

⑨



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

**0 279 134  
A1**

⑫

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: 87402917.6

⑮ Int. Cl.4: **C11D 3/37**

⑱ Date de dépôt: 18.12.87

Le titre de l'invention a été modifié (Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB, A-III, 7.3)

⑳ Priorité: 24.12.86 FR 8618471  
20.05.87 FR 8707279

㉑ Date de publication de la demande:  
24.08.88 Bulletin 88/34

㉒ Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

㉓ Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE**  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

㉔ Inventeur: **Berrod, Gérard**  
75, rue du 1er Mars  
F-69110 Villeurbanne(FR)  
Inventeur: **Charmot, Dominique**  
18/20, rue Mathis  
F-75019 Paris(FR)

Inventeur: **Gresser, Robert**  
12, avenue de Verdun  
F-38800 Le Pont de Claix(FR)  
Inventeur: **Guerin, Gilles**  
6, rue de Chavril  
F-69110 Sainte Foy Les Lyon(FR)

㉕ Mandataire: **Le Pennec, Magali et al**  
**RHONE-POULENC INTERSERVICES Service**  
Brevets Chimie 25, Quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

㉖ **Latex antiredéposant pour le lavage d'articles textiles.**

㉗ Latex antisalissures et antiredéposants utilisables dans le lavage aqueux des matières textiles, constitués soit de copolymères acétates de vinyle acides carboxyliques insaturés éventuellement greffés par des polyesters sulfoniques soit de copolymères (méth)acrylique greffés par des polyesters sulfoniques.

**EP 0 279 134 A1**

**LATEX ANTISALISSURES ET ANTIREDEPOSANTS POUR LE LAVAGE AQUEUX D'ARTICLES TEXTILES**

La présente invention concerne de nouveaux latex utilisés comme agents antisalissures et anti-redéposants pour le lavage aqueux d'articles textiles.

On sait que les compositions lessiviellles actuellement commercialisées pour le lavage d'articles textiles synthétiques ou naturels, sont des mélanges complexes de différents produits ayant tous des fonctions bien déterminées, tels que par exemple les agents complexants des métaux, les tensioactifs, les agents anticorrosion, les détergents, les agents antiredéposants, les agents de blanchiment ou les agents antisalissures.

On entend par agents antisalissures des agents qui ont essentiellement pour rôle de réduire l'affinité des fibres textiles pour les salissures, en particulier pour des salissures grasses, et de faciliter ainsi leur enlèvement.

On entend par agents antiredéposants des agents qui ont essentiellement pour rôle d'éviter le dépôt des salissures sur les fibres textiles, en particulier pour éviter le redépôt des salissures enlevées au cours du lavage.

L'objet principal de l'invention consiste en de nouveaux agents ayant des propriétés antiredéposition et d'enlèvement de la salissure qui soient particulièrement efficaces et d'un coût relativement faible.

Un autre objet de l'invention concerne les compositions de lavage mettant en oeuvre ces nouveaux agents antisalissures.

On donne dans ce texte et pour tout le reste de la description au terme de latex le sens habituel, c'est à dire, les dispersions aqueuses de polymères formant des systèmes hétérogènes comprenant une phase continue liquide, l'eau et une phase discontinue solide.

Les latex alcali-solubles de l'invention objet de la demande de brevet sont des latex à l'état de dispersion à un certain pH notamment acide ou neutre et qui, lors de l'augmentation du pH, voient les particules polymérisées précitées se déliter, ce qui conduit ainsi à des solutions aqueuses de polymères. En d'autres termes, les latex qui conviennent dans le cadre de l'invention sont ceux qui lors de l'augmentation du pH sont susceptibles de subir une variation de leur configuration en fonction du pH du bain lessiviel.

Les latex alcali-solubles utilisés sont généralement des produits bien connus. Leur préparation, leurs caractéristiques physiques et chimiques sont considérées ici comme faisant partie de l'art antérieur.

L'objet de la présente invention a été de sélectionner, dans la gamme des latex décrits, un domaine de compositions de latex d'une part synthétisables à faible prix et présentant d'autre part des propriétés antisalissures et antiredéposantes améliorées par rapport aux latex décrits dans l'art antérieur.

Les latex, objets de la présente demande, sont tous des latex vinyliques soit composés de copolymères acétate de vinyle-acides carboxyliques insaturés éventuellement greffés par des polyesters sulfoniques soit de copolymères (méth)acryliques-acide carboxyliques greffés par des polyesters sulfoniques.

Comme premier type de latex alcali-solubles convenant bien dans le cadre de la présente invention, on peut citer les latex à base d'esters vinyliques. Plus particulièrement, on peut utiliser les latex à base d'esters vinyliques, d'acides mono ou dicarboxyliques éthyléniquement insaturés et éventuellement, soit d'esters (méth)acryliques, soit de monomères hydrosolubles tels qu'acrylamide ou vinylsulfonate. A titre d'acide, on mentionnera notamment les acides maléique, crotonique, (méth)acrylique ou itaconique. Généralement, le taux d'acide est d'au moins 3 % et de préférence compris entre 3 et 8 %. Comme ester vinylique, on citera particulièrement l'acétate de vinyle.

Le premier type de latex alcali-solubles, objet de la présente invention est aussi constitué par les latex à base d'esters vinyliques, précédemment décrits, polymérisés en présence de polyester sulfonate.

La deuxième type de latex alcalisolubles, objet de la présente invention, est constitué d'esters (méth)acryliques et d'acides carboxyliques greffés par des polyester sulfonates.

Dans ce cas, on peut utiliser les latex à base d'esters (méth)acryliques, d'acides mono ou dicarboxyliques éthyléniquement insaturés et éventuellement d'autres monomères tels que le styrène ou le butadiène.

A titre d'esters (méth)acryliques, on citera notamment les alkyl (méth)acrylates, dont la chaîne alkyle contient de préférence 1 à 4 atomes de carbones tels que le (méth)-acrylate de méthyle ou d'éthyle.

A titre d'acides, on peut mentionner particulièrement les acides (méth)acryliques, itaconiques ou maléiques.

En principe, le taux d'acide (pourcentage pondéral de monomère dans le produit) est d'au moins 10 % et généralement, il est compris entre 10 % et 20 %.

Le taux de polyestersulfonate par rapport aux monomères est de préférence inférieur à 10%. Les polyesters sulfonés utilisés encore plus préférentiellement dans le cadre de la présente invention sont ceux

contenant environ 60 % de groupe phtalyl ou succinyl pour environ 40 % de groupement éthylène oxyde. L'acide phtalique est réparti entre ses isomères approximativement de la façon suivante : 80 % d'acide téréphtalique pour 20 % d'acide isophtalique. On ajoute à ce mélange d'acide une quantité molaire d'acide sulfoisophtalique correspondant à environ 15 % du mélange d'acide précédemment indiqué.

5 Les latex objets de la présente invention sont choisis de préférence parmi ceux du premier groupe de latex alcali-soluble qui ont une composition qui correspond à la répartition suivante :

- 84 à 96 % d'acétate de vinyle,
- 3 à 6 % d'acide acrylique ou crotonique ou de l'un des ses dérivés et
- 1 à 10 % de polyester sulfoné.

10 On préfère utiliser les latex dont la composition est comprise dans les limites suivantes :

- acétate de vinyle 87 - 94 %
- acide crotonique ou acrylique 4 - 5 %
- polyester sulfoné 2 - 8 %

et tout particulièrement les latex dont l'acide est l'acide acrylique.

15 Font également partie de l'invention, les produits précédents ayant subi une hydrolyse partielle ou totale des groupements acétate de vinyle, c'est à dire une transformation de l'acétate de vinyle en alcool vinylique.

Les compositions détergentes contenant ledit latex font aussi partie de l'invention, elles contiennent de préférence au moins 0,1 % de latex tel que décrit précédemment et encore plus préférentiellement 0,4 %.

20 Les compositions détergentes peuvent contenir en outre à titre d'auxiliaires de lavage, des pyrophosphates, des métaphosphates, des tripolyphosphates de métaux alcalins, des zéolites, des tensioactifs, un système de blanchiment, des enzymes, des azurants optiques, des parfums, des silicates etc.....

Le latex peut aussi être incorporé à une composition de rinçage ce qui permet bien sûr ainsi d'ajouter le latex au bain lors du rinçage.

25 Bien entendu, tout ce qui a été dit plus haut dans la description au sujet de la nature et des caractéristiques du latex alcali-soluble s'applique ici au sujet des compositions, les latex entrant dans leurs constitutions étant tout à fait identiques à ceux décrits pour le procédé.

Des exemples vont maintenant être donnés.

30 Les tests utilisés au cours des exemples qui suivent ont pour but d'évaluer les propriétés antisalissures et antiredéposantes d'un additif donné.

La redéposition des salissures est un phénomène cumulatif qui se manifeste par un grisaillement du linge au bout d'un nombre important de cycles de lavage.

### 35 EXEMPLES 1 à 4

Pour mesurer les propriétés antiredéposantes, la méthode utilisée consiste à laver plusieurs fois des échantillons de tissus en présence de l'additif à tester, et d'un tissu sali. Les conditions expérimentales sont les suivants :

40

#### CONDITIONS OPERATOIRES :

Cinq cycles de lavage cumulés sont effectués selon les conditions suivants :

- 45
- Température de lavage : 60 °C
  - Durée du lavage : 20 mn (7 mn de montée en température et 13 mn à 60°C. La vitesse d'agitation est de 100 coups/mn
  - Dilution : ajout de 250 ml d'eau dure froide suivie de 5 mn d'agitation
  - 3 rinçages de 5 mn en présence de 500 ml d'eau dure froide

50

  - Dureté de l'eau (33°français : 330 mg CaCO<sub>3</sub>/l)
  - Séchage des tissus par deux passages successifs sur glaceuse photo
  - Mesure de réflectance : photomètre GARDNER filtre Y, 4 épaisseurs de tissus.

55 TISSUS : Coton 405 )  
 Polyester coton (PE/C) 7406 ) Origine TESTFABRIC  
 Polyester "Dacron 54" (PE) )

SALISSURE : - KREFELD WFK (Alderstrasse, 44, Lieferschein)

- EMPA (COTON Saint GALLEN EMPA, laboratoire d'essai des matériaux ; Unterstrasse 11, case postale, CH 9001, ST GALL).

5

APPAREILLAGE :

Tergotomètre (HOBOKEN, N, J, United state testing Co, Inc.)(2 pots par essai)

- chaque pot du tergotomètre contient :

- 10 . 4 éprouvettes de coton (10 × 12 cm)  
 . 4 éprouvettes de PE/C (10 × 12 cm)  
 . 4 éprouvettes de polyester (10 × 12 cm)  
 . 4 éprouvettes de coton sali KREFELD (10 × 12 cm) ou :  
 4 éprouvettes de coton sali KREFELD et  
 15 . 2 éprouvettes de coton sali EMPA (10 × 12 cm)  
 . 500 ml de solution lessivienne (la concentration lessivienne est de 6g/l.)  
 . Rapport de bain 1/25

20 EVALUATION DES PERFORMANCES :

La mesure de réflectance  $R_y$  est effectuée à l'aide d'un photomètre GARDNER filtre y sur 4 épaisseurs de tissus. Un additif est d'autant plus efficace que la réflectance du tissu lavé 5 fois en sa présence, selon le test décrit ci-dessus, est importante et se rapproche de celle du tissu propre ( $R_y = 83\%$ ). Les produits  
 25 testés sont particulièrement actifs sur fibres synthétiques, ainsi que sur mélange de fibres. Les mesures de réflectance présentées dans les tableaux sont relatives uniquement aux tissus polyester.

RESULTATS DES TESTS :

30

Nous avons étudié l'influence des paramètres suivants sur l'efficacité antiredéposante des produits :

- la nature et le taux de l'acide,
- le taux de polyester sulfoné,
- l'hydrolyse des fonctions acétate.

35

Dans les tableaux ci-dessous, les taux des constituants acétate de vinyle, acide crotonique ou acrylique et polyester sulfoné sont exprimés en pourcentage pondéral. Les performances des meilleurs additifs sont comparées à celles de l'additif commercial F4M (éther de cellulose DOW CHEMICAL).

La composition pondérale de la formule lessivienne utilisée est la suivante :

	Alkybenzène sulfonate de sodium	7 %
40	Stéarate de sodium	3 %
	Cémulsol® DB 6/18	2,5 %
	Cémulsol® LA 90	2,5 %
	Tripolyphosphate de sodium	28,75%
	Pyrophosphate de sodium	2 %
45	Orthophosphate de sodium	0,5 %
	Diisilicate de sodium	9,35%
	Sulfate de sodium	17,5 %
	Tinopal® SOP	0,2 %
	Tinopal® DMS X	0,2 %
50	Esperase enzyme Novo	0,3 %
	Perborate de sodium	25 %
	Magilex® 120	1 %
	E.D.T.A. de sodium	0,2 %

55

EXEMPLE 1 Performance de différents latex du premier type :

On ajoute en post-addition les produits cités dans le tableau I, la concentration en lessive est de 6 g/l, contenant 0,42 % d'additif. Chaque échantillon de tissu est lavé 5 fois en présence de la salissure.

TABLEAU 1

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Produit	COMPOSITION				PERFORMANCE
	% acétate de vinyle	% acide crotonique	% acide acrylique	Polyesters sulfonates	Réflectance Ry (polyester)
Blanc					58
F4M					77,5
1	95,50	3,50	-	1	76
2	93,10	4,90	-	2	78
3	91,35	4,80	-	3,85	78,5
4	88	4,60	-	7,40	78
5	92,30	-	3,85	3,85	78
6	91,35	-	4,80	3,85	78
7	88		4,60	7,40	77

L'essai référencé blanc correspond aux cinq lavages de tissus en présence de salissures et en absence

d'additif.

**EXEMPLE 2** : Etude en fonction de la concentration dans la lessive :

5

Conformément à l'exemple 1, on réalise différents tests en modifiant la concentration en additif dans le bain lessiviel.

- ajout en post addition à différentes concentrations.
- 10 - concentration en lessive 6g/l.
- salissure KREFELD

15

TABLEAU II

20

25

30

35

40

PRODUIT	conc.dans le bain conc. dans la formule	PERFORMANCES Ry (polyester)		
		5 ppm (0,08%)	10 ppm (0,17%)	25 ppm (0,42%)
	5	72	77	78
	7	73	76,5	77
	F4M	75	76	77
	Blanc	58		

**EXEMPLE 3** : Influence de la salissure :

- ajout du latex en post addition à concentration constante dans le bain = 25 ppm.
- 45 - concentration en lessive 6g/l
- salissures KREFELD + EMPA

50

55

TABLEAU III

5

10

15

20

25

PRODUIT	Ry polyester
-	65
F4M	45
5	77
7	78

Avec le mélange de salissures, l'éther de cellulose amplifie la redéposition alors que les additifs revendiqués restent efficaces.

30

EXEMPLE 4 : Introduction de l'additif 5 dans une bouillie pour atomisation ("slurry").

35

Dans un "slurry", le pH alcalin, la force ionique et la température élevée tendent à dégrader les produits fragiles, par conséquent, la lessive obtenue à partir d'un slurry contenant l'additif a été testée.

Les ingrédients habituels d'une lessive tels que le TPP, les tensio actifs ioniques, le silicate de sodium, le sulfate de sodium et l'eau sont mélangés pour former une bouillie qui constitue "le slurry". Ce mélange très alcalin est ensuite séché par atomisation pour obtenir une poudre. Les tensio actifs non ioniques, les agents de blanchiment, les enzymes et les parfums sont ensuite rajoutés.

40

Deux slurries ont été préparés ; l'additif 5 est rajouté à l'un des slurries. Pour simuler l'hydratation du TPP et l'atomisation ces mélanges sont maintenus 1h30 à 90°C sous agitation. Dans ces conditions de pH et de température, l'additif 5 est totalement hydrolysé ; les groupements acétate de vinyle sont transformés en alcool vinylique. Trois formules ayant même composition globale que précédemment, voir formule page 7, ont été préparées à partir des slurries et testées dans les conditions expérimentales identiques à celles décrites à l'exemple 1.

45

Les caractéristiques des formules préparées sont les suivantes :

formule X : préparée à partir du slurry témoin sans additif.

formule Y : préparée à partir du slurry témoin sans additif, l'additif n° 5 est introduit en post addition à raison de 0,42 % de la formule.

50

formule Z : préparée à partir du slurry contenant d'additif n° 5, le pourcentage pondéral en additif n° 5 dans le formule est de 0,42 %.

Les valeurs des réflectances Ry du tissu dacron obtenues avec ces formules sont reportées sur le tableau IV suivant :

55

TABLEAU IV

5 Propriétés antiredéposantes de l'additif n° 5 introduit dans un slurry :

FORMULE LESSIVIELLE	Ry
X : sans additif	54
Y : additif ajouté en post addition (0,42 %)	78
Z : additif ajouté dans dans le slurry (0,42%)	80,5

20 Les résultats obtenus avec l'additif 5 introduit dans un slurry sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lorsque cet additif est introduit dans le bain lessiviel. Le produit conserve ses propriétés antiredéposantes lorsqu'il est introduit dans un slurry.

Cet exemple illustre qu'après hydrolyse, les polymères de l'invention conservent leur activité.

25 EXEMPLES 5 à 6

30 Pour mesurer les propriétés anti-salissures, la méthode utilisée consiste à laver des échantillons de tissus en présence de l'additif à tester, à déposer des tâches sur ces tissus et à les relaver. Les résultats obtenus traduisent l'affinité des textiles ainsi conditionnés pour une salissure. Les conditions expérimentales sont les suivantes.

35 TISSUS : Coton 405 |  
Polyester coton (PE/C) 7404 | Origine TESTFABRIC  
Polyester "Dacron 54" (PE) |

40 APPAREILLAGE : Linitest HANAU (2 pots par essai) Chaque pot de linitest contient :

- 45 . 10 billes inox de 12 mm de diamètre,  
 . 4 rectangles de coton (10 x 12 cm), |  
 . 4 rectangles de PE/C (10 x 12 cm), | soit / 20 g de  
 50 . 4 rectangles de polyester (10 x 12 cm) | tissu  
 . 300 ml de solution lessivielle.  
 . Rapport de bain : 1/15.

55

CONDITIONS OPERATOIRES : . Température de lavage : 60°C,

. Durée du lavage : 40 mn (25 mn de montée en température et 15 mn à 60°C,

. Dilution : ajout de 150 ml d'eau dure froide suivie de 5 mn d'agitation,

. 3 rinçages de 5 mn en présence de 400 ml d'eau dure froide,

5 . Dureté de l'eau (33° TH),

. Séchage des tissus par deux passages successifs sur glaceuse photo,

. Mesure de réflectance : photomètre GARDNER filtre Y, 4 épaisseurs de tissus.

10 SALISSURE : Huile de vidange de voiture.

DEROULEMENT DES OPERATIONS : . Conditionnement : on effectue un cycle de lavage en présence de l'additif à tester. L'additif peut être introduit soit dans le bain lessiviel, soit au cours du rinçage.

15 . Tachage : à l'aide d'une burette, on dépose 4 gouttes d'huile de vidange au centre de l'échantillon de tissu disposé sur un "verre de montre". Les tissus sont ensuite mis à l'étuve à 60°C pendant une heure. On salit ainsi la moitié des échantillons.

. Mesure de la réflectance des tissus tachés (GARDNER, filtre Y).

20 . Lavage : on opère de la même façon que pour le conditionnement, mais en absence d'additif. Chaque pot de linitest contient ainsi deux échantillons tachés et deux échantillons non tachés de chaque qualité de tissu.

. Mesure de la réflectance après lavage (GARDNER, filtre Y). La réflectance des tissus tachés indique l'effet antisalissure.

25

EXPRESSION DES RESULTATS :

Les résultats concernant l'enlèvement des salissures sont exprimés sous la forme de la valeur de la "rémission" R :

30

$$R\% : \frac{R_1 - R_s}{R_0 - R_s} \times 100$$

35

$R_s$ : réflectance du tissu sali, avant lavage,

40  $R_0$ : réflectance du tissu non sali, avant lavage,

$R_1$ : réflectance du tissu sali, après lavage.

Plus la rémission R est élevée, plus est grande l'efficacité de l'additif comme agent anti-salissure.

45

50

55

EXEMPLE 5 :

Cet exemple illustre l'utilisation de différents latex dont les caractéristiques sont données dans les tableaux V et VI.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

TABLEAU V (latex type I)

Produit	COMPOSITION (%)		
	% acétate de vinyle	% acide crotonique	% autres produits
Blanc	-	-	-
F4M	-	-	-
L 8	84,5	5,5	Acrylate de butyle: 10
L 9	89,5	10,5	-
L 10	91,8	2,2	Acide itaconique 6
L 11	91	5	Acrylamide 4
L 12	91	5	Vinylsulfonate 4
L 13	91	5	Acide acrylique 4
L 14	91	5	Acide maléique 4
L 15	83,5	6,5	Acrylate de butyle: 10
L 16	95	5	-

TABLEAU VI (latex type 2)

5

Référence	Nature des monomères	Pourcentage pondéral de monomère dans le produit
L 17	Acrylate de butyle	34,5
	Méthacrylate de méthyle	32,5
	Acrylate d'éthyle	16,5
	Acide méthacrylique polymérisé en présence de 4 % de Polyester sulfoné	16,5
L 18	Acrylate de butyle	34,5
	Méthacrylate de méthyle	32,5
	Acrylate d'éthyle	16,5
	Acide méthacrylique polymérisé en présence de 8 % de Polyester sulfoné	16,5

35

Au cours des essais, les produits sont ajoutés au milieu à un pH tel qu'ils restent sous forme de suspension (ajout au troisième rinçage), la solubilisation du latex ne s'effectuant qu'au lavage suivant (où le pH augmente).

La composition de la formule utilisée est la suivante :

TPP	21,5 %
Pyrophosphate neutre	2 %
Phosphate trisodique neutre anhydre	0,5 %
Silicate 3Na	8,6 %
Stéarate de 3Na	3,0 %
TINOPAL DMSX®	0,2 %
TINOPAL SOP®	0,2 %
ESPERASE NOVO®	0,3 %
Perborate (Air liquide)	25,0 %
EDTA	0,2 %
LABS neutre	7,0 %
CEMULSOL 6/18®	2,5 %
CEMULSOL LA 90®	2,5 %
Sulfate de Na	24 %

50

Au cours de chaque groupe d'essais les produits testés (un à trois) sont comparés à un essai en absence d'additif. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

55

	Concent. en lessive	Additif et concentration dans le bain	Rémission R %		Observations
			PE/C	PE	
		sans	46,5	10,9	
10	7,5 g/l	latex L <sub>8</sub> 100 ppm	47,0	13,5	ajouté au 3ème rinçage
		sans	42,9	14,8	
15	7,5 g/l	latex L <sub>12</sub> 100 ppm	56,8	18,7	ajouté au 3ème rinçage
		latex L <sub>13</sub> 100 ppm	60,1	23,7	"
		latex L <sub>14</sub> 100 ppm	60,6	25,8	"
20		sans	47,1	12,1	
	7,5 g/l	latex L <sub>9</sub> 100 ppm	56,6	20,5	ajouté au 3ème rinçage
25		latex L <sub>10</sub> 100 ppm	61,3	24,2	"
		latex L <sub>11</sub> 100 ppm	56,6	21,0	"
		sans	35,3	7	
30	7,5 g/l	latex L <sub>8</sub> 100 ppm	48,5	26,6	ajouté au 3ème rinçage

35 Ces résultats confirme l'effet anti-salissure des différents latex alcali-solubles testés.

#### EXEMPLE 6 :

40 Cet exemple illustre l'utilisation de quelques latex alcali-solubles à des concentrations variables. Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour l'exemple 5. Les résultats obtenus ont été portés sur le tableau suivant.

45

50

55

	Concent. en lessive	Additif et concentration dans le bain	Rémission R %		Observations
			PE/C	PE	
		sans	34,8	14,8	
5	7,5 g/l	latex L <sub>14</sub> 20 ppm	46,5	16,6	ajouté au 3ème rinçage
		sans	35,9	13,1	
10	7,5 g/l	latex L <sub>14</sub> 40 ppm	40,3	17,8	ajouté au 3ème rinçage
		sans	27,8		
15	7,5 g/l	latex L <sub>4</sub> 60 ppm	39,0		ajouté au 3ème rinçage
		sans	34,0	13,8	
20	7,5 g/l	latex L <sub>4</sub> 80 ppm	45,5	18,1	ajouté au 3ème rinçage
		sans	35,6	17,9	
25	7,5 g/l	latex L <sub>13</sub> 40 ppm	43,6	23,6	ajouté au 3ème rinçage
30					

Ces résultats confirment l'effet anti-salissure des latex alcali-solubles pour plusieurs concentrations en  
35 additif.

#### EXEMPLE 7 :

40 Le test utilisé au cours des exemples qui suivent a pour but d'évaluer les propriétés anti-redéposantes  
d'un additif donné.

La méthode utilisée consiste à laver des échantillons de tissus en présence de l'additif à tester, et de  
salissures déposées sur des mèches de coton. Les résultats obtenus traduisent l'affinité des textiles ainsi  
conditionnés pour une salissure. Les conditions expérimentales sont les suivantes.

45

#### TISSUS :

50

Coton 405		
Polyester coton (PE/C) 7404		Origine TESTFABRIC
Polyester "Dacron 54" (PE)		

55

APPAREILLAGE : Linitest HANAU (2 pots par essai) (tergotomètre automatisé)

Chaque pot du Linitest contient :

- 5 . 10 billes inox de 12 mm de diamètre,
- . 4 rectangles de coton (10 x 12 cm), |
- . 4 rectangles de PE/C (10 x 12 cm), | soit / 20 g de
- 10 . 4 rectangles de polyester (10 x 12 cm) | tissu
- . 300 ml de solution lessivielle.
- 15 . Rapport de bain : 1/15.

CONDITIONS OPERATOIRES : . Température de lavage : 60°C,

- 15 . Durée du lavage : 40 mn (25 mn de montée en température et 15 mn à 60°C,
- 20 . Dilution : ajout de 150 ml d'eau dure froide suivi de 5 mn d'agitation,
- . 3 rinçages de 5 mn en présence de 400 mnl d'eau froide,
- . Dureté de l'eau : 33°TH,
- . Séchage des tissus par deux passages successifs sur glaceuse photo,
- . Mesure de réflectance : photomètre GARDNER filtre Y, 4 épaisseurs de tissus.

25

SALISSURE : "Spangler" (sébum + particules)

30 DEROULEMENT DES OPERATIONS :- Conditionnement : on effectue un cycle de lavage en présence de l'additif à tester et d'une salissure imprégnée sur des mèches de coton. L'additif peut être introduit soit dans le bain lessiviel, soit au cours du rinçage.

- Mesure de la réflectance des tissus tachés (GARDNER, filtre Y).
- Lavage : on opère de même façon que pour le conditionnement, mais en absence d'additif. Chaque pot de linitest contient ainsi deux échantillons tachés et deux échantillons non tachés de chaque qualité de tissu.
- 35 - Mesure de la réflectance après lavage (GARDNER filtre Y). La réflectance des tissus tachés indique l'effet antisalissure.

40 EXPRESSION DES RESULTATS :

Les résultats concernant l'anti-redéposition des salissures sont exprimés sous la forme de la valeur de la différence delta R de réflectance avant et après lavage et de l'efficacité E

45 Delta R :  $R_0 - R_2$  :

$$E\% : \frac{R_2 - R_1 \times 100}{R_0 - R_1}$$

- 55  $R_2$ : réflectance du tissu, sali après lavage,
- $R_0$ : réflectance du tissu, avant lavage,
- $R_1$ : réflectance du tissu blanc non lavé.

Plus la rémission delta R est faible, plus est grande l'efficacité de l'additif comme agent anti-redéposition.

Cet exemple a pour but de mettre en évidence l'effet anti-redéposant d'un latex alcali-soluble en présence d'une formule dont le builder ou l'adjuvant de lavage est constitué par du tripolyphosphate (TPP) et de la zéolite 4A.

5 La composition de la formule utilisée est la suivante :

	TPP	19,0 %
	Zéolite	17,0 %
	Sulfate de Na	9,5 %
	Pyrophosphate neutre	2,0 %
10	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> anhydre	0,5 %
	Silicate 3Na	8,6 %
	BLANOSE BWS	1,5 %
	TINOPAL DMSX®	0,2 %
	TINOPAL SOP®	0,2 %
15	ESPERASE NOVO®	0,3 %
	Perborate	25,0 %
	Stéarate de Na	3,0
	LABS	7,0
	CEMULSOL 6/18®	2,5 %
20	CEMULSOL LA 90®	2,5 %
	EDTA	0,2 %
	H <sub>2</sub> O	1,0 %

Cet exemple illustre l'utilisation de différents latex à une concentration de 100 ppm dans une formule lessivienne ayant une concentration de 6 g/l de bain.

25

30

35

40

45

50

55

	Additif	Polyester/Coton		Polyester	
		Delta R	E %	Delta R	E %
5	Sans	20	-	36	-
10	L <sub>9</sub>	11	36	21	38
		19	28	24	38
15	L <sub>10</sub>	13	41	24	36
20	L <sub>11</sub>	0	100	1	97
		0	100	4	90
25	L <sub>12</sub>	5	73	11	66
		9	65	16	59
30	L <sub>13</sub>	- 1	106	1	97
		0	100	1	97
35	L <sub>14</sub>	1	94	1	97
		12	54	20	49
40	L <sub>15</sub>	6	73	16	59
		1	74	4	87
45	L <sub>16</sub>	5	69	1	97
		- 1	106	0	100
50	L <sub>17</sub>	- 1	104	7	82
55	L <sub>18</sub>	- 1	104	3	91

## Revendications

- 1 - Latex antisalissures et antiredépôts utilisables dans le lavage aqueux des matières textiles, constitués de copolymères vinyliques caractérisés en ce qu'ils sont constitués soit de copolymères acétatés de vinyl-acides carboxyliques insaturés éventuellement greffés par des polyesters sulfoniques soit de copolymères (méth)acryliques greffés par des polyesters sulfoniques.
- 2 - Latex selon la revendication 1 constitués de copolymères acétatés de vinyle-acides carboxyliques caractérisés en ce que l'acide carboxylique est choisi parmi les acides maléiques, crotonique, (méth)acrylique ou itaconique.
- 3 - Latex selon la revendication 1 et la revendication 2 caractérisés en ce que le taux d'acide varie entre 3 et 8 %.
- 4 - Latex selon la revendication 1 et la revendication 3 caractérisés en ce que les latex constitués de copolymères acétatés de vinyle-acides carboxyliques sont greffés par au maximum 10 % de polyestersulfonate.
- 5 - Latex selon la revendication 1 caractérisés en ce que le polyestersulfonate contient 60 % d'acide phtalique ou succinique pour 40 % d'éthylène oxyde.
- 6 - Latex selon les revendications 1 à 5 caractérisés en ce qu'ils contiennent en poids  
-de 84 à 96 % d'acétate de vinyle,  
-de 3 à 6 % d'acide crotonique ou acrylique ou un de ses dérivés,  
-1 à 10 % de polyester sulfoné.
- 7 - Latex selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il contient :  
-de 87 à 94 % d'acétate de vinyle,  
-de 4 à 5 % d'acide crotonique ou acrylique,  
-2 à 8 % de polyester sulfoné.
- 8 - Latex selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'acide est l'acide acrylique.
- 9 - Latex selon les revendications 6 à 8, caractérisés en ce que l'on saponifie l'ensemble ou une partie seulement des fonctions acétate.
- 10 - Latex selon la revendication 1 constitués d'esters (méth)acryliques et d'acides carboxyliques choisis parmi les acides (méth)acrylique, itaconique et maléique.
- 11 - Latex selon la revendication 10 caractérisés en ce que les esters (méth)acryliques sont des esters dont la chaîne alkyle contient 1 à 4 atomes de carbone.
- 12 - Latex selon la revendication 10 caractérisés en ce que les esters (méth)acryliques sont choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle et le (méth)acrylate d'éthyl.
- 13 - Latex selon les revendications 10 à 12 caractérisés en ce qu'ils sont greffés par au maximum 10 % de polyestersulfonate.
- 14 - Latex selon la revendication 13 caractérisés en ce que le polyestersulfonate contient 60 % de groupes phtalyl ou succinyl pour 40 % de groupes éthylène oxyde.
- 15 - Compositions détergentes caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins 0,1 % en poids de latex selon les revendications 1 à 14.
- 16 - Compositions détergentes caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins 0,2 % et de préférence au moins 0,4 % de latex selon la revendication 6.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)	
X	EP-A-0 000 215 (PROCTER & GAMBLE) * Revendication 1; page 12, ligne 10 - page 13, ligne 30 *	1,2,10- 12,15, 16	C 11 D 3/37	
X	JAPANESE PATENTS GAZETTE, section D, semaine 30, 2 septembre 1975, no. 49961W/30, Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-32 858 (NIPPON SYNTH. CHEM.) 15-11-1974 * Résumé *	1,2,15, 16		
A	Idem	9		
X	EP-A-0 126 551 (UNILEVER) * Revendications 1,5,6; page 7, lignes 1-14 *	1,2		
X	EP-A-0 076 992 (BASF) * Revendications 1,3,5; page 9, ligne 23 - page 10, ligne 7 *	1,2		
X	US-A-3 284 364 (F. SIEGELE) * Revendications 1-6 *	1-3		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
A	FR-A-1 362 843 (JAP. ASSOCIATION FOR RADIATION RESEARCH ON POLYMERS) * Revendications 1-6 *	1,6		C 11 D 3/00
A	FR-A-2 236 926 (RHONE PROGIL) * En entier *	1,4		
A	US-A-3 563 905 (E. SCHMADEL) * Revendication 1; colonne 3, lignes 48-75; colonne 6, lignes 40-42 * -/-	1,4		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications				
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-02-1988	Examineur PFANNENSTEIN H. F.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire				



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 22, novembre 1983, page 41, résumé no. 176858u, Columbus, Ohio, US; & JP-A-58 63 722 (NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD) 15-04-1983 * Résumé * -----	1, 5, 9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-02-1988	Examineur PFANNENSTEIN H. F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P4402)