



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

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C11D 3/37, C08G 69/40, 69/48	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/53711 (43) Date de publication internationale: 14 septembre 2000 (14.09.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00537 (22) Date de dépôt international: 3 mars 2000 (03.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 60/123,418 9 mars 1999 (09.03.99) US (71) Déposant: RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs: FIRKINS, Simon; 7bis, rue Elie Rochette, F-69007 Lyon (FR). PERIER, Marie-Eve; Le Belvédère, 23, rue Hector Berlioz, F-69009 Lyon (FR). ROCHAT, Sandrine; 132, rue Dedieu, F-69100 Villeurbanne (FR). VOVELLE, Louis; 12, place Croix-Rousse, F-69004 Lyon (FR). GABRIEL, Gladys, Saliba; 40 Stonecastle Court, Alamo, CA 94507 (US). (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ZA, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, 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). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
(54) Title: SULPHONATED COPOLYMER AND METHOD FOR CLEANING SURFACES AND/OR PROVIDING SAME WITH STAIN RESISTANT PROPERTIES AND/OR FOR FACILITATING STAIN AND SOIL RELEASE (54) Titre: COPOLYMERES SULFONE ET PROCEDE POUR NETTOYER LES SURFACES ET/OU APPORTER A CELLES-CI DES PROPRIETES DE RESISTANCE AUX TACHES ET/OU FACILITER L'ENLEVEMENT DES TACHES ET DE LA SALISSURE (57) Abstract The invention concerns a water-soluble or water-dispersible copolymer comprising: at least one polyoxyalkylene unit (POA); at least one sulphonated polyamide unit (PAS); the proportion of SO₃M functions expressed in SO₃⁻ function mass, in said (PAS) unit(s) is such that it represents at least 0.1 % of said copolymer total mass; the mass ratio of set of (POA) units/ set of (PAS) units ranges from 95/5 to 30/70; the number of amino -NH₂ functions present in said copolymer is not more than 80 milliequivalents per kilogram of copolymer; the number of carboxy -COOH functions present in said copolymer is not less than 80 milliequivalents, preferably at least 100 milliequivalents per kilogram of copolymers. The invention also concerns the use of said copolymer as a detergent for hard or textile surfaces, in particular made of synthetic polymer, more particularly textile surfaces in polyamide, and/or as agent capable of providing said surfaces with stain-resistant properties and/or facilitating stain or soil release in said surfaces. (57) Abrégé Copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant: au moins une unité polyoxyalkylène (POA); et au moins une unité polyamide sulfonée (PAS); le taux de fonctions SO₃M, exprimé en masse de fonction SO₃⁻, dans ladite ou lesdites unités (PAS) est tel qu'il représente au moins 0,1 % de la masse totale dudit copolymère; le rapport masse de l'ensemble des unités (POA) / masse de l'ensemble des unités (PAS) est de 95/5 à 30/70; le nombre de fonctions amino -NH₂ présentes dans ledit copolymère est d'au plus 80 milliéquivalents par kilogramme de copolymère; le nombre de fonctions carboxy -COOH présents dans ledit copolymère est d'au moins 80 milliéquivalents, de préférence d'au moins 100 milliéquivalents par kilogramme de copolymères. Utilisation du copolymère comme agent détergent des surfaces dures ou textiles, notamment en polymère synthétique, tout particulièrement des surfaces textiles en polyamide, et/ou comme agent susceptible d'apporter auxdites surfaces des propriétés de résistance aux taches (stain resistance) et/ou permettant de faciliter l'enlèvement des taches et de la salissure (soil release) desdites surfaces.		

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 SULFONE ET PROCEDE POUR NETTOYER LES SURFACES ET/OU
APPORTER A CELLES-CI DES PROPRIETES DE RESISTANCE AUX TACHES
ET/OU FACILITER L'ENLEVEMENT DES TACHES ET DE LA SALISSURE**

5 La présente invention a pour objet un nouveau copolymère sulfoné comprenant des motifs polyéthers et polyamides, son procédé de préparation et son utilisation comme agent détergent des surfaces dures ou textiles, notamment en polymère synthétique, tout particulièrement des surfaces textiles en polyamide, et/ou comme agent susceptible d'apporter auxdites surfaces des propriétés de résistance aux taches (stain resistance) et/ou permettant de faciliter l'enlèvement des taches et de la salissure (soil release) desdites surfaces. Elle a également pour objet un procédé mettant en œuvre ledit copolymère sulfoné, pour nettoyer et/ou traiter lesdites surfaces afin d'apporter à celles-ci des propriétés de résistance aux taches (stain resistance) et/ou permettant de faciliter l'enlèvement des taches et de la salissure (soil release). Elle a en outre pour
10 objet des compositions détergentes comprenant ledit copolymère.

Il a été proposé dans la demande de brevet français FR-A-2 192 167, d'utiliser dans les compositions détergentes pour le lavage des étoffes en polyamide, des copolymères obtenus par condensation (a) d'un acide dicarboxylique aliphatique, (b) d'un composé hydroxypolyoxyalkylénique et (c) d'un composé choisi parmi les aminoacides ou lactames, les diamines ou leurs sels avec l'acide dicarboxylique (a), en combinaison avec un agent détergent choisi parmi les alkylphénols éthoxylés, les alcools primaires ou secondaires alkoxylés, les monoéthanolamides alkoxylés.

La demande de brevet WO92/02570 décrit des articles teints (fibres, tapis) en polyamide, résistants aux taches acides, ledit polyamide étant un polyhexaméthylène adipamide, un poly-ε-caprolactame ou un copolymère hexaméthylène diamine / acide adipique / -ε-caprolactame, contenant de 1 à 4 % en poids de groupes carboxyliques aromatiques sulfonés (par exemple 5-isophtalique acide) et présentant de 20 à 40 milliéquivalents terminaisons amine pour 10⁶ g, ledit polyamide étant teint à l'aide d'une teinture acide.

La demande de brevet français FR-A-2 722 804 décrit des copolyamides hydrosolubles et/ou hydrodispersables de masse moléculaire en nombre de 2000 à 30000, comprenant des motifs dicarbone aromatique et/ou aliphatique, des motifs sulfoaryldicarbone et des motifs polyoxyalkylène-diamine, seuls ou avec des motifs diamine aliphatique, et leur utilisation pour encoller ("size") les fils synthétiques en polyamide ou les fibres synthétiques en polyamide éventuellement mélangées avec des fibres naturelles, artificielles ou synthétiques autres.

Un premier objet de l'invention consiste en un copolymère (C) hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant

- au moins une unité polyoxyalkylène (POA)
- et au moins une unité polyamide sulfonée (PAS)

5 ledit copolymère (C) étant caractérisé en ce que

- ladite unité polyoxyalkylène (POA) comprend de 2 à 200, de préférence de 5 à 150 motifs oxyalkylène semblables ou différents, dont le reste alkylène linéaire ou ramifié contient de 2 à 12, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 2 ou 3 atomes de carbone

10 - ladite unité polyamide sulfonée (PAS) comprend,

(i) des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS) semblables ou différents de formule (mNS¹) et/ou (mNS²)

-C(O)-A-C(O)-N(R)-D-N(R)- (mNS¹) (dicarbonyle/diimino)

et/ou -C(O)-K-N(R)- (mNS²) ("lactame")

15 et/ou -C(O)-K-N(R)-C(O)-A-C(O)- (mNS³) ("lactame"/dicarbonyle)

et/ou -N(R)-D-N(R)-C(O)-K-N(R)- (mNS⁴) (diimino/"lactame")

formules dans lesquelles

. A représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique

. D représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique
20 éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène ou d'azote tertiaire

. K représente un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique

. les symboles R sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄

25 (ii) des motifs polyfonctionnels sulfonés (mS) semblables ou différents de formule

-V-Q(L-SO₃M)_n-W- où

. les symboles V et W, identiques ou différents, représentent un groupe

. carbonyle -C(O)-

. oxy -O-

30 . imino -NH-

. ou (R)imino -N(R)- où R représente un groupe alkyle en C₁-C₄

. le symbole Q représente un groupe hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique

. L est un lien valentiel ou un groupe alkylène, alcoxyalkylène, oxyalkylène, arylène, alkylarylène, alcoxyarylène

35 . M représente un atome d'hydrogène ou un cation alcalin

. n est supérieur ou égal à 1

(iii) et des groupes liants (glPAS) des motifs de ladite unité polyamide sulfonée (PAS)

-C(O)-O- et/ou -O-C(O)- et/ou -C(O)-N(R)- et/ou -N(R)-C(O)-
où R, semblable ou différent, représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en

5 C₁-C₄

* le taux de fonctions SO₃M, exprimé en masse de fonction SO₃⁻, dans ladite ou lesdites unités (PAS) est tel qu'il représente au moins 0,1%, de préférence au moins 0,2%, tout particulièrement au moins 0,4%, notamment de 0,4 à 15% de la masse totale de copolymère (C)

10 * le rapport masse de l'ensemble des unités (POA) / masse de l'ensemble des unités (PAS) est de 95/5 à 30/70, de préférence de 90/10 à 40/60, tout particulièrement de 85/15 à 50/50

* le nombre de fonctions amino -NH₂ présentes dans ledit copolymère (C) est d'au plus 80 milliéquivalents par kilogramme de copolymère (C)

15 * le nombre de fonctions carboxy -COOH présents dans ledit copolymère (C) est d'au moins d'au moins 80 milliéquivalents, de préférence d'au moins 100 milliéquivalents par kilogramme de copolymère (C).

Le copolymère (C) peut présenter une masse moléculaire en nombre inférieure ou égale à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 70 000, tout particulièrement de
20 5000 à 60 000, mesurée à 100°C par chromatographie d'exclusion de gel (SEC) en solution dans le diméthylacétamide (DMAC) additionné de 10⁻² mole de LiBr ; cette masse est mesurée en équivalent polystyrène.

Ledit copolymère (C) peut en outre comprendre des fonctions monovalentes autres que -COOH et -NH₂.

25 On peut citer à titre d'exemples des fonctions hydroxy, alcool, (R)amino, urée, imides, esters, alkyle, aryle, ammonium quaternaire.

Lesdits copolymères (C) peuvent être de type quelconque, linéaire, ramifié, réticulé ...

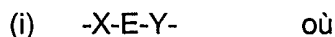
D'une manière préférentielle, ledit copolymère est un polymère linéaire séquencé ; le
30 rapport nombre de motifs (POA) / nombre de motifs (PAS) est de 1/2 à 2/1.

Les fonctions monovalentes -NH₂ éventuels et -COOH se trouvent généralement en extrémités des chaînes de copolymère (C).

Lesdits copolymères peuvent en outre comprendre dans leur(s) unités(s) polyamide(s) (PAS) des motifs polyfonctionnels autres comme :

35 * des motifs dicarboxyles non sulfonés (mD) de formule -C(O)-A-C(O)-, où A représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, semblables ou non au sous-motif dicarboxyle du motif (mNS¹) ou (mNS³), non liés à un sous-motif diimino-N(R)-D-N(R)- ou à un sous-motif "lactame" -C(O)-K-N(R)-

* des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mP) de formule



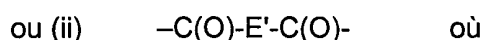
. les symboles X et Y, identiques ou différents, représentent un groupe

. oxy $-O-$

5 . imino $-NH-$

. ou (R)imino $-N(R)-$ où R représente un groupe alkyle en C₁-C₄

. le symbole E représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, polyvalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) d'oxygène ou d'azote tertiaire, ledit groupe polyvalent étant lié à au moins un groupe X et
10 à au moins un groupe Y,



. le symbole E' représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique substitué par au moins une fonction hydroxy ou carboxy

Parmi les motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS¹) (dicarbonyle/diimino), on
15 peut mentionner ceux dont

* le sous-motif dicarbonyle est un motif aliphatique ou cycloaliphatique dont le reste aliphatique ou cycloaliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone, comme les motifs adipoyle, glutaroyle, succinoyle, triméthyladipoyle, piméloyle, azeloyle, sebaçoyle, suberoyle, itaconoyle, maléoyle, fumaroyle, cyclopentanes dicarbonyle, cyclohexanes
20 dicarbonyle, oxy-2 méthylsuccinoyle, oxyméthylglutaroyle, oxyglutaroyle

* le sous motif dicarbonyle est un motif aromatique, comme les motifs téréphtaloyle, isophtaloyle, orthophtaloyle, naphtalènes dicarbonyle, anthracènes dicarbonyle, biphenyl dicarbonyle, oxyisophtaliques dicarbonyle, oxy-4 phtalique dicarbonyle

* le sous-motif diimino est un motif aliphatique dont le reste aliphatique est un groupe
25 alkylène linéaire, ramifié ou cyclique contenant de 2 à 50, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone et peut être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène ou azote tertiaire, comme les motifs éthylènediimino, tétraméthylènediimino, hexaméthylènediimino, méthylpentaméthylènediimino, 3-oxa-pentaméthylènediimino, 3,6-dioxa-octaméthylène-1,8-diimino

* le sous-motif diimino est un motif aromatique dans lequel le reste aromatique est un
30 radical phénylène ou un radical bivalent constitué d'une combinaison de plusieurs noyaux benzéniques éventuellement substitués, ortho-ou péri-condensés ou liés entre eux par des groupes inertes, tels que lien valentiel simple, radical alkylène, groupe oxy, groupe oxo, groupe sulfonyl, comme le motif paraphénylènediimino, le
35 diphénylméthanediimino dont les noyaux phényles sont éventuellement substitués par un radical alkyle en C₂-C₃.

Parmi les motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS²) ("lactame"), on peut mentionner les motifs aliphatiques ou aromatiques, dont le reste aliphatique ou

aromatique contient de 2 à 20 atomes de carbone, comme les motifs 6-iminocaproyle, 11-iminoundécanoyale, 12-iminododécanoyale, 3-imino-2-diméthylpropionyle, 4-(β -iminoéthyl)benzoyle.

5 Parmi les motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS³) ("lactame"/dicarbone), on peut mentionner ceux dont

* le sous-motif "lactame" est un motif aliphatique ou aromatique dont le reste aliphatique ou aromatique contient de 2 à 20 atomes de carbone, comme les motifs 6-iminocaproyle, 11-iminoundécanoyale, 12-iminododécanoyale, 3-imino-2-diméthylpropionyle, 4-(β -iminoéthyl)benzoyle

10 * le sous-motif dicarbone est un motif aliphatique ou cycloaliphatique dont le reste aliphatique ou cycloaliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone, comme les motifs adipoyale, glutaroyale, succinoyale, triméthyladipoyale, piméoyale, azeloyale, sebaçoyale, suberoyale, itaconoyale, maléoyale, fumaroyale, cyclopentanes dicarbone, cyclohexanes dicarbone, oxy-2 méthylsuccinoyale, oxyméthylglutaroyale, oxyglutaroyale

15 * le sous motif dicarbone est un motif aromatique, comme les motifs téréphtaloyale, isophtaloyale, orthophtaloyale, naphthalènes dicarbone, anthracènes dicarbone, biphtényl dicarbone, oxyisophtaliques dicarbone, oxy-4 phtalique dicarbone.

Parmi les motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS⁴) (diimino/"lactame"), on peut mentionner ceux dont

20 * le sous-motif diimino est un motif aliphatique dont le reste aliphatique est un groupe alkylène linéaire, ramifié ou cyclique contenant de 2 à 50, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone et peut être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène ou azote tertiaire, comme les motifs éthylènediimino, tétraméthylènediimino, hexaméthylènediimino, méthylpentaméthylènediimino, 3-oxa-pentaméthylènediimino, 3,6-dioxa-octaméthylène-1,8-diimino

25 * le sous-motif diimino est un motif aromatique dans lequel le reste aromatique est un radical phénylène ou un radical bivalent constitué d'une combinaison de plusieurs noyaux benzéniques éventuellement substitués, ortho-ou péri-condensés ou liés entre eux par des groupes inertes, tels que lien valentiel simple, radical alkylène, groupe oxy, groupe oxo, groupe sulfonyl, comme le motif paraphénylènediimino, le diphténylméthanediimino dont les noyaux phényles sont éventuellement substitués par un radical alkyle en C₂-C₃

30 * le sous-motif "lactame" est un motif aliphatique ou aromatique dont le reste aliphatique ou aromatique contient de 2 à 20 atomes de carbone, comme les motifs 6-iminocaproyle, 11-iminoundécanoyale, 12-iminododécanoyale, 3-imino-2-diméthylpropionyle, 4-(β -iminoéthyl)benzoyle.

Parmi les motifs polyfonctionnels sulfonés (mS), on peut mentionner

- * des motifs dicarbonyles, aliphatiques dans lesquels le reste aliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un radical aryle, phényle notamment, et présentant au moins un substituant sulfo lié à un atome de carbone, comme les motifs sulfosuccinoylo, 3-sulfoglutaroylo, 3-(4-sulfophényl)glutaroylo
- 5 * des motifs dicarbonyles, aromatiques dans lesquels le reste aromatique est un radical phénylène ou un radical bivalent constitué d'une combinaison de plusieurs noyaux benzéniques ortho-ou péri-condensés ou liés entre eux par des groupes inertes, tels que lien valentiel simple, radical alkylène, groupe oxy, groupe oxo, groupe sulfonyl, ledit reste aromatique présentant au moins un substituant sulfo lié à un atome de carbone, comme
- 10 les motifs sulfophtaloylo, sulfotéréphtaloylo, sulfoisophtaloylo, sulfo-orthophtaloylo, sulfonaphtalènedicarbonylo, disulfo- et trisulfo-naphtalènedicarbonylo, 5-(4-sulfophénoxy)-isophtaloylo, 5-(2-sulfophényl)-isophtaloylo, 5-(4-sulfophénoxy)-isophtaloylo, sulfo-diphényl-dicarbonylo, sulfo-diphénylsulfone-4,4'-dicarbonylo, sulfodiphénylméthane-4,4'-dicarbonylo
- 15 * des motifs à groupes oxy, aliphatiques dans lesquels le reste aliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone et présentant au moins un substituant sulfo lié directement à un atome de carbone, comme les motifs 2,3-dioxypropane sulfonique, 1,5-dioxypentane-3-sulfonique, ou indirectement comme les motifs 2,3-dioxypropane poly(oxyéthylène) sulfonique, 2,3-dioxypropane poly(oxyéthylène) phénol sulfonique,
- 20 * des motifs à groupes oxy et carbonylo, aliphatiques dans lesquels le reste aliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone, et présentant au moins un substituant sulfo lié à un atome de carbone, comme les motifs 3-oxysulfopropionoylo, 5-oxy-3-sulfopentanoylo
- * des motifs à groupes imino, aromatiques présentant au moins un substituant sulfo lié à un atome de carbone, comme les motifs sulfoparaphénylènediimino.
- 25 Parmi les motifs polyfonctionnels non sulfonés éventuels, on peut mentionner
- * des motifs à groupes imino, aliphatiques, dont le reste aliphatique est un groupe alkylène linéaire ou ramifié contenant de 2 à 50, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone et peut être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène ou azote tertiaire, comme les motifs éthylènediimino, tétraméthylènediimino,
- 30 hexaméthylènediimino, 3-oxa-pentaméthylènediimino, 3,6-dioxa-octaméthylène-1,8-diimino
- * des motifs à groupes imino, aromatiques, comme le motif paraphénylènediimino
- * des motifs à groupes oxy, aliphatiques ou cycloaliphatiques comme les motifs
- . oxyalkylèneoxy dont le reste alkylène est linéaire ou ramifié ou
- 35 oxycycloalkylèneoxy, et contient de 2 à 12, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone comme les motifs oxyéthylèneoxy, 1,3-propanedioxy, oxypropylèneoxy, 2,2-propane diméthoxy, 1,4-cyclohexane diméthoxy et leurs homologues supérieurs oxy[poly(cyclo)alkylèneoxy] contenant de 2 à 150 motifs (cyclo)alkylèneoxy,

. alcane trioxy contenant de 3 à 6 atomes de carbone comme les motifs 1,2,3-propane trioxy, 1,2,4-butane trioxy et leurs homologues supérieurs poly(alcane trioxy) contenant de 2 à 10 motifs alcanetrioxy

* des motifs à groupes oxy et imino, aliphatiques, aromatiques, hétérocycliques, dont les restes aliphatiques, aromatiques, hétérocycliques, contiennent de 2 à 20 atomes de carbone, comme les motifs 5-iminopentanoxy-1, 4-iminométhylcyclohexaneméthoxy, 5-imino-2-éthylpentanoxy, oxyisophtalique diimino

* des motifs dicarbonyles hydroxy et/ou carboxy substitués, comme le propane-2-hydroxy-2-carboxy dicarboxyle.

10 L'unité (PAS) comprend préférentiellement des motifs correspondant aux polyamides aliphatiques de type PA 4, PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6.6, PA 4.6, PA 10.6 et contenant en outre des motifs sulfonés, de préférence dicarbonyles sulfonés (sulfosuccinoyle ou sulfoisophtaloyle notamment), tout ou partie des motifs dicarbonyles aliphatiques non sulfonés pouvant être remplacée par des motifs dicarbonyles
15 aromatiques.

Chaque unité polyoxyalkylène (POA) peut être liée à une unité polyamide sulfonée (PAS) par l'intermédiaire de groupes liants semblables ou différents comprenant au moins un hétéroatome N, O, S ; de tels groupes liants peuvent être des groupes amides, esters, carbamates, oxy, ureylène, thio...

20 Lesdits copolymères (C) peuvent être obtenus par

- réaction entre un prépolymère polyamide sulfoné (PP1) contenant l'unité (PAS) à terminaisons acide et/ou amine avec un prépolymère polyoxyalkyléné (PP2) contenant l'unité (POA) dont au moins une terminaison est susceptible de réagir avec les terminaisons acide et/ou amine dudit prépolymère (PP1), soit directement, soit par
25 l'intermédiaire d'un agent susceptible de former un pont

- puis éventuellement réaction avec un composé susceptible de consommer les fonctions amino $-NH_2$

Ledit prépolymère polyamide sulfoné (PP1) peut être préparé d'une manière connue, avec contrôle du degré d'avancement de la polycondensation pour obtenir un
30 prépolymère de masse moléculaire désirée et en mettant en œuvre de préférence un excès de monomère diacide afin de favoriser la formation de terminaisons acides.

Comme exemples de prépolymère polyoxyalkyléné (PP2) dont au moins une terminaison est susceptible de réagir avec les terminaisons acide et/ou amine dudit prépolymère (PP1), on peut mentionner ceux présentant au moins une terminaison
35 alcool, amine, acide, époxy, uréthane ... , comme

. les polyoxypropylène et/ou polyoxyéthylène diamines ou triamines, comme les JEFFAMINES[®] D, ED, EDR et T commercialisées par HUNTSMAN présentant une masse moléculaire de l'ordre de 1500 à 5 000

- . les polyéthylèneglycols, les polypropylèneglycols, les copolymères d'éthylène glycol et de propylène glycol séquencés ou statistiques présentant une masse moléculaire de l'ordre de 200 à 10 000, comme les PLURONICS PE de BASF
 - . les polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène diépoxy présentant une masse moléculaire de l'ordre de 300 à 5 000
 - . les polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène diisocyanates présentant une masse moléculaire de l'ordre de 3000 à 5 000
 - . les polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène dicarboxyliques présentant une masse moléculaire de l'ordre de 3000 à 5 000
 - . les méthoxypolyoxypropylène et/ou polyoxyéthylèmonoamines, comme les JEFFAMINES[®] commercialisées par HUNTSMAN, présentant une masse moléculaire de l'ordre de 90 à 5 000
 - . les méthoxypolyoxypropylène et/ou polyoxyéthylèmonohydroxy, présentant une masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 25 000
 - . les méthoxypolyoxypropylène et/ou polyoxyéthylèmonocarboxy. présentant une masse moléculaire de l'ordre de 5 000
 - . les méthoxypolyoxypropylène et/ou polyoxyéthylèmonoisocyanates, présentant une masse moléculaire de l'ordre de 3000 à 5000.
- Le taux de fonctions SO_3M , exprimé en masse de fonction SO_3^- , dans ledit prépolymère polyamide sulfoné (PP1) est tel qu'il représente au moins 0,1% , de préférence au moins 0,2%, tout particulièrement au moins 0,4% , notamment de 0,4 à 15% de la masse totale de prépolymère polyamide sulfoné (PP1) et de prépolymère polyoxyalkyléné (PP2).
- Les quantités respectives de polymère (PP2) et (PP1) sont telles que le rapport masse de (PP2) / masse de (PP1) est de 95/5 à 30/70, de préférence de 90/10 à 40/60, tout particulièrement de 85/15 à 50/50.
- Parmi les composés susceptibles de consommer les fonctions amino $-\text{NH}_2$, on peut mentionner
- les acides carboxyliques, comme l'acide succinique, l'acide isophtalique sulfonate de sodium
 - les anhydrides carboxyliques, comme l'anhydride succinique, l'anhydride phtalique, l'anhydride maléique
 - les époxydes mono ou poly fonctionnels, comme les époxyalcanes contenant de 4 à 18 atomes de carbone
 - les monoisocyanates, comme l'isocyanate de dodécane
 - les acrylates ou méthacrylates quaternaires, comme les MATQUAT d'Atochem.

Ils peuvent être mis en œuvre selon une quantité telle que la quantité de fonctions $-NH_2$ éventuellement présentes dans le copolymère final ne représente pas plus de 80 milliéquivalents par kilogramme de copolymère final.

Ledit copolymère (C) peut également être obtenu, et ce d'une manière
5 préférentielle, par polycondensation des monomères (M) dont dérive l'unité (PAS) en présence d'un prépolymère (PP) contenant l'unité polyoxyalkylène (POA) et portant des motifs ou fonctions susceptibles de se condenser ou réagir avec au moins un desdits monomères, et éventuellement postréaction avec un agent consommateur de fonctions amino $-NH_2$.

10 Parmi les monomères dicarboxyliques non sulfonés (MDC) susceptibles de former des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS^1) par condensation avec une diamine, des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS^3) par condensation avec un lactame ou susceptibles de former des motifs dicarbonyles non sulfonés (mD) éventuels, on peut mentionner

15 . les acides dicarboxyliques aromatiques dont le reste aromatique est éventuellement substitué par au moins un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone un radical hydroxy, tels que les acides phtalique, téréphtalique, isophtalique, orthophtalique, les acides anthracène, 1,8-naphtalène, 1,4-naphtalène, biphenyl dicarboxyliques, les acides hydroxy-5 isophtalique, hydroxy-4 isophtalique, hydroxy-4 phtalique

20 . les acides dicarboxyliques aliphatiques ou cycloaliphatiques dont le reste aliphatique ou cycloaliphatique contient de 4 à 10 atomes de carbone, tels que les acides adipique, glutarique, succinique, triméthyladipique, pimélique, azelaïque, sebacique, subérique, itaconique, maléique, fumarique, les acides cyclopentane dicarboxyliques, cyclohexane dicarboxyliques, les acides hydroxy-2 méthylsuccinique, hydroxyméthylglutarique,
25 hydroxyglutarique.

Parmi les monomères diamines non sulfonés (MDA) susceptibles de former des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS^1) par condensation avec un monomère dicarboxylique non sulfoné, ou des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS^4) par condensation avec un lactame, on peut mentionner :

30 . les diamines aliphatiques contenant de 2 à 50 atomes de carbone comme les alkylènediamines, dont le groupe alkylène linéaire, ramifié ou cyclique est éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes oxygène ou azote tertiaire, telles que l'éthylènediamine, la tétraméthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la 3-oxa-pentaméthylènediamine, la 3,6-dioxa-octaméthylène-1,8-diamine

35 . les diamines aromatiques, dans lesquels le reste aromatique est un radical phénylène ou un radical bivalent constitué d'une combinaison de plusieurs noyaux benzéniques ortho-ou péri-condensés ou liés entre eux par des groupes inertes, tels que lien valentiel simple, radical alkylène, groupe oxy, groupe oxo, groupe sulfonyl, comme les

arylènediamines tels que la paraphénylènediamine, le diaminodiphénylméthane dont les restes phényles sont éventuellement substitués par un radical alkyle en C₂ – C₃.

Parmi les monomères aminoacides non sulfonés (MAA) susceptibles de former des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS²), des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS³) ou (mNS⁴) par condensation avec un monomère dicarboxylique non sulfoné ou un monomère diamine non sulfoné, on peut mentionner :

. les aminoacides monocarboxyliques aromatiques, aliphatiques, hétérocycliques, contenant de 2 à 20 atomes de carbone, et leurs lactames comme l'acide 6-aminocaproïque, le caprolactam, l'acide 3-amino-2-diméthylpropionique, l'acide 4-(β-aminoéthyl)benzoïque, le lauryllactame.

Parmi les monomères sulfonés (MS) susceptibles de former des motifs polyfonctionnels sulfonés (mS), on peut mentionner :

- ceux présentant deux fonctions réactives carbonyles comme

* les acides dicarboxyliques aromatiques, dont le reste aromatique est un radical phénylène ou un radical bivalent constitué d'une combinaison de plusieurs noyaux benzéniques ortho-ou péri-condensés ou liés entre eux par des groupes inertes, tels que lien valentiel simple, radical alkylène, groupe oxy, groupe oxo, groupe sulfonyl, et est éventuellement substitué par au moins un radical substituant hydroxy, tels que les acides sulfophtaliques, sulfotéréphtaliques, sulfoisophtaliques, sulfo-orthophtaliques, 4-sulfonaphtalène-2,7 dicarboxylique, 5-(4-sulfophényl)-isophtalique, 5-(2-sulfophényl)-isophtalique, 5-(4-sulfophénoxy)-isophtalique, les sulfo-bis(hydroxycarbonyl)-4,4' diphénylsulfones, les acides sulfo-diphényl-dicarboxyliques, les sulfophényldicarboxybenzène sulfonates, les sulfo-bis(hydroxycarbonyl)-4,4' diphénylméthanes, les acides sulfo-phénoxy-5 isophtaliques et d'une manière plus générale ceux décrits dans US-A-3,734,874

* les acides dicarboxyliques aliphatiques dont le reste aliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone et est éventuellement substitué par un radical aryle, phényle notamment, tels que les acides sulfosuccinique, 3-sulfoglutarique, 3-(4-sulfophényl)glutarique ...

sous forme acides ou esters en C₁-C₄

- ceux présentant deux fonctions hydroxyles réactives comme les diols sulfoaliphatiques dont le reste aliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone, tels que les acides 2,3-dihydroxypropanesulfonique, 1,5-dihydroxypentane-3-sulfonique, les diols aliphatiques contenant de 2 à 3 atomes de carbone substitués par des groupes poly(oxyéthylène) sulfoniques ou poly(oxyéthylène) phénol sulfoniques, comme les 1,2-propane diols poly(oxyéthylène) sulfoniques et 1,2-propane diols poly(oxyéthylène) phénol sulfoniques

- ceux présentant une fonction hydroxy et une fonction carboxy réactives comme les hydroxyacides aliphatiques dont le reste aliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone, tels que les acides 3-hydroxysulfopropionique, 5-hydroxy-3-sulfopentanoïque

- ceux présentant deux fonctions amino, comme l'acide 2,5-diaminobenzène sulfonique

- 5 Les monomères sulfonés (MS) préférentiels sont les acides sulfo-isophtaliques et sulfo-succiniques.

Parmi les monomères non sulfonés (MP) susceptibles de former des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mP), on peut mentionner :

- les diols ou triols contenant de 2 à 20 atomes de carbone comme

- 10 * l'éthylène glycol et ses homologues supérieurs pouvant contenir jusqu'à 20 motifs oxyéthylène, en particulier l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylène glycol

* les alkylènes glycols linéaires ou ramifiés pouvant contenir jusqu'à 150 atomes de carbone éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatome(s) d'oxygène, comme le 1,3-propanediol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, 2,2-

- 15 diméthylolpropane, 1,4-cyclohexane diméthanol

* le glycérol, le 1,2,4 butane triol et le 1,2,3 butane triol et leurs homologues supérieurs pouvant contenir jusqu'à 10 motifs répétitifs

- les acides hydroxycarboxyliques aliphatiques contenant de 2 à 10 atomes de carbone comme les acides 3-hydroxypropionique, 4-hydroxybutyrique, citrique, 4-

- 20 hydroxyisophtalic acid, 2,5-dihydroxytétréptalic acid

. les aminoalcools aliphatiques, aromatiques, hétérocycliques contenant de 2 à 20 atomes de carbone comme le 5-aminopentanol-1, le 4-aminométhyl cyclohexaneméthanol, le 5-amino-2-éthylpentanol.

- 25 Les monomères (M) sont de préférence choisis parmi ceux dont dérivent les polyamides aliphatiques du type PA 4, PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6.6, PA 4.6, PA 10.6 et comprenant en outre des monomères sulfonés, de préférence acides dicarboxyliques sulfonés (acides sulfosucciniques ou sulfoisophtaliques notamment), tout ou partie des acides dicarboxyliques aliphatiques non sulfonés pouvant être remplacée par des acides dicarboxyliques aromatiques.

- 30 Parmi les prépolymères (PP) présentant une chaîne polyoxyalkylène (POA) portant des motifs susceptibles de se condenser ou réagir avec au moins un desdits monomères dont dérive le polyamide sulfoné, on peut mentionner ceux comprenant de 2 à 200, de préférence de 5 à 150 motifs oxyalkylène semblables ou différents, dont le reste alkylène linéaire ou ramifié contient de 2 à 12, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, tout
- 35 particulièrement 2 ou 3 atomes de carbone, et présentant au moins une terminaison alcool, amine, acide, époxy, uréthane,... comme

- . les polyoxypropylène et/ou polyoxyéthylène diamines ou triamines, comme les JEFFAMINES® D, ED, EDR et T commercialisées par HUNTSMAN présentant une masse moléculaire de l'ordre de 1500 à 5 000
- . les polyéthylèneglycols, les polypropylèneglycols, les copolymères d'éthylène glycol et
5 de propylène glycol séquencés ou statistiques présentant une masse moléculaire de l'ordre de 200 à 10 000, comme les PLURONICS PE de BASF
- . les polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène diépoxy présentant une masse moléculaire de l'ordre de 300 à 5 000
- . les polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène diisocyanates présentant une masse
10 moléculaire de l'ordre de 3000 à 5 000
- . les polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène dicarboxyliques présentant une masse moléculaire de l'ordre de 3000 à 5 000
- . les méthoxypolyoxypropylène et/ou polyoxyéthylèmonoamines, comme les JEFFAMINES® commercialisées par HUNTSMAN, présentant une masse moléculaire
15 de l'ordre de 90 à 5 000
- . les méthoxypolyoxypropylène et/ou polyoxyéthylèmonohydroxy, présentant une masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 25 000
- . les méthoxypolyoxypropylène et/ou polyoxyéthylèmonocarboxy. présentant une masse moléculaire de l'ordre de 5 000
- . les méthoxypolyoxypropylène et/ou polyoxyéthylèmonoisocyanates, présentant une
20 masse moléculaire de l'ordre de 3000 à 5000.

L'opération de polycondensation des monomères (M) dont dérive l'unité (PAS) en présence dudit prépolymère (PP) contenant l'unité polyoxyalkylène (POA) peut être réalisée :

- 25 - par mise en contact du prépolymère (PP) et des différents monomères (M) sous forme de poudre, sous forme liquide, ou en solution aqueuse,
 - * les quantités relatives des différents monomères (M) étant telles que le rapport molaire nombre de leurs fonctions carboxyliques / nombre de leurs fonctions amines soit d'au moins 1, de préférence d'au moins 1,05, tout particulièrement d'au moins 1,1
 - 30 * la quantité de monomère sulfoné, exprimée en masse de SO_3 , est telle qu'elle représente au moins 0,1%, de préférence au moins 0,2%, tout particulièrement au moins 0,4%, notamment de 0,4 à 15% de la masse totale de monomères (M) et prépolymère (PP) mise en oeuvre
 - * les quantités relatives de prépolymère (PP) et de monomères (M) étant telles que le
35 rapport masse du prépolymère (PP) / masse de l'ensemble des monomères (M) est de 95/5 à 30/70, de préférence de 90/10 à 40/60, tout particulièrement de 85/15 à 50/50

- puis polycondensation proprement dite sous atmosphère inerte, à une température de l'ordre de 190 à 280 °C, de préférence de l'ordre de 220 à 270°C, avec distillation de l'eau formée

- 5 - et éventuellement postcondensation ou post réaction du copolymère formé avec un composé consommateur de fonctions amino $-NH_2$, en quantité telle que la quantité de fonctions $-NH_2$ éventuellement présentes dans le copolymère final ne représente pas plus de 80 milliéquivalents par kilogramme de copolymère final.

L'opération de mise en contact peut être réalisée à une température pouvant aller de la température ambiante à 100°C.

- 10 L'opération de polycondensation proprement dite, peut être réalisée en présence d'un catalyseur de polyamidification ; on peut citer notamment l'acide hypophosphoreux, l'acide phénylphosphinique, l'acide phénylphosphonique ou le phosphite de tris(nonylphényle) ; celui-ci peut être présent selon une quantité pouvant aller jusqu'à 1% , de préférence jusqu'à 0,5% en poids par rapport au poids total de prépolymère (PP) et
- 15 monomères (M)

Cette opération est de préférence réalisée par étapes,

- . une étape de montée en température, par exemple de la température ambiante jusqu'à 280°C, de préférence jusqu'à 270°C, à pression atmosphérique ; cette étape dure généralement de 3 à 7 heures, étape pendant laquelle l'eau distille
- 20 . un palier dans ces mêmes conditions, pendant une durée généralement de l'ordre de 10 minutes à 2 heures, de préférence 1 heure
- . un palier à même température, sous pression réduite (inférieure à 10mbar, de préférence de 2 à 3 mbar) pendant une durée généralement de l'ordre de 1 à 3 heures avant mise sous pression atmosphérique et refroidissement du copolymère obtenu.

- 25 Si nécessaire une étape de postcondensation à l'aide de composés susceptibles de consommer les fonctions amino $-NH_2$, peut être réalisée pour éliminer au moins partiellement les fonctions $-NH_2$ présentes.

Parmi les composés susceptibles de consommer les fonctions amino $-NH_2$, on peut mentionner

- 30 - les acides carboxyliques, comme l'acide succinique, l'acide isophtalique sulfonate de sodium
- les anhydrides carboxyliques, comme l'anhydride succinique, l'anhydride phthalique, l'anhydride maléique
- les époxydes mono ou poly fonctionnels, comme les époxyalcanes contenant de 4 à 18
- 35 atomes de carbone
- les monoisocyanates, comme l'isocyanate de dodécane
- les acrylates ou méthacrylates quaternaires, comme les MATQUAT d'Atochem.

Ils peuvent être mis en œuvre selon une quantité telle que la quantité de fonctions $-NH_2$ éventuellement présentes dans le copolymère final ne représente pas plus de 80 milliéquivalents par kilogramme de copolymère final.

Un deuxième objet de l'invention consiste en un agent détergent des surfaces
5 dures ou textiles, notamment en polymère synthétique, tout particulièrement des surfaces textiles en polyamide, et/ou en un agent susceptible d'apporter auxdites surfaces des propriétés de résistance aux taches (stain resistance) et/ou permettant de faciliter l'enlèvement des taches et de la salissure (soil release) desdites surfaces, ledit agent comprenant au moins un desdits copolymères (C) hydrosolubles ou
10 hydrodispersables décrit ci-dessus.

Un troisième objet de l'invention consiste en l'utilisation dudit copolymère (C) comme agent détergent des surfaces dures ou textiles, notamment en polymère synthétique, tout particulièrement des surfaces textiles en polyamide, et/ou comme agent susceptible d'apporter auxdites surfaces des propriétés de résistance aux taches (stain
15 resistance) et/ou permettant de faciliter l'enlèvement des taches et de la salissure (soil release) desdites surfaces.

Un quatrième objet de l'invention consiste en un procédé pour nettoyer les surfaces dures ou textiles, notamment en polymère synthétique, tout particulièrement les surfaces textiles en polyamide, et/ou pour apporter auxdites surfaces des propriétés de résistance
20 aux taches et/ou pour faciliter l'enlèvement des taches et de la salissure desdites surfaces, par traitement non permanent desdites surfaces à l'aide dudit copolymère (C) en solution ou dispersion aqueuse.

Ledit copolymère (C) peut être mis en oeuvre dans des formulations solides ou des formulations aqueuses liquides de nettoyage et/ou de traitement ; lesdites
25 formulations peuvent contenir de 0,05 à 10, de préférence de 0,1 à 2% en poids de copolymère (C).

Un premier mode de réalisation consiste dans le nettoyage et/ou le traitement des surfaces dures à l'aide dudit copolymère (C).

Lesdites surfaces dures peuvent être des surfaces en céramique, en verre, porcelaine.... On peut citer par exemple l'utilisation dudit copolymère soit tel quel en
30 solution aqueuse, soit au sein d'une formulation aqueuse, pour le nettoyage de la vaisselle, des salles de bain, cuisines ...

Un aspect particulier de cette invention concerne des compositions aqueuses de rinçage de parois de douches (aqueous shower rinsing compositions) et des méthodes
35 pour garder propres lesdites parois. Les brevets américains US 5,536,452 et US 5,587,022 décrivent des compositions et des méthodes similaires à celles de la présente invention. Ainsi, pour une description générale des compositions aqueuses de rinçage des parois de douches (en abrégé "de douches") et des méthodes pour leur application,

les descriptions des brevets américains US 5,536,452 et US 5,587,022 sont incorporées par référence dans la présente description.

Lesdites parois peuvent être en porcelaine, carreaux de céramique, plexiglass, fibres de verre ...

5 Les composants actifs principaux des compositions aqueuses de rinçage de douches de la présente invention sont au moins un tensio-actif décrit ci-dessous, un agent chélatant de métaux, et un polyamide aussi dénommé ci-dessous copolymère (C). Les agents chélatants de métaux préférés sont l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et analogues.

10 Les compositions aqueuses de rinçage de douches contiennent typiquement de l'eau avec éventuellement au moins un alcool inférieur suivant une quantité importante et chacun des constituants actifs suivant des quantités plus faibles, typiquement lesdites quantités faibles sont comprises entre environ 0,5% et environ 3% en poids, et encore plus typiquement entre environ 1% et environ 2% en poids.

15 Certains tensioactifs utilisables dans la présente invention sont décrits dans les brevets américains US 5,536,452 et US 5,587,022 incorporés par référence dans la présente description. Des tensio-actifs encore plus utiles sont décrits dans les demandes de brevets américains US.No. 60/086,113 déposé le 20 mai 1998 et US No. 60/098,148 déposé le 27 août 1998, dont les descriptions sont incorporées dans la présente
20 description par référence. Des tensio-actifs encore plus utiles sont caractérisés comme étant des éthoxylats d'esters gras, par exemple des monooléates de sorbitan éthoxylés et de l'huile de castor éthoxylée. Des exemples spécifiques de tels surfactants sont le monooléate de sorbitan à 20 moles d'oxyde d'éthylène (commercialisé par Rhodia Inc. sous la dénomination ALKAMULS PSMO-20 avec un HLB de 15,0) les huiles de castor à
25 30 ou 40 moles d'oxyde d'éthylène (commercialisées 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 tensio-actif ayant un HLB au-dessus de 13.

Les copolymère (C) peuvent être utilisés dans les compositions aqueuses de
30 rinçage de parois de douches suivant une quantité d'environ 0,05% à environ 10% en poids, plus typiquement d'environ 0,1% à environ 2% en poids de la composition aqueuse de rinçage de douches.

Lesdites compositions peuvent être appliquées par pulvérisation sur la surface des parois de douche, après humidification préalable à l'eau desdites parois.

35 Un deuxième mode de réalisation consiste dans le nettoyage et/ou le traitement des surfaces textiles à l'aide dudit copolymère (C).

D'une manière préférentielle, les surfaces textiles sont en un polymère organique synthétique, en polyamide notamment ; tout particulièrement ce sont des surfaces

textiles comme des tapis, moquettes, tissus, vêtements, sous-vêtements, ameublement, articles de sport ..., en polymère organique synthétique, en polyamide notamment.

Ledit copolymère (C) permet d'apporter à ces surfaces textiles des propriétés d'hydrophilie, de résistance aux taches, notamment aux taches grasses (cirage, stylo à bille, rouge à lèvres, huile...) ou aqueuses (café ...).

Il permet également de faciliter l'enlèvement de ces taches ainsi que l'enlèvement de salissures, notamment celles transportées par des semelles de chaussures (poussière, argile, terre ...)

Lesdits copolymères (C) ou les compositions ou formulations comprenant lesdits copolymères (C), mis en solution ou dispersion aqueuse (préalablement ou pendant le traitement), peuvent être déposés sur les surfaces textiles par versement avec frottement éventuel, par vaporisation, par application à l'aide d'un appareil, par lavage et/ou rinçage et/ou adoucissage à la main ou en machine. Ils peuvent également, après imprégnation d'un support en un matériau cellulosique par exemple, être déposés par contact dans un appareil de séchage desdites surfaces textiles.

Un aspect particulier concerne des compositions solides ou liquides pour le lavage et/ou rinçage et/ou adoucissage du linge ou des vêtements à la main ou en machine. Le copolymère (C) permet d'apporter de l'hydrophilie au linge ou aux vêtements, ce qui se traduit par une meilleure perméabilité du textile synthétique à la vapeur d'eau et ainsi un meilleur confort au contact de la peau.

Lesdites compositions pour le lavage et/ou rinçage et/ou adoucissage du linge ou des vêtements peuvent contenir de 0,05 à 10, de préférence de 0,1 à 2% en poids de copolymère (C).

Les compositions pour le lavage peuvent en outre comprendre

- des agents tensio-actifs anioniques comme

. les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C₈-20, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);

. les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (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 $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃,

- M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), 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
- 5 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
- 10 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 ...)
- 15 avec des agents tensio-actifs non-ioniques comme
- . les alkylphénols polyoxyalkylés (polyéthoxyéthylés, polyoxypropylés, polyoxybutylés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylés ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy., les IGEPAL NP2 à NP17 de RHODIA ;
- 20 . les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylés (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy, KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy, les
- 25 SYNPERONIC A3 à A9 de ICI, les RHODASURF IT, DB et B de RHODIA ;
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol, de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2000 à 10000, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de
- 30 propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
- . les acides gras éthoxylés et/ou propoxylés en C₈-C₁₈ contenant de 5 à 25 motifs éthoxylés et/ou propoxylés ;
- . les amides d'acides gras en C₈-C₂₀ contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
- . les amines éthoxylées contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
- 35 . les amidoamines alcoylées contenant de 1 à 50, de préférence de 1 à 25, tout particulièrement de 2 à 20 motifs oxyalkylène (oxyéthylène de préférence ;
- . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;

. les hydrocarbures terpéniques alcoxylés tels que les a- ou b- pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ;

. les alkylpolyglycosides pouvant être obtenus par condensation (par exemple par catalyse acide) du glucose avec des alcools gras primaires (US-A-3 598 865 ;
5 US-A-4 565 647 ; EP-A-132 043 ; EP-A-132 046 ...) présentant un groupe alkyle en C₄-C₂₀, de préférence en C₈-C₁₈, ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 0,5 à 3, de préférence de l'ordre de 1,1 à 1,8 par mole d'alkylpolyglycoside (APG) ; on peut mentionner notamment ceux présentant

- * un groupe alkyle en C₈-C₁₄ et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
 - 10 * un groupe alkyle en C₁₂-C₁₄ et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
 - * un groupe alkyle en C₈-C₁₄ et en moyenne 1,5 motif glucose par mole
 - * un groupe alkyle en C₈-C₁₀ et en moyenne 1,6 motif glucose par mole
- commercialisés respectivement sous les dénominations GLUCOPON 600 EC[®],
GLUCOPON 600 CSUP[®], GLUCOPON 650 EC[®], GLUCOPON 225 CSUP[®], par
15 HENKEL.

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

25 et/ou avec des agents tensioactifs cationiques, comme les chlorures de dialkyldiméthylammonium, les chlorures d'alkylbenzyldiméthylammonium, les sulfates de méthyle et d'alkylimidazolinium, les sulfates de méthyle et de méthyl-bis(alkylamidoéthyl)-2-hydroxyéthylammonium ;

lesdits agents tensio-actifs étant mis en oeuvre en quantité de l'ordre de 5 à 70%, de
30 préférence de 5 à 50% du poids de ladite composition ;

des adjuvants de détergence ("builders") minéraux ou organiques, en quantité telle que la quantité totale d'adjuvant de détergence soit de l'ordre de 5 à 80% du poids de ladite composition, adjuvants de détergence tels que

- les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates,
35 hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
- les tetraborates ou les précurseurs de borates
- les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux

- les silicates de métaux alcalins
- les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) décrits dans EP-A-488 868, pour les compositions détergentes en poudre
- 5 - les aluminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X, ...
- les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates, ...)
- les sels hydrosolubles de polymères ou copolymères carboxyliques tels que les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide mésaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse
- 10 - moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)
- les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels
- 20 - les éthers hydroxypolycarboxylates
- l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels
- les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates)
- les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels(2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates, ...)
- 25 - les esters polyacétals carboxyliques
- l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels
- les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique
- 30 - les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique [comme l'acide N,N-bis(carboxyméthyl)glutamique et ses sels, de sodium notamment] ou d'autres acides aminés
- les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)
- des agents anti-salissures autres, en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence de
- 35 l'ordre de 0,1 à 5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que

- les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
- les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylènes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)
- 5 - les alcools polyvinyliques
 - . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, comportant éventuellement des motifs sulfoisophtaloyle dans leur chaîne
 - . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène
- 10 - les oligomères copolyesters téréphtaliques à terminaison polyalkylèneoxyalkyles sulfonés, sulfoaroyles
 - . les oligomères copolyesters téréphtaliques contenant des motifs sulfoisophtaloyle dans leur chaîne
- 15 des agents antiredéposition, en quantités d'environ 0,01-10% en poids pour une composition détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une composition détergente liquide, agents tels que
 - la carboxyméthylcellulose
 - les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926) ;
 - les sels hydrosolubles de polymères ou copolymères carboxyliques tels que les sels d'acide polyacrylique, les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maleique
- 20 des agents de blanchiment, en quantité d'environ 0,1-20%, de préférence 1-10% du poids de ladite composition détergente en poudre, tels que
 - les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté
 - les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de sodium
 - les acides percarboxyliques et leurs sels (appelés "percarbonates")
- 30 de préférence associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique ; parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tetraacétyléthylène diamine, la tetraacétyl méthylène diamine, le tetraacétyl glycoluryl, le p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétyl glucose,
 - 35 l'octaacétyl lactose, ...

des agents supprimeurs de mousses, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que

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

des agents adoucissants, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles

- des enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3 mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que les
- 15 protéases, amylases, lipases, peroxydases, cellulase

des agents inhibiteurs de transfert de couleur

des agents de fluorescence

et d'autres additifs tels que

- des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol,
- 20 glycérine)
- des agents tampons ou des charges comme le sulfate de sodium, les carbonates ou bicarbonates de métaux alcalino-terreux.
- des pigments

Les compositions de rinçage et/ou adoucissage peuvent comprendre, à côté du

25 copolymère (C) au moins un agent tensioactif cationique en quantité pouvant aller de 5 à 70%, éventuellement au moins un agent tensioactif nonionique en quantité pouvant aller jusqu'à 10%, des azurants optiques, des colorants, des parfums, des séquestrants ("builders"). Ces compositions sont de préférence liquides.

Un dernier aspect particulier consiste dans le nettoyage et/ou le traitement des

30 tapis ou moquettes.

Le copolymère (C) en solution ou dispersion aqueuse peut être utilisé tout particulièrement dans les formulations pour tapis ou moquettes, comme agent détergent, et/ou comme agent apportant de la résistance aux taches et/ou comme agent facilitant l'enlèvement des taches. Il peut être déposé sur ladite surface à traiter par vaporisation,

35 par application à l'aide d'une shampoineuse, à l'aide d'un appareil d'injection-extraction de la solution comprenant ledit copolymère, ou en versant simplement la solution de

copolymère sur la surface à traiter, avec frottement éventuel à l'aide d'une éponge ou d'une brosse.

Lesdites formulations peuvent contenir de 0,1 à 10, de préférence de 0,1 à 2% en poids de copolymère (C).

- 5 Lesdites formulations peuvent éventuellement être diluées avant utilisation.

Ledit copolymère (C) peut être mis en œuvre selon des quantités, exprimées en matière sèche de l'ordre de 0,01 à 5, de préférence de 0,05 à 3 g/m² de surface.

- Ladite composition peut comprendre en outre d'autres additifs tels que des agents tensio-actifs anioniques, et/ou non-ioniques et/ou amphotères ou zwitterioniques en
10 quantité pouvant aller de 0,1 à 20%, des adjuvants de détergence ("builders") en quantité pouvant aller de 0,5 à 10%, des polymères acryliques en quantité pouvant aller de 0,1 à 10%, des agents anti-salissure, des agents antiredéposition, des parfums ... Ces additifs peuvent être du même type que ceux déjà mentionnés ci-dessus. Elle peut en outre comprendre des solvants alcooliques et des agents de blanchiment comme l'eau
15 oxygénée.

La présente invention a également pour objet les compositions détergentes solides ou liquides comprenant ledit copolymère (C).

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Exemple 1Synthèse d'un copolymère PAS/PAO contenant 1% en poids d'AlSNa1 - Réalisation d'une solution de sel Jeffamine ED 2003 / Acide adipique

Dans un erlenmeyer de 1 litre, on pèse 475 g d'eau, 446,07 g (soit 0,1978 mol) de
5 Jeffamine ED 2003 (polyoxyéthylène/polyoxypropylène diamine de. HUNTSMAN) et
28,93 g d'acide adipique (soit 0,1918 mol). On agite le mélange à température ambiante
pendant 24 heures. Après complète dissolution, on prélève deux échantillons, de 2g
chacun, de la solution. On ajoute 48 g d'eau puis on dose le mélange par potentiométrie
avec une solution à 10% p/p d'acide acétique.

10 On ajoute de l'acide adipique en quantité nécessaire pour atteindre le point de
neutralisation de la solution (ici 1,332 g soit 9,12 mmol) ; la solution est encore laissée
sous agitation pendant 24 heures. La dissolution terminée, deux échantillons sont de
nouveau prélevés. On obtient une solution stoechiométrique, de composition pondérale
suivante :

15 Jeffamine ED 2003 : 46,88 % en poids
Acide adipique : 3,18 % en poids
eau : 49,94 % en poids

2 - Réalisation d'une solution de sel de Jeffamine ED 2003 / AlSNa

Dans un erlen de 1 litre, on pèse 110 g d'eau, 98,26 g de Jeffamine ED 2003 (soit 0,0435
20 mol) et 11,74 g (soit 0,0438 mol). de Na sulfo-5-isophtalic acid (AlSNa). On agite le
mélange à température ambiante pendant 24 heures. Après complète dissolution, on
prélève deux échantillons, de 2g chacun, de la solution. On ajoute 48 g d'eau puis on
dose le mélange par potentiométrie avec une solution à 10% p/p d'AlSNa . La quantité
d'AlSNa nécessaire pour neutraliser la solution est mesurée pour chaque prise
25 d'échantillon. Après ajout de la quantité d'AlSNa nécessaire pour atteindre le point de
neutralisation de la solution (ici 0,116 g soit 0,435 mmol). la solution est laissée encore
24 heures sous agitation . Le même dosage par potentiométrie est réalisé afin de savoir
si le point de neutralisation est atteint. On obtient une solution stoechiométrique, de
composition pondérale suivante :

30 Jeffamine ED 2003 : 44,64 % en poids
AlSNa : 5,39 % en poids
eau : 49,97 % en poids

3 - Synthèse du copolymère PAS/POA contenant 1% en poids AlSNa - Copolymère 1.3

Dans un réacteur de 500 ml en verre équipé d'un agitateur ancre métallique, on introduit
35 90 g de la solution de sel Jeffamine ED 2003 / Acide adipique précédemment
préparée, 15 g de la solution de sel Jeffamine ED 2003 / AlSNa précédemment préparée
et 22,52 g de caprolactame (soit 0,199 mol) et 0,075 g de catalyseur (solution d'acide
hypophosphoreux à 50 % en poids).

Le réacteur est ensuite fermé puis 3 purges vide/argon sont réalisées pour éliminer l'oxygène. Le réacteur est ensuite immergé dans un bain porté à 130°C et on augmente la température selon une programmation définie. La température atteint ainsi 260°C en 3 heures pendant lesquelles de l'eau distille. Un palier à pression atmosphérique pendant

5 une heure puis un autre à pression réduite pendant 2 heures sont appliqués.

Après ces paliers, la masse réactionnelle est remise sous pression atmosphérique puis refroidie. Elle est ensuite extraite du réacteur.

Le copolymère est analysé en terme de groupements terminaux (NH₂ et COOH) et de masse moléculaire.

10 4 - Post-condensation du copolymère PAS/POA contenant 1,1% en poids AISNa avec de l'anhydride succinique - Copolymère 1.4

La teneur en groupements NH₂ ayant été mesurée, la quantité d'anhydride à ajouter est calculée en considérant qu'une fonction NH₂ réagit avec un cycle anhydride.

Dans le réacteur en verre, on introduit 30 g de copolymère et 0,135 g d'anhydride succinique (soit 0,001 mol), on purge par trois fois le réacteur pour en éliminer l'oxygène.

15 Ensuite, on porte la masse réactionnelle sous vide à 200 °C pendant 2 heures.

Ensuite, la masse réactionnelle est remise sous pression atmosphérique puis refroidie. Elle est ensuite extraite du réacteur.

Le copolymère est analysé en terme de groupements terminaux (NH₂ et COOH).

20

copolymère	groupements -COOH	groupements -NH ₂	masse moléculaire Mn (en équivalents polystyrène)	masse moléculaire Mw (en équivalents polystyrène)
1.3	51	47	22 800	46 120
1.4	62	26	-	-

25 **Exemple 2**

Synthèse d'un copolymère PAS/PAO contenant 4% en poids d'AISNa

1 - Réalisation d'une solution de sel Jeffamine ED 2003 / Acide adipique

Dans un erlenmeyer de 1 litre, on pèse 475 g d'eau, 446,07 g (soit 0,1978 mol) de Jeffamine ED 2003 et 28,93 g d'acide adipique (soit 0,1918 mol). On agite le mélange à

30 température ambiante pendant 24 heures. Après complète dissolution, on prélève deux échantillons, de 2g chacun, de la solution. On ajoute 48 g d'eau puis on dose le mélange par potentiométrie avec une solution à 10% p/p d'acide acétique.

On ajoute de l'acide adipique en quantité nécessaire pour atteindre le point de neutralisation de la solution (ici 1,332 g soit 9,12 mmol) ; la solution est encore laissée sous agitation pendant 24 heures. La dissolution terminée, deux échantillons sont de nouveau prélevés. On obtient une solution stoechiométrique, de composition pondérale suivante :

Jeffamine ED 2003 : 46,88 % en poids

Acide adipique : 3,18 % en poids

eau : 49,94 % en poids

2 - Réalisation d'une solution de sel de Jeffamine ED 2003 / AISNa

10 Dans un erlen de 1 litre, on pèse 110 g d'eau, 98,26 g de Jeffamine ED 2003 (soit 0,0435 mol) et 11,74 g (soit 0,0438 mol). de Na sulfo-5-isophtalic acid (AISNa). On agite le mélange à température ambiante pendant 24 heures. Après complète dissolution, on prélève deux échantillons, de 2g chacun, de la solution. On ajoute 48 g d'eau puis on dose le mélange par potentiométrie avec une solution à 10% p/p d'AISNa . La quantité
15 d'AISNa nécessaire pour neutraliser la solution est mesurée pour chaque prise d'échantillon. Après ajout de la quantité d'AISNa nécessaire pour atteindre le point de neutralisation de la solution (ici 0,116 g soit 0,435 mmol). la solution est laissée encore 24 heures sous agitation . Le même dosage par potentiométrie est réalisé afin de savoir si le point de neutralisation est atteint. On obtient une solution stoechiométrique, de
20 composition pondérale suivante :

Jeffamine ED 2003 : 44,64 % en poids

AISNa : 5,39 % en poids

eau : 49,97 % en poids

3 - Synthèse du copolymère PAS/POA contenant 4% en poids AISNa - Copolymère 2.3

25 Dans un réacteur de 500 ml en verre équipé d'un agitateur ancre métallique, on introduit 54 g de la solution de sel Jeffamine ED 2003 / Acide adipique précédemment préparée, 57 g de la solution de sel Jeffamine ED 2003 / AISNa précédemment préparée et 21,75 g de caprolactame (soit 0,192 mol) et 0,077 g de catalyseur (solution d'acide hypophosphoreux à 50 % en poids).

30 Le réacteur est ensuite fermé puis 3 purges vide/argon sont réalisées pour éliminer l'oxygène. Le réacteur est ensuite immergé dans un bain porté à 130°C et on augmente la température selon une programmation définie. La température atteint ainsi 260°C en 3 heures pendant lesquelles de l'eau distille. Un palier à pression atmosphérique pendant une heure puis un autre à pression réduite pendant 2 heures sont appliqués.

35 Après ces paliers, la masse réactionnelle est remise sous pression atmosphérique puis refroidie. Elle est ensuite extraite du réacteur.

Le copolymère est analysé en terme de groupements terminaux (NH₂ et COOH) et de masse moléculaire.

4 - Post-condensation du copolymère PAS/POA contenant 4% en poids AISNa avec de l'anhydride succinique - Copolymère 2.4

La teneur en groupements NH₂ ayant été mesurée, la quantité d'anhydride à ajouter est calculée en considérant qu'une fonction NH₂ réagit avec un cycle anhydride.

- 5 Dans le réacteur en verre, on introduit 30 g de copolymère et 0,3835 g d'anhydride succinique (soit 0,0014 mol), on purge par trois fois le réacteur pour en éliminer l'oxygène. Ensuite, on porte la masse réactionnelle sous vide à 200 °C pendant 2 heures.

Ensuite, la masse réactionnelle est remise sous pression atmosphérique puis refroidie.

- 10 Elle est ensuite extraite du réacteur.

Le copolymère est analysé en terme de groupements terminaux (NH₂ et COOH).

copolymère	groupements -COOH	groupements -NH ₂	masse moléculaire Mn (en équivalents polystyrène)	masse moléculaire Mw (en équivalents polystyrène)
2.3	120	128	20 180	38 190
2.4	140	73	-	-

15

Exemple 3

Synthèse d'un copolymère PAS/PAO contenant 2% en poids d'AISNa

1 - Réalisation d'une solution de sel Jeffamine ED 2003 / Acide adipique

- 20 Dans un erlenmeyer de 1 litre, on pèse 425 g d'eau, 399,63 g (soit 0,1772 mol) de Jeffamine ED 2003 et 25,365 g d'acide adipique (soit 0,1737 mol). On agite le mélange à température ambiante pendant 24 heures. Après complète dissolution, on prélève deux échantillons, de 2g chacun, de la solution. On ajoute 48 g d'eau puis on dose le mélange par potentiométrie avec une solution à 10% p/p d'acide acétique.
- 25 On ajoute de l'acide adipique en quantité nécessaire pour atteindre le point de neutralisation de la solution (ici 0,536 g soit 3,67 mmol) ; la solution est encore laissée sous agitation pendant 24 heures. La dissolution terminée, deux échantillons sont de nouveau prélevés. On obtient une solution stoechiométrique, de composition pondérale suivante :

- 30 Jeffamine ED 2003 : 46,986 % en poids
Acide adipique : 3,046 % en poids
eau : 49,968 % en poids

2 - Réalisation d'une solution de sel de Jeffamine ED 2003 / AISNa

Dans un erlen de 1 litre, on pèse 200 g d'eau, 89,33 g de Jeffamine ED 2003 (soit 0,0396 mol) et 10,67 g (soit 0,0398 mol) de Na sulfo-5-isophtalic acid (AISNa). On agite le mélange à température ambiante pendant 24 heures. Après complète dissolution, on prélève deux échantillons, de 2g chacun, de la solution. On ajoute 48 g d'eau puis on

5 dose le mélange par potentiométrie avec une solution à 10% p/p d'AISNa. La quantité d'AISNa nécessaire pour neutraliser la solution est mesurée pour chaque prise d'échantillon. La solution est parfaitement neutralisée ; l'ajout d'AISNa n'est pas nécessaire.

On obtient une solution stoechiométrique, de composition pondérale suivante :

- 10 Jeffamine ED 2003 : 44,6665 % en poids
 AISNa : 5,335 % en poids
 eau : 50 % en poids

3 - Synthèse du copolymère PAS/POA contenant 2% en poids AISNa - Copolymère 3.3

- Dans un réacteur de 500 ml en verre équipé d'un agitateur ancre métallique, on introduit
- 15 233 g de la solution de sel Jeffamine ED 2003 / Acide adipique précédemment préparée, 87,4 g de la solution de sel Jeffamine ED 2003 / AISNa précédemment préparée et 63,65 g de caprolactame (soit 0,563 mol) et 0,2374 g de catalyseur (solution d'acide hypophosphoreux à 50 % en poids).

- Le réacteur est ensuite fermé puis 3 purges vide/argon sont réalisées pour éliminer
- 20 l'oxygène. Le réacteur est ensuite immergé dans un bain porté à 130°C et on augmente la température selon une programmation définie. La température atteint ainsi 260°C en 3 heures pendant lesquelles de l'eau distille. Un palier à pression atmosphérique pendant une heure puis un autre à pression réduite pendant 2 heures sont appliqués.

- Après ces paliers, la masse réactionnelle est remise sous pression atmosphérique puis
- 25 refroidie. Elle est ensuite extraite du réacteur.

Le copolymère est analysé en terme de groupements terminaux (NH₂ et COOH) et de masse moléculaire.

4 - Post-condensation du copolymère PAS/POA contenant 2% en poids AISNa avec de l'anhydride succinique - Copolymère 3.4

- 30 La teneur en groupements NH₂ ayant été mesurée, la quantité d'anhydride à ajouter est calculée en considérant qu'une fonction NH₂ réagit avec un cycle anhydride.

- Dans le réacteur en verre, on introduit 196,4 g de copolymère et 3,34 g d'anhydride succinique (soit 0,033 mol), on purge par trois fois le réacteur pour en éliminer l'oxygène. Ensuite, on porte la masse réactionnelle sous vide à 200 °C pendant 1 heure, puis à
- 35 250°C pendant 2 heures.

Ensuite, la masse réactionnelle est remise sous pression atmosphérique puis refroidie. Elle est ensuite extraite du réacteur.

Le copolymère est analysé en terme de groupements terminaux (NH₂ et COOH).

copolymère	groupements –COOH	groupements –NH ₂	masse moléculaire Mn (en équivalents polystyrène)	masse moléculaire Mw (en équivalents polystyrène)
3.3	81	84	20 800	41 500
3.4	108	45	-	-

- 5 Les copolymères des exemples 1 à 3 sont testés quant à leurs propriétés d'hydrophilisation, d'agent de résistance aux taches et d'agent permettant de faciliter l'enlèvement des taches.

10 HYDROPHILISATION

Préparation de l'échantillon à tester

Un film de Polyamide PA 6.6 présentant une surface de 70 cm² est introduit dans un bain d'éthanol et nettoyé à température ambiante sous ultrasons pendant 30 minutes, puis rincé à l'eau déminéralisée et chauffé pendant 2 heures dans de l'eau déminéralisée bouillante, ce afin d'éliminer les traces éventuelles d'oligomères du film.

Le film conditionné ainsi obtenu est immergé à température ambiante dans un volume de 200 ml d'une solution aqueuse contenant 2,5 g/l de copolymère à tester, pendant 2 heures sous agitation, puis rincé deux fois pendant 10 minutes à l'eau déminéralisée sous agitation, et laissé séché à l'air à une humidité relative de 80% pendant 7 jours.

- 20 Ce protocole permet d'obtenir une surface de film et une adsorption reproductibles. Seules les éventuelles chaînes de copolymère en interaction directe avec le film de PA sont laissées à la surface.

Une surface témoin est réalisée en suivant le même protocole mais en immergeant le film de PA dans une solution d'eau déminéralisée ne contenant pas de polymère.

- 25 On entendra donc ci-après par "surface témoin", le film de PA débarrassé de ses oligomères, puis immergé dans de l'eau déminéralisée et laissé sécher.

Méthode de mesure de mouillage

Le film de PA testé a été traité à l'aide du copolymère 3.4 de l'exemple 3.

- 30 Les propriétés de surface du film traité sont déterminées par mesure de mouillage en géométrie double liquide. Le film traité est immergé dans une cuve en verre (2 cm x 5 cm x 3 cm) remplie d'huile de synthèse (huile Carrefour 20 W 50, de viscosité $\eta = 320$ mPa.s et de tension de surface $\gamma = 32,2$ mN/m). Une goutte d'eau déminéralisée (volume 1 μ l) est déposée à la surface du support. L'angle à l'équilibre θ qui caractérise le mouillage

est gouverné par l'énergie de surface du substrat et les tensions superficielles des liquides en présence ; il est mesuré au bout de 20 minutes. Plus l'hydrophilisation apportée par le copolymère est importante, plus θ est faible.

Les résultats obtenus sont les suivants

5

copolymère de l'exemple	θ en °
3.4	88
surface témoin	135

RESISTANCE AUX TACHES ("STAIN RESISTANCE")

Préparation de l'échantillon à tester

10 Un film de Polyamide PA 6.6 présentant une surface de 50 cm² est introduit dans un bain d'éthanol et nettoyé à température ambiante sous ultrasons pendant 30 minutes, puis rincé à l'eau déminéralisée et chauffé pendant 2 heures dans de l'eau déminéralisée bouillante, ce afin d'éliminer les traces éventuelles d'oligomères du film.

15 Le film conditionné ainsi obtenu est immergé à température ambiante dans un volume de 250 ml d'une solution aqueuse contenant 2,5 g/l de copolymère à tester, pendant 2 heures sous agitation, puis rincé deux fois pendant 10 minutes à l'eau déminéralisée sous agitation, et laissé séché à l'air à une humidité relative de 80% pendant 7 jours.

Ce protocole permet d'obtenir une surface de film et une adsorption reproductibles. Seules les éventuelles chaînes de copolymère en interaction directe avec le film de PA sont laissées à la surface.

20 Une surface témoin est réalisée en suivant le même protocole mais en immergeant le film de PA dans une solution d'eau déminéralisée ne contenant pas de polymère.

On entendra donc ci-après par "surface témoin", le film de PA débarrassé de ses oligomères, puis immergé dans de l'eau déminéralisée et laissé sécher.

25 Test de coloration par le café (résistance aux taches – "stain resistance")

Le film de PA (50 cm²) testé a été traité comme ci-dessus décrit dans un volume de 250 ml de solution à 2,5g/l des copolymères 1.3 , 1.4 , 2.3 , 2.4 , 3.3 et 3.4 des exemples 1 à 3.

30 Le film de PA traité est immergé pendant 30 minutes dans du café (50 ml de solution aqueuse à 2% de Nescafé Expresso de Nestlé) à température ambiante, puis séché.

Sa coloration DE est ensuite mesurée par un chromamètre (Minolta CR-300 de Minolta) suivant les 3 axes L, a, b, par rapport à un film de PA " blanc " (surface témoin n'ayant pas été immergée dans du café):

$$DE_{\text{échantillon}} = \sqrt{DL^2 + Da^2 + Db^2}$$

35 avec $DL = L_{\text{échantillon}} - L_{\text{blanc}}$

$$Da = a_{\text{échantillon}} - a_{\text{blanc}}$$

$$Db = b_{\text{échantillon}} - b_{\text{blanc}}$$

La coloration de l'échantillon est ensuite normalisée par rapport à un film témoin (surface témoin) ayant subi la même immersion dans le café ; la coloration normalisée est égale

5 au rapport $R = DE_{\text{échantillon}} / DE_{\text{témoin}}$.

Lorsque ce rapport R est inférieur à 1, cela signifie que l'échantillon traité se colore moins que le témoin

Les résultats obtenus sont les suivants :

copolymère de l'exemple	taux de -COOH en meq /kg	taux de -NH ₂ en meq /kg	% AISNa (% SO ₃ ⁻)	R
1.3	51	47	1 (0,298)	1,21
1.4	62	26	1 (0,298)	1,03
2.3	120	128	4 (1,192)	1,01
2.4	140	73	4 (1,192)	0,87
3.3	81	84	2 (0,596)	1,06
3.4	108	45	2 (0,596)	0,91

10

ENLEVEMENT DE LA SALISSURE ("SOIL RELEASE")

- Prétraitement des moquettes -

15 Les solutions aqueuses de copolymère de traitement sont appliquées sur des pièces de moquette tuftée beige Sommer (référence New Neptune coloris J480, à velours 100 % polyamide, 1840 g/m²) par pulvérisation, de manière à obtenir un dépôt de copolymère (exprimé en sec) de 0.05, 0.1 ou 0.5 partie en poids pour 100 parties en poids de velours. On pulvérise 100 ml de solution de copolymère pour 100g de velours, la masse surfacique de la moquette "utile" (velours) est évaluée à 600 g/m² . Une pièce de

20 moquette non traitée sert de témoin.

- Test de tachage-détachage -

La méthode consiste à réaliser des taches diverses sur les pièces de moquette traitées à l'aide d'une solution de copolymère 3.4 et à procéder à leur détachage avec le produit de nettoyage selon les consignes données par le fournisseur.

- 5 Les pièces de moquette sont tachées avec les 4 produits tachants suivants :

- Café	de marque Carte noire Maxpax	10 gouttes
- Cirage	Shoe polish Kiwi de Kiwi	Frottement avec dépôt d'une petite quantité
- Stylo-bille	Noir de marque Bic	5 traits
- Rouge à lèvres	Rouge grenat profond 03 de Gemey	1 trait

Les pièces de moquette tachées sont laissées 24 heures puis détachées selon le protocole suivant.

- 10 - *Produit de nettoyage ayant servi pour l'enlèvement des taches :*

K2r (de K2r Produkte AG) nettoyant spécial en bombe

- *Méthode de détachage :*

1) Absorption de l'excès de liquide à l'aide d'un matériau non-tissé absorbant ou élimination par raclage ou grattage à la spatule de produits visqueux ou solides s'effritant.

15

2) Utilisation du détachant selon les indications du fabricant :

- pulvérisation de la mousse

- pénétration de la mousse à l'aide d'une brosse et d'un non-tissé absorbant puis peignage du velours

20

ce jusqu'à élimination totale de la tache ou impression de ne plus rien enlever (aucune trace sur le matériau non-tissé).

3) Séchage maximal avec le matériau non-tissé absorbant

4) Peignage du velours

5) Aspiration

25

6) Cotation

L'enlèvement des taches est coté par 5 personnes selon l'échelle suivante :

0 : pas d'enlèvement

1 : enlèvement faible

2 : enlèvement important

30

3 : enlèvement presque complet

4 : enlèvement total

On peut mettre des demi-points. Le résultat fourni est la moyenne de ces 5 notations. Un écart de 0.5 est considéré comme significatif

Les résultats obtenus sont les suivants :

% en poids de copolymère déposé (copolymère/velours)	café	cirage	stylo-bille	rouge à lèvres
0 (témoin non traité)	1,7	2,3	2,8	1,7
0.05% de copolymère 3.4	2,3	3,4	3,9	3,0

- 5 On constate que le prétraitement par le copolymère à faible concentration procure un meilleur enlèvement (soil release) des taches grasses et de café.

- Test d'encrassement-nettoyage -

- 10 Les opérations suivantes sont mises successivement en œuvre : traitement des pièces de moquette comme indiqué précédemment, encrassement, aspiration, nettoyage, avec mesures photométriques et calcul de l'enlèvement de la salissure.

Préparation des échantillons

On découpe, trois échantillons de pièces de moquette (180 mm x 200 mm) pré-traitées à l'aide d'une solution du copolymère 3.4 de l'exemple 3

- 15 *Encrassement des échantillons " au tonneau "*

On encrasse des cubes de mousse, dans un agitateur en grès rotatif, avec une suspension de poussière normalisée dans du perchloréthylène. On encrasse les échantillons en les fixant sur la paroi intérieure d'un tonneau cylindrique qui est mis en rotation et dans lequel ont été placés les cubes de mousse salis et séchés, des billes de porcelaine et un tétrapode. Ces échantillons salis sont photométrés.

20

Aspiration

On procède à l'aspiration des échantillons salis à l'aide d'un aspirateur prévu à cet effet.

Injection-Extraction

- 25 On réalise l'injection-extraction des échantillons prétraités en les fixant dans les trois alvéoles d'une plaque prévue à cet effet, et en utilisant une machine à injection-extraction avec une solution du produit de nettoyage.

Produit utilisé : Wetrok Retex (détergent faible de Wetrok))

Les échantillons sont ensuite séchés à l'air libre puis aspirés et photométrés.

Calculs

- 30 Les mesures photométriques des valeurs de réflectance sont effectuées avec un spectrophotomètre Datacolor Elrepho 2000, sous une longueur d'onde de 680 nm, sans UV, spot réglé sur 27.

On procède sur chaque échantillon à quatre mesures, desquelles est extraite la moyenne.

On obtient les valeurs suivantes :

- ♦ Echantillons neufs (non prétraités): Y_0
- ♦ Echantillons prétraités et salis : Y_1
- ♦ Echantillons prétraités, salis et nettoyés : Y_3

5 Le pourcentage d'élimination de la salissure est alors égal à $R' = \frac{Y_3 - Y_1}{Y_0 - Y_1} \times 100$

Les résultats obtenus sont les suivants :

% en poids de copolymère déposé (copolymère 3.4 /velours)	R en %
0 (témoin non traité)	39%
0,1%	62%
0,5%	63%

- 10 On constate que le prétraitement des moquettes en polyamide permet un meilleur enlèvement de la salissure (soil release) au nettoyage par un détergent, et qu'une faible quantité (0,1%) de copolymère est suffisante.

DETERGENCE

- 15 - Matériaux -
- . moquette en fibre de polyamide, de couleur blanc cassé
 - . source des taches
 - * huile de moteur usagée
 - * rouge à lèvres (rouge vif de Revlon)
 - 20 * sauce spaghetti "Old World"
 - * cirage noir "Kiwi" pour chaussure
 - * thé
 - * café
 - . balance analytique
 - 25 . micropipette
 - . éponge d'application
 - . serviette en papier blanc
 - . chronomètre
 - . aspirateur "Dirt Devil"
 - 30 . nettoyeur à la vapeur "Bissel"
 - . concentré pour nettoyage à la vapeur "Rug Doctor"
 - Préparation des moquettes -

1) la moquette est tout d'abord nettoyée d'un côté à l'autre, devant et derrière, à l'aide du détergent Rug Color dilué selon les indications de la marque (2 oz. par gallon, soit environ 15g/l), en utilisant un appareil de nettoyage à vapeur Bissel.

2) après séchage, la moquette est découpée en carrés de 4"x4" (environ 10x10cm²) qui sont marqués en dessous pour s'assurer que tous les poils sont orientés dans la même direction d'un carré à l'autre pour obtenir des caractéristiques d'apparence similaire (moindre réflexion).

3) les échantillons de moquette sont ensuite marqués pour indiquer les essais et les produits.

10 - Test de tache-nettoyage -

1) on effectue deux essais pour chaque tache. La réflectance avant tache, Rd1, des échantillons de moquette est mesurée.

2) on réalise les taches d'huile en utilisant la micro-pipette ; les taches cireuses sont d'abord pesées sur l'éponge d'application et ensuite appliquées sur les échantillons de moquette.

Les taches d'huile sont appliquées à la dose de $0,12 \pm 0,05$ g pour chaque échantillon de moquette à l'intérieur d'un masque carré de 2"x2" (environ 5x5 cm²) à l'aide d'une spatule. Les cires sont appliquées à une dose pondérale de $0,15 \pm 0,05$ g.

3) on laisse les taches sécher pendant la nuit avant le nettoyage. On mesure la réflectance des échantillons de moquettes tachées, Rd2, avant nettoyage.

4) en suivant les recommandations données sur l'étiquette que porte la moquette, les échantillons sont séchés quatre fois (chaque fois pendant 5 secondes), en utilisant les serviettes en papier absorbant blanc.

5) les échantillons sont ensuite traités par vaporisation à une distance de 4-6" (environ 10-15 cm), de $4,0 \pm 0,1$ g du produit de nettoyage liquide aqueux suivant

. sodium lauryl sulfate	2 %
. sodium polyacrylate	1%
. propylène glycol	3%
. parfum	0,05 %
. eau	qsp 100%

de pH 9, additionné de 0,25% à 1% de son poids de copolymère sulfoné préparé ci-dessus

6) on laisse reposer le produit pour permettre à la mousse formée de pénétrer dans les taches.

7) en utilisant une serviette sèche en papier blanc absorbant, on nettoie les taches en frottant cinq fois du sommet de la tache à travers le centre ; on tourne la serviette en papier pour obtenir une surface propre et on frotte encore cinq fois du bas de la tache à travers le centre.

8) on répète les étapes 5) à 7) quatre fois supplémentaires pour chaque échantillon, pour un total de 5 cycles de nettoyage.

9) on sèche les moquettes puis on aspire. On mesure alors le réflectance Rd3 des échantillons de moquette nettoyées.

- 5 L'enlèvement des taches (soil removal) R" est calculé comme suit :

$$R'' = \frac{Rd2 - Rd3}{Rd2 - Rd1} \times 100$$

Les résultats obtenus (valeurs de R" en %) sont les suivants

- 10 (mesures photométriques des valeurs de réflectance effectuées avec un spectrophotomètre Datacolor Elrepho 2000, sous une longueur d'onde de 680 nm, sans UV, spot réglé sur 27)

formulation	rouge à lèvre	huile de vidange	café	thé	sauce spaghetti
standard	17,35	34,24	87,8	85,14	51,47
standard + 0,5 % de copolymère 3.4	49	69,9	100	90	63,29
standard + 1% de copolymère 3.4	61,22	87,1	100	97,07	73,5

REVENDICATIONS

1) Copolymère (C) hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant

- au moins une unité polyoxyalkylène (POA)

5 - et au moins une unité polyamide sulfonée (PAS)

ledit copolymère (C) étant caractérisé en ce que

- ladite unité polyoxyalkylène (POA) comprend de 2 à 200, de préférence de 5 à 150 motifs oxyalkylène semblables ou différents, dont le reste alkylène linéaire ou ramifié contient de 2 à 12, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 2 ou

10 3 atomes de carbone

- ladite unité polyamide sulfonée (PAS) comprend,

(i) des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mNS) semblables ou différents de formule (mNS¹) et/ou (mNS²)

-C(O)-A-C(O)-N(R)-D-N(R)- (mNS¹) (dicarbonyle/diimino)

15 et/ou -C(O)-K-N(R)- (mNS²) ("lactame")

et/ou -C(O)-K-N(R)-C(O)-A-C(O)- (mNS³) ("lactame"/dicarbonyle)

et/ou -N(R)-D-N(R)-C(O)-K-N(R)- (mNS⁴) (diimino/"lactame")

formules dans lesquelles

. A représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique

20 . D représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène ou d'azote tertiaire

. K représente un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique

. les symboles R sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou

25 un groupe alkyle en C₁-C₄

(ii) des motifs polyfonctionnels sulfonés (mS) semblables ou différents de formule

-V-Q(L-SO₃M)_n-W- où

. les symboles V et W, identiques ou différents, représentent un groupe

. carbonyle -C(O)-

30 . oxy -O-

. imino -NH-

. ou (R)imino -N(R)- où R représente un groupe alkyle en C₁-C₄

. le symbole Q représente un groupe hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique

35 . L est un lien valentiel ou un groupe alkylène, alcoxyalkylène, oxyalkylène, arylène, alkylarylène, alcoxyarylène

. M représente un atome d'hydrogène ou un cation alcalin

. n est supérieur ou égal à 1

(iii) et des groupes liants (glPAS) des motifs de ladite unité polyamide sulfonée (PAS)

-C(O)-O- et/ou -O-C(O)- et/ou -C(O)-N(R)- et/ou -N(R)-C(O)-
où R, semblable ou différent, représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en
5 C₁-C₄

* le taux de fonctions SO₃M, exprimé en masse de fonction SO₃⁻, dans ladite ou
lesdites unités (PAS) est tel qu'il représente au moins 0,1%, de préférence au moins
0,2%, tout particulièrement au moins 0,4%, notamment de 0,4 à 15% de la masse totale
de copolymère (C)

10 * le rapport masse de l'ensemble des unités (POA) / masse de l'ensemble des unités
(PAS) est de 95/5 à 30/70, de préférence de 90/10 à 40/60, tout particulièrement de
85/15 à 50/50

* le nombre de fonctions amino -NH₂ présentes dans ledit copolymère (C) est d'au plus
80 milliéquivalents par kilogramme de copolymère (C)

15 * le nombre de fonctions carboxy -COOH présents dans ledit copolymère (C) est d'au
moins d'au moins 80 milliéquivalents, de préférence d'au moins 100 milliéquivalents par
kilogramme de copolymère (C).

20 2) Copolymère (C) selon la revendication 1), caractérisé en ce qu'il présente une
masse moléculaire en nombre inférieure ou égale à 100 000, de préférence inférieure ou
égale à 70 000, tout particulièrement de 5 000 à 60 000.

25 3) Copolymère (C) selon la revendication 1) ou 2), caractérisé en ce qu'il est
linéaire séquencé.

4) Copolymère (C) selon la revendication 3), caractérisé en ce que le rapport
nombre de motifs (POA) / nombre de motifs (PAS) est de 1/2 à 2/1.

30 5) Copolymère (C) selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisé
en ce qu'il comprend en outre dans son ou ses unité(s) polyamide(s) (PAS) des motifs
polyfonctionnels autres, particulièrement :

* des motifs dicarbonyles non sulfonés (mD) de formule -C(O)-A-C(O)-, où A
représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,
semblables ou non au sous-motif dicarbonyle du motif (mNS¹) ou (mNS³), non liés à un
35 sous-motif diimino-N(R)-D-N(R)- ou à un sous-motif "lactame" -C(O)-K-N(R)-

* et/ou des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mP) de formule

(i) -X-E-Y- où

. les symboles X et Y, identiques ou différents, représentent un groupe

. oxy -O-

. imino -NH-

. ou (R)imino -N(R)- où R représente un groupe alkyle en C₁-C₄

5 . le symbole E représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, polyvalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) d'oxygène ou d'azote tertiaire, ledit groupe polyvalent étant lié à au moins un groupe X et à au moins un groupe Y,

ou (ii) -C(O)-E'-C(O)- où

10 . le symbole E' représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique substitué par au moins une fonction hydroxy ou carboxy

6) Copolymère (C) selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisé en ce que l'unité (PAS) comprend des motifs correspondant aux polyamides aliphatiques PA 4, PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6.6, PA 4.6, PA 10.6 et contenant en outre des motifs sulfonés, de préférence dicarbonyles sulfonés, sulfosuccinoyl ou sulfoisophtaloyl tout particulièrement, tout ou partie des motifs dicarbonyles aliphatiques non sulfonés pouvant être remplacée par des motifs dicarbonyles aromatiques.

7) Copolymère (C) selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisé en ce que chaque unité polyoxyalkylène (POA) est liée à une unité polyamide sulfonée (PAS) par l'intermédiaire de groupes liants semblables ou différents comprenant au moins un hétéroatome N, O , S , de préférence par l'intermédiaire de groupes amides, esters, carbamates, oxy, ureylène ou thio.

8) Procédé de préparation du copolymère (C) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 7), par polycondensation des monomères (M) dont dérive l'unité (PAS) en présence d'un prépolymère (PP) contenant l'unité polyoxyalkylène (POA) et portant des motifs ou fonctions susceptibles de se condenser ou réagir avec au moins un desdits monomères, et éventuellement postréaction avec un agent consommateur de fonctions amino -NH₂.

9) Procédé selon la revendication 8), caractérisé en ce que les monomères (M) sont choisis parmi ceux dont dérivent les polyamides aliphatiques du type PA 4, PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6.6, PA 4.6, PA 10.6 et comprenant en outre des monomères sulfonés, de préférence acides dicarboxyliques sulfonés, tout particulièrement acides sulfosucciniques ou sulfoisophtaliques, tout ou partie des acides dicarboxyliques aliphatiques non sulfonés pouvant être remplacée par des acides dicarboxyliques aromatiques.

10) Procédé selon la revendication 8) ou 9), caractérisé en ce que le prépolymère (PP) présentant une chaîne polyoxyalkylène (POA) portant des motifs susceptibles de se condenser ou réagir avec au moins un desdits monomères dont dérive le polyamide sulfoné, présente au moins une terminaison alcool, amine, acide, époxy ou uréthane.

11) Procédé selon l'une quelconque des revendication 8) à 10), caractérisé en ce que l'opération de polycondensation des monomères (M) dont dérive l'unité (PAS) en présence dudit prépolymère (PP) contenant l'unité polyoxyalkylène (POA) peut être réalisée :

- par mise en contact du prépolymère (PP) et des différents monomères (M) sous forme de poudre, sous forme liquide, ou en solution aqueuse,
- * les quantités relatives des différents monomères (M) étant telles que le rapport molaire nombre de leurs fonctions carboxyliques / nombre de leurs fonctions amines soit d'au moins 1, de préférence d'au moins 1,05, tout particulièrement d'au moins 1,1
- * la quantité de monomère sulfoné, exprimée en masse de SO_3 , est telle qu'elle représente au moins 0,1%, de préférence au moins 0,2%, tout particulièrement au moins 0,4%, notamment de 0,4 à 15% de la masse totale de monomères (M) et prépolymère (PP) mise en oeuvre
- * les quantités relatives de prépolymère (PP) et de monomères (M) étant telles que le rapport masse du prépolymère (PP) / masse de l'ensemble des monomères (M) est de 95/5 à 30/70, de préférence de 90/10 à 40/60, tout particulièrement de 85/15 à 50/50
 - puis polycondensation proprement dite sous atmosphère inerte, à une température de l'ordre de 190 à 280 °C, de préférence de l'ordre de 220 à 270°C, avec distillation de l'eau formée
 - et éventuellement postcondensation ou post réaction du copolymère formé avec un composé consommateur de fonctions amino $-\text{NH}_2$, en quantité telle que la quantité de fonctions $-\text{NH}_2$ éventuellement présentes dans le copolymère final ne représente pas plus de 80 milliéquivalents par kilogramme de copolymère final.

30

12) Procédé selon la revendication 11), caractérisé en ce que ledit composé susceptible de consommer les fonctions amino $-\text{NH}_2$ est un

- acide carboxylique, de préférence l'acide succinique, l'acide isophtalique sulfonate de sodium
- anhydride carboxylique, de préférence l'anhydride succinique, l'anhydride phtalique, l'anhydride maléique
- époxyde mono ou poly fonctionnel, de préférence un époxycalcane contenant de 4 à 18 atomes de carbone

- monoisocyanate, de préférence l'isocyanate de dodécane
- acrylate ou méthacrylate quaternaire

13) Procédé selon la revendication 12), caractérisé en ce que ledit composé
5 susceptible de consommer les fonctions amino $-NH_2$ est mis en œuvre selon une quantité telle que la quantité de fonctions $-NH_2$ éventuellement présentes dans le copolymère final ne représente pas plus de 80 milliéquivalents par kilogramme de copolymère final.

10 14) Agent détergent des surfaces dures ou textiles, notamment en polymère synthétique, tout particulièrement des surfaces textiles en polyamide, et/ou agent susceptible d'apporter auxdites surfaces des propriétés de résistance aux taches et/ou permettant de faciliter l'enlèvement des taches et de la salissure desdites surfaces,
15 caractérisé en ce qu'il comprend au moins un copolymère (C) hydrosoluble ou hydrodispersable faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 7), ou susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 8) à 13).

15 15) Utilisation du copolymère (C) hydrosoluble ou hydrodispersable faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 7), ou susceptible d'être obtenu selon l'une
20 quelconque des revendications 8) à 13), comme agent détergent des surfaces dures ou textiles, notamment en polymère synthétique, tout particulièrement des surfaces textiles en polyamide, et/ou comme agent susceptible d'apporter auxdites surfaces des propriétés de résistance aux taches et/ou permettant de faciliter l'enlèvement des taches et de la salissure desdites surfaces.

25

16) Procédé pour nettoyer les surfaces dures ou textiles, notamment en polymère synthétique, tout particulièrement les surfaces textiles en polyamide, et/ou pour apporter
auxdites surfaces des propriétés de résistance aux taches et/ou pour faciliter l'enlèvement des taches et de la salissure desdites surfaces, par traitement non
30 permanent desdites surfaces à l'aide du copolymère (C) hydrosoluble ou hydrodispersable faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 7), ou susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 8) à 13), ledit copolymère (C) étant présent en solution ou dispersion aqueuse.

35 17) Utilisation ou procédé selon la revendication 15) ou 16), caractérisé(e) en ce que la surface considérée est une paroi de douche.

18) Utilisation ou procédé selon la revendication 15) ou 16), caractérisé(e) en ce que la surface considérée est du linge, des vêtements ou sous-vêtements, de préférence en polyamide.

5 19) Utilisation ou procédé selon la revendication 15) ou 16), caractérisé(e) en ce que la surface considérée est un tapis ou une moquette, de préférence en polyamide.

20) Utilisation ou procédé selon la revendication 17) ou 19), caractérisé(e) en ce que ledit copolymère (C) est mis en oeuvre à raison de 0,01 à 5, de préférence de 0,05
10 à 3 g/m² de surface.

21) Compositions détergentes pour le nettoyage des surfaces dures ou textiles, notamment en polymère synthétique, tout particulièrement des surfaces textiles en polyamide, et/ou pour apporter auxdites surfaces des propriétés de résistance aux
15 taches et/ou faciliter l'enlèvement des taches et de la salissure desdites surfaces, caractérisées en ce qu'elles comprennent au moins un copolymère (C) hydrosoluble ou hydrodispersable faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 7), ou susceptible d'être obtenu selon l'une quelconque des revendications 8) à 13).

20 22) Compositions détergentes selon la revendication 21), caractérisées en ce qu'elles et comprennent de 0,05 à 10, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de copolymère (C)

23) Compositions détergentes selon la revendication 21) ou 22), caractérisées en
25 ce qu'elles sont destinées au rinçage des parois de douche et comprennent de l'eau, un agent chélatant et au moins un agent tensioactif.

24) Méthode de nettoyage des parois de douche par humidification de la surface des parois avec de l'eau et pulvérisation sur lesdites parois humides de la composition
30 faisant l'objet de la revendication 23).

25) Méthode selon la revendication 24), caractérisée en ce que ladite paroi est en porcelaine, en carreaux de céramique, en plexiglass ou en fibres de verre.

35 26) Compositions détergentes selon la revendication 21) ou 22), caractérisées en ce qu'elles sont destinées au lavage et/ou rinçage et/ou adoucissage du linge, des vêtements ou sous-vêtements, en polyamide de préférence.

27) Compositions détergentes selon la revendication 21) ou 22), caractérisées en ce qu'elles sont destinées au nettoyage des tapis et moquettes, en polyamide de préférence.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/37 C08G69/40 C08G69/48

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 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 685 001 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 June 1993 (1993-06-18) claims; examples ---	1-13
A	WO 92 02570 A (DU PONT DE NEMOURS) 20 February 1992 (1992-02-20) cited in the application claims; examples 1-3 ---	1-13
A	US 3 734 874 A (C. KIBLER ET AL.) 22 May 1973 (1973-05-22) cited in the application claims ---	1-13
A	EP 0 759 459 A (TEIJIN LTD) 26 February 1997 (1997-02-26) claims ---	1-13
	-/--	

☒ 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

26 June 2000

Date of mailing of the international search report

03/07/2000

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

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00537

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 192 167 A (UNILEVER NV) 8 February 1974 (1974-02-08) cited in the application claims -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00537

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2685001	A	18-06-1993	NONE		
WO 9202570	A	20-02-1992	US	5164261 A	17-11-1992
			AU	8444491 A	02-03-1992
			US	5468554 A	21-11-1995
US 3734874	A	22-05-1973	US	3779993 A	18-12-1973
EP 0759459	A	26-02-1997	AU	706442 B	17-06-1999
			AU	6197996 A	20-02-1997
			CA	2183412 A	18-02-1997
			CN	1149601 A	14-05-1997
			JP	9249805 A	22-09-1997
			US	5849822 A	15-12-1998
			JP	9176412 A	08-07-1997
FR 2192167	A	08-02-1974	GB	1440913 A	30-06-1976
			AT	602573 A	15-09-1977
			AU	472356 B	20-05-1976
			AU	5791973 A	16-01-1975
			BE	802276 A	14-01-1974
			CA	997242 A	21-09-1976
			CH	573468 A	15-03-1976
			DE	2335044 A	24-01-1974
			FI	57611 B	30-05-1980
			IT	991723 B	30-08-1975
			JP	1135984 C	28-02-1983
			JP	49059102 A	08-06-1974
			JP	57026320 B	03-06-1982
			NL	7309648 A	15-01-1974
			NO	140561 B	18-06-1979
			US	4088610 A	09-05-1978
			ZA	7304624 A	27-03-1974

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/00537

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C11D3/37 C08G69/40 C08G69/48

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 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 685 001 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 juin 1993 (1993-06-18) revendications; exemples ---	1-13
A	WO 92 02570 A (DU PONT DE NEMOURS) 20 février 1992 (1992-02-20) cité dans la demande revendications; exemples 1-3 ---	1-13
A	US 3 734 874 A (C. KIBLER ET AL.) 22 mai 1973 (1973-05-22) cité dans la demande revendications ---	1-13
A	EP 0 759 459 A (TEIJIN LTD) 26 février 1997 (1997-02-26) revendications ---	1-13
	--- -/--	

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/07/2000

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

Boeker, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/00537

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	FR 2 192 167 A (UNILEVER NV) 8 février 1974 (1974-02-08) cité dans la demande revendications -----	1-27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

emande internationale No

PCT/FR 00/00537

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2685001	A	18-06-1993	AUCUN	
WO 9202570	A	20-02-1992	US 5164261 A	17-11-1992
			AU 8444491 A	02-03-1992
			US 5468554 A	21-11-1995
US 3734874	A	22-05-1973	US 3779993 A	18-12-1973
EP 0759459	A	26-02-1997	AU 706442 B	17-06-1999
			AU 6197996 A	20-02-1997
			CA 2183412 A	18-02-1997
			CN 1149601 A	14-05-1997
			JP 9249805 A	22-09-1997
			US 5849822 A	15-12-1998
			JP 9176412 A	08-07-1997
FR 2192167	A	08-02-1974	GB 1440913 A	30-06-1976
			AT 602573 A	15-09-1977
			AU 472356 B	20-05-1976
			AU 5791973 A	16-01-1975
			BE 802276 A	14-01-1974
			CA 997242 A	21-09-1976
			CH 573468 A	15-03-1976
			DE 2335044 A	24-01-1974
			FI 57611 B	30-05-1980
			IT 991723 B	30-08-1975
			JP 1135984 C	28-02-1983
			JP 49059102 A	08-06-1974
			JP 57026320 B	03-06-1982
			NL 7309648 A	15-01-1974
			NO 140561 B	18-06-1979
			US 4088610 A	09-05-1978
			ZA 7304624 A	27-03-1974