN	IMPREGNE
Tissu coton	14	0,1	11,0	0	$2,5 \times 10^4$	ND
				24	$2,5 \times 10^7$	3×10^1
	19	0,17	9,7	0	$4,5 \times 10^3$	ND
				24	$> 1 \times 10^8$	$2,5 \times 10^1$
	16	0,20	7,6	0	$4,5 \times 10^3$	ND
				24	$> 1 \times 10^8$	$4,5 \times 10^1$
25	-	10,4	0	$0,7 \times 10^4$	ND	
			24	$> 1 \times 10^9$	$2,5 \times 10^1$	
26	-	12,2	0	$0,7 \times 10^4$	ND	
			24	$> 1 \times 10^9$	$2,5 \times 10^1$	
27	-	10,8	0	$0,7 \times 10^4$	ND	
			24	$> 1 \times 10^9$	$2,5 \times 10^1$	
Non-Tissé	14	0,1	17,5	0	$2,5 \times 10^4$	ND
				24	$4,5 \times 10^6$	$1,5 \times 10^2$
	19	0,17	15	0	$2,5 \times 10^3$	ND
				24	$4,5 \times 10^5$	$2,5 \times 10^1$
	16	0,20	55,6	0	$2,5 \times 10^3$	ND
				24	$4,5 \times 10^5$	$4,5 \times 10^1$
25	-	1,3	0	$1,5 \times 10^2$	ND	
			24	$9,5 \times 10^7$	$2,5 \times 10^1$	
26	-	19,5	0	$1,5 \times 10^2$	ND	
			24	$9,5 \times 10^7$	$1,1 \times 10^1$	
27	-	14,2	0	$1,5 \times 10^2$	ND	
			24	$9,5 \times 10^7$	$2,5 \times 10^1$	

ND = Non Déterminé

5

Les résultats obtenus sont excellents.

La quantité d'acide acrylique dans la solution n'a pas apparemment d'influence sur les résultats.

10 Le pouvoir antimicrobien des supports non-tissés en polyester est généralement un peu plus faible que celui des supports tissés en coton.

REVENDICATIONS

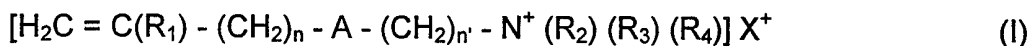
1. Copolymère d'acrylamide ou de dérivé d'acrylamide et de sels de trialkylammonium susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire en présence d'un amorceur

- d'au moins d'un premier monomère choisi parmi l'acrylamide et ses dérivés de formule



dans laquelle n'' est un nombre entier pouvant varier de 1 à 5,

- et d'un second monomère choisi parmi les sels de trialkylammonium répondant à la formule (I) suivante



dans laquelle,

R_1 représente H ou un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,

R_2 , R_3 et R_4 identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,

n et n' représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un entier non nul au plus égal à 15,

A représente une fonction bivalente carboxyle ou amide, et

X^- représente un contre-ion.

2. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que n varie de 7 à 9, n' varie de 2 à 4 et X^- représente Cl^- , F^- ou un ion alkylsulfate.

3. Copolymère selon la revendication 2, caractérisé en ce que R_1 représente H ; R_2 , R_3 et R_4 sont identiques et représentent chacun le groupe méthyle ; n est égal à 8 et n' est égal à 3 ; A représente la fonction amide ; et X^- représente l'ion méthylsulfate.

4. Copolymère selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le premier monomère est l'acrylamide.

5. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire au moins dudit premier

monomère, dudit second monomère et en outre d'un troisième monomère choisi parmi l'acide acrylique et les esters vinyliques.

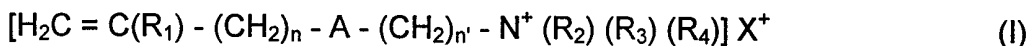
6. Procédé d'obtention d'un copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à mettre en réaction

- au moins un premier monomère choisi parmi l'acrylamide et ses dérivés de formule :



dans laquelle n'' est un nombre entier pouvant varier de 1 à 5,

- et un second monomère choisi parmi les sels de trialkylammonium répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle,

R_1 représente H ou un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,

R_2 , R_3 et R_4 identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,

n et n' représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un entier non nul au plus égal à 15,

A représente une fonction bivalente carboxyle ou amide, et

X^- représente un contre-ion.

dans un solvant à la température du reflux, en présence d'un amorceur.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le premier monomère est l'acrylamide et le second monomère répond à la formule (I) dans laquelle n varie de 7 à 9, n' varie de 2 à 4 et X^- représente Cl^- , F^- ou un ion alkylsulfate.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que le second monomère répond à la formule (I) dans laquelle R_1 représente H ; R_2 , R_3 et R_4 sont identiques et représentent chacun le groupe méthyle ; n est égal à 8 et n' est égal à 3 ; A représente la fonction amide ; et X^- représente l'ion méthylsulfate.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la concentration molaire du second monomère est au moins égale à 20 % par rapport à la concentration molaire des premier et second monomères.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la concentration molaire du second monomère est au moins égale à 25 % et au plus égale à 40 % par rapport à la concentration molaire finale des premier et second monomères.

5 **11.** Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on met en outre en réaction un troisième monomère choisi parmi l'acide acrylique et les esters vinyliques.

10 **12.** Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant est un mélange eau/méthanol, en un rapport molaire variant de 25/75 à 50/50.

13. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi l'hydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) et le persulfate de potassium.

15

14. Procédé selon la revendication 6 ou 11, caractérisé en ce que la mise en réaction des premier, second et éventuellement d'un troisième monomère est effectuée sous flux d'azote.

20 **15.** Textile enduit par un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

16. Textile selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les tissus en coton et les non-tissés en polyester.

25

17. Utilisation d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour obtenir un support textile biocide par contact.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/56 C08F220/34 C08F220/60 C08F226/02 A01N33/12

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 C08F

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 695 800 A (INSTITUT TEXTILE DE FRANCE) 25 March 1994 (1994-03-25) cited in the application -----	
A	US 4 429 096 A (F. SCHAEFER) 31 January 1984 (1984-01-31) -----	
A	US 4 058 491 A (R. STECKLER) 15 November 1977 (1977-11-15) -----	
A	US 5 614 602 A (E. CONNORS) 25 March 1997 (1997-03-25) -----	

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

14 October 1999

Date of mailing of the international search report

22/10/1999

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

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01802

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2695800	A	25-03-1994	AT 168241	T 15-08-1998
			AU 672996	B 24-10-1996
			AU 4758193	A 31-03-1994
			CA 2106736	A 24-03-1994
			CZ 9301975	A 13-07-1994
			DE 69319686	D 20-08-1998
			DE 69319686	T 11-03-1999
			EP 0591024	A 06-04-1994
			JP 7097409	A 11-04-1995
			<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
US 4429096	A	31-01-1984	EP 0127771	A 12-12-1984
			JP 59227854	A 21-12-1984
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
US 4058491	A	15-11-1977	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
US 5614602	A	25-03-1997	AU 3209997	A 02-02-1998
			CA 2249367	A 15-01-1998
			EP 0910594	A 28-04-1999
			NO 986192	A 11-01-1999
			NZ 331660	A 28-05-1999
			WO 9801491	A 15-01-1998
			US 5707533	A 13-01-1998
			US 5696194	A 09-12-1997
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demr Internationale No

PCT/FR 99/01802

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F220/56 C08F220/34 C08F220/60 C08F226/02 A01N33/12

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 C08F

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 695 800 A (INSTITUT TEXTILE DE FRANCE) 25 mars 1994 (1994-03-25) cité dans la demande ----	
A	US 4 429 096 A (F. SCHAEFER) 31 janvier 1984 (1984-01-31) ----	
A	US 4 058 491 A (R. STECKLER) 15 novembre 1977 (1977-11-15) ----	
A	US 5 614 602 A (E. CONNORS) 25 mars 1997 (1997-03-25) -----	

 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

14 octobre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/10/1999

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

Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demr Internationale No

PCT/FR 99/01802

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2695800	A	25-03-1994	AT 168241 T	15-08-1998
			AU 672996 B	24-10-1996
			AU 4758193 A	31-03-1994
			CA 2106736 A	24-03-1994
			CZ 9301975 A	13-07-1994
			DE 69319686 D	20-08-1998
			DE 69319686 T	11-03-1999
			EP 0591024 A	06-04-1994
			JP 7097409 A	11-04-1995

US 4429096	A	31-01-1984	EP 0127771 A	12-12-1984
			JP 59227854 A	21-12-1984

US 4058491	A	15-11-1977	AUCUN	

US 5614602	A	25-03-1997	AU 3209997 A	02-02-1998
			CA 2249367 A	15-01-1998
			EP 0910594 A	28-04-1999
			NO 986192 A	11-01-1999
			NZ 331660 A	28-05-1999
			WO 9801491 A	15-01-1998
			US 5707533 A	13-01-1998
			US 5696194 A	09-12-1997
