



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 882 117 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**13.11.2002 Bulletin 2002/46**

(51) Int Cl.7: **C11D 1/62**, C11D 1/60,  
C11D 3/22, C11D 3/37

(21) Numéro de dépôt: **97906221.3**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR97/00304**

(22) Date de dépôt: **19.02.1997**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 97/031085 (28.08.1997 Gazette 1997/37)**

(54) **AGENT ANTISALISSURE ET PROCEDE DE TRAITEMENT DES ARTICLES A BASE DE COTON TISSE**

SCHMUTZABWEISENDES MITTEL UND VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON GEWEBTEN BAUMWOLLARTIKELN

SOIL-REPELLENT AGENT AND METHOD FOR TREATING ARTICLES BASED ON WOVEN COTTON

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

- **MARCHAND, Jean-Pierre**  
F-69003 Lyon (FR)
- **WONG, Kenneth**  
F-75010 Paris (FR)

(30) Priorité: **20.02.1996 FR 9602181**

(43) Date de publication de la demande:  
**09.12.1998 Bulletin 1998/50**

(74) Mandataire: **Fabre, Madeleine-France et al**  
**Rhodia Services,**  
**Direction de la Propriété Industrielle,**  
**40, rue de la Haie-Coq**  
**93306 Aubervilliers Cedex (FR)**

(73) Titulaire: **RHODIA CHIMIE**  
**92408 Courbevoie Cédex (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 398 137**                      **GB-A- 916 555**  
**US-A- 3 597 416**                      **US-A- 4 179 382**  
**US-A- 4 214 997**                      **US-A- 4 576 729**  
**US-A- 4 741 842**                      **US-A- 4 830 784**  
**US-A- 4 873 003**

(72) Inventeurs:  
• **CHILOU, Emmanuelle**  
F-92100 Boulogne-Billancourt (FR)  
• **DAVID, Claire**  
F-37540 Saint-Cyr-sur-Loire (FR)  
• **FLEURY, Etienne**  
F-69540 Irigny (FR)

**EP 0 882 117 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

**Description**

**[0001]** La présente invention a pour objet un procédé de traitement anti-salissure des articles à base de coton tissé, par dépôt d'un agent anti-salissure sur ledit article au cours d'une ou plusieurs d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage et un agent antisalissure des articles à base de coton tissé.

**[0002]** Un premier objet de l'invention consiste en un procédé de traitement antisalissure des articles à base de coton tissé, par dépôt sur ledit article, au cours d'une ou plusieurs opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage, d'un agent antisalissure amphiphile soluble ou dispersible dans le milieu de traitement, ledit agent anti-salissure présentant

- . au moins un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (FAd.) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton par interaction électrostatique
- . et au moins un motif contenant au moins 4 atomes de carbone, à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer ledit agent à l'interface coton/eau, ledit motif (MH) étant lié chimiquement au motif porteur d'une fonction à caractère cationique (FAd.) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile choisie parmi les polysaccharides et les oligomères, polymères ou copolymères de l'alcool vinylique,

ledit agent anti-salissure étant mis en oeuvre au lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage, au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation de rinçage et/ou d'adoucissage ou au séchage par l'intermédiaire d'un support absorbant.

**[0003]** Selon l'invention, ledit procédé permet de traiter contre la salissure les articles en fibres de coton tissées ; celui-ci convient également pour le traitement d'articles constitués de mélange de fibres de coton et de fibres autres, naturelles, artificielles ou synthétiques, telles que viscose, polyesters, fibres polyacryliques ..., les fibres autres que le coton pouvant représenter jusqu'à 65% du mélange de fibres.

**[0004]** On entend par fonction à caractère cationique (MC), toute fonction qui est soit cationique en tant que telle soit présentant un atome électrophile.

**[0005]** Parmi les fonctions à caractère cationique, on peut citer les groupements ammonium, phosphonium, les groupements dérivés des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des bétaines, des sultaines, des glycinates ...

**[0006]** Le motif contenant au moins 4 atomes de carbone, à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer l'agent antisalissure à l'interface coton/eau, favorise, dans le milieu, le partage de la molécule antisalissure entre l'eau et la surface de l'article à base de coton tissé.

Ces motifs à caractère hydrophobe permettent d'augmenter, au moins localement, l'épaisseur de la couche superficielle de charges électrostatiques sur le coton.

D'une manière préférentielle, ces motifs à caractère hydrophobe sont également susceptibles d'interagir avec des composants des salissures.

**[0007]** Les contre-ions susceptibles de former un sel avec lesdites fonctions cationiques, peuvent être de nature quelconque.

On peut citer les ions halogénures (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ...), acétate, sulfate, sulfonate, phosphate ...

**[0008]** Parmi les contre-ions préférentiels, on peut citer notamment les ions Br<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>.

**[0009]** Parmi les motifs à caractère hydrophobe (MH), on peut citer les groupements alkyles, alcényles, linéaires, ramifiés ou cycliques, aryles, ... contenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone. On peut citer tout particulièrement les groupements alkyles en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>.

**[0010]** Les quantités de motifs porteurs de fonctions à caractère cationique (MC) sont telles qu'elles assurent lors du traitement un accrochage suffisant de la molécule d'agent antisalissure à la surface de l'article en coton.

Des quantités de 0,1 à 40 parties en poids de fonctions cationiques pour 100 parties en poids d'agent antisalissure sont généralement satisfaisantes.

Dans le cas des fonctions ammonium, celles-ci peuvent représenter de 0,01 à 4 gramme(s) d'azote pour 100 grammes d'agent antisalissure.

**[0011]** Les quantités de motifs à caractère hydrophobes (MH) sont telles qu'elles assurent lors du traitement, à la molécule antisalissure une balance hydrophile/hydrophobe (HLB) supérieure à 15 lui permettant de se partager entre l'eau et la surface de l'article à base de coton tissé.

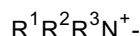
**[0012]** L'hydrophilie de la molécule antisalissure est telle que cette dernière puisse s'éliminer au lavage suivant en même temps que les salissures.

**[0013]** Parmi les agents antisalissures, on peut citer notamment les guars alkyles cationiques, les hydroxypropyl-guars alkyles cationiques.

**[0014]** On peut également citer, à titre de produit industriel nouveau constituant un deuxième objet de l'invention, un agent antisalissure oligomère, polymère ou copolymère présentant

- au moins un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton et son contre-ion
- et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) contenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone, susceptible de configurer ledit agent à l'interface coton/eau, lié chimiquement au motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile constituée par un oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool vinylique.

**[0015]** D'une manière préférentielle, les fonctions à caractère cationique (MC) sont des fonctions ammonium de formule



où

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>

- sont semblables ou différents et représentent H ou un radical alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué, notamment par une ou plusieurs fonction(s) hydroxyle(s),
- ou bien forment ensemble, avec l'atome d'azote N<sup>+</sup>, au moins un cycle aromatique ou non aromatique,

lesdites fonctions à caractère cationique (MC) étant liées chimiquement à la chaîne oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool polyvinylique directement par liaison C-C ou indirectement par l'intermédiaire d'un groupement bivalent ou polyvalent hydrocarboné contenant au moins un hétéroatome.

Parmi les fonctions à caractère cationique (MC), on peut notamment mentionner celles dérivées du chlorure ou bromure de glycidyltriméthylammonium, chlorure du chloro-1, hydroxy-2 propyl triméthylammonium.

Parmi les groupement bivalents ou polyvalents hydrocarbonés contenant au moins un hétéroatome, on peut citer les ponts éthers, esters, uréthanes, acétals, amides ...

Parmi les contre-ions susceptibles de former un sel avec ces fonctions à caractère cationique, on peut citer les ions halogénures (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ...), acétate, sulfate, sulfonate, phosphate ...

**[0016]** Parmi les motifs à caractère hydrophobe (MH), on peut mentionner les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, linéaires de préférence, contenant de 8 à 20 atomes de carbone, ceux-ci pouvant être liés chimiquement à la chaîne oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool polyvinylique directement par liaison C-C ou indirectement par l'intermédiaire d'un groupement bivalent ou polyvalent hydrocarboné contenant au moins un hétéroatome.

Parmi les groupement bivalents ou polyvalents hydrocarbonés contenant au moins un hétéroatome, on peut citer les ponts éthers, esters, uréthanes, acétals, amides ...

D'une manière préférentielle, ledit agent contient de l'ordre de 0,1 à 10 , de préférence de 1 à 6 motifs porteurs d'une fonction à caractère cationique (MC) pour 100 unités monomères de l'oligomère. du polymère ou du copolymère d'alcool polyvinylique, et de 0,01 à 10 , de préférence de 0,1 à 5 motifs à caractère hydrophobe (MH) pour 100 unités monomères du polymère ou copolymère d'alcool polyvinylique.

Parmi les oligomères, polymères et copolymères d'alcool vinylique constituant la chaîne hydrophile, on peut mentionner ceux de masse moléculaire de 500 à 500 000, de préférence de l'ordre de 1000 à 100 000 ; lesdits copolymères peuvent contenir jusqu'à 5% en mole d'unités dérivées d'au moins un comonomère tel que l'acétate de vinyle, l'éthylène, l'anhydride maleique ...

**[0017]** Ledit agent antisalissure faisant l'objet de l'invention peut être obtenu par exemple par modification d'un homopolymère ou d'un copolymère de l'acétate de vinyle, au moins partiellement hydrolysé en alcool (co)polyvinylique (c'est-à-dire hydrolysé jusqu'à au moins 80%) à l'aide de composés précurseurs des motifs porteurs de fonction cationique (MC) et des motifs hydrophobes (MH) ; cette modification fait intervenir des réactions de substitution (par exemple estérification, acétalisation, éthérification ...) bien connues de l'homme de l'art et décrites en particulier dans "Polyvinyl Alcohol Developments" - Ed. C. A. Finch (Wiley) - pages 183 et suivantes et 84 et suivantes.

Il peut également être préparé par copolymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle et de comonomères précurseurs des motifs porteurs de fonction cationique (MC) et des motifs hydrophobes (MH) suivie d'une hydrolyse. Ce type de procédé est également bien connu de l'homme de l'art et décrit dans "Polyvinyl Alcohol Developments" - Ed. C. A. Finch (Wiley).

Ainsi un agent antisalissure particulier peut être obtenu par modification d'un alcool polyvinylique à l'aide de chlorure de (2,3-époxypropyl) triméthylammonium suivie d'une modification à l'aide d'un alkylisocyanate.

**[0018]** Les quantités d'agent anti-salissure pouvant être mises en oeuvre selon le procédé de traitement de l'invention, sont fonction de la nature de la molécule mise en oeuvre.

Celles-ci peuvent être de 0,05 à 5 gramme(s) par litre de milieu de traitement.

**[0019]** Selon l'invention, l'agent antisalissure peut être mis en oeuvre au cours d'une opération de lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage en poudre ou liquide (composition détergente), le milieu de traitement étant constitué par le bain de lavage.

Les compositions détergentes en poudre ou liquides peuvent contenir de 0,02 à 20% de leur poids dudit agent antisalissure.

**[0020]** A côté dudit agent antisalissure, peuvent être présents d'autres additifs du type de ceux décrits ci-après :

- AGENTS TENSIO-ACTIFS, en quantités correspondant à environ 3-40% en poids par rapport à la composition détergente, agents tensio-actifs tels que agents tensio-actifs anioniques

- les alkylesters sulfonates de formule  $R-CH(SO_3M)-COOR'$ , où R représente un radical alkyle en  $C_8-20$ , de préférence en  $C_{10}-C_{16}$ , R' un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , de préférence en  $C_1-C_3$  et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en  $C_{14}-C_{16}$  ;
- les alkylsulfates de formule  $ROSO_3M$ , où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $C_5-C_{24}$ , de préférence en  $C_{10}-C_{18}$ , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés oxyéthylénés (OE) et/ou oxypropylénés (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  $C_2-C_{22}$ , de préférence en  $C_6-C_{20}$ , R' un radical alkyle en  $C_2-C_3$ , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés oxyéthylénés (OE) et/ou oxypropylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
- les sels d'acides gras saturés ou insaturés en  $C_8-C_{24}$ , de préférence en  $C_{14}-C_{20}$ , les alkylbenzènesulfonates en  $C_9-C_{20}$ , les alkylsulfonates primaires ou secondaires en  $C_8-C_{22}$ , les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates

le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...)

agents tensio-actifs non-ioniques

- les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyoxyéthylénés polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en  $C_6-C_{12}$  et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;
- les glucosamide, glucamide, glycérolamide ;
- les alcools aliphatiques en  $C_8-C_{22}$  polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.
- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
- les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl  $C_{10}-C_{18}$  diméthylamines, les oxydes d'alkoxy  $C_8-C_{22}$  éthyl dihydroxy éthylamines ;
- les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;
- les amides d'acides gras en  $C_8-C_{20}$
- les acides gras éthoxylés
- les amides gras éthoxylés
- les amines éthoxylées

agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques

- . les alkyldiméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthylbétaines, les alkyltriméthylsulfobétaines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines
- . les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.

- ADJUVANTS AMÉLIORANT LES PROPRIÉTÉS DES AGENTS TENSIO-ACTIFS (AGENTS "BUILDERS"), en quantités correspondant à environ 5-50%, de préférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides, ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, agents builders tels que

adjuvants ("builders") inorganiques

- . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétophosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
- . les tetraborates ou les précurseurs de borates
- . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839
- . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux
- . les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3, décrits dans EP-A-488 868
- . les aminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X ... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée

adjuvants ("builders") organiques

- . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates ...)
- . les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que
- . les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels)
- . 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)-nitrilotriacétates)
- . les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels (2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates, )
- . les esters polyacétals carboxyliques
- . l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels
- . les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique
- . les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés

- AGENTS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-20%, de préférence environ 1-10% en poids, éventuellement associés à des ACTIVATEURS DE BLANCHIMENT, en quantités d'environ 0,1-60%, de préférence d'environ 0,5-40% en poids, agents et activateurs tels que

agents de blanchiment

- . 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

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, l'octaacétyl lactose ...

- . les acides percarboxyliques et leurs sels tels que le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté, le mé-tachloroperbenzoate de magnésium, l'acide 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrique, l'acide 6-nonylamino-6-oxoperoxyacproïque, l'acide diperoxydodécanedioïque, le nonylamide de l'acide peroxy succinique, l'acide décylidiperoxy succinique.

## EP 0 882 117 B1

Ces agents peuvent être associés à au moins un des agents anti-salissures ou anti-redéposition mentionnés ci-après.

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

- 5 - AGENTS ANTI-SALISSURES autres, en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que
  - 10 . les dérivés celluloses tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
  - 10 . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)
  - 10 . les alcools polyvinyliques
  - 15 . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;
  - 20 . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)
  - 20 . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)
  - 25 . les copolymères polyesters sulfonés dérivés d'acide, anhydride ou diester téréphtalique, isophtalique et sulfoisophtalique et d'un diol (FR-A-2 720 399)
- 30 - AGENTS ANTI-REDEPOSITION, 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
  - 35 . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)
  - 35 . la carboxyméthylcellulose
  - 35 . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)
  - 35 . les polyvinylpyrrolidones
- 40 - AGENTS CHELATANTS du fer et du magnésium, en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids, agents tels que
  - 45 . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyl éthylènediaminetricacétates, nitrilotriacétates
  - 45 . les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)
  - 45 . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes
- 50 - AGENTS DISPERSANTS POLYMERIQUES, en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que
  - 55 . 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 maleique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylénemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide arylique et d'anhydride maleique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)
  - 55 . les polyéthylène glycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000
- AGENTS DE FLUORESCENCE (BRIGHTENERS), en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que

## EP 0 882 117 B1

les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, azoles, methinecyanines, thiophènes ... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York-1982-)

- AGENTS SUPPRESSEURS DE MOUSSES, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que
  - . les acides gras monocarboxyliques en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras
  - . les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires
  - . les N-alkylaminotriazines
  - . les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates
  - . les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice
- AGENTS ADOUCISSANTS, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles
- ENZYMES en quantité pouvant aller jusqu'à 5mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que
  - . les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868
- AUTRES ADDITIFS tels que
  - . des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine)
  - . des agents tampons
  - . des parfums
  - . des pigments

**[0021]** L'agent antisalissure peut également être mis en oeuvre au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation liquide de rinçage et/ou d'adoucissage d'articles, le milieu de traitement étant constitué par le bain de rinçage et/ou d'adoucissage.

Les compositions liquides de rinçage et/ou adoucissage peuvent contenir de l'ordre de 0,02 à 20% de leur poids dudit agent antisalissure.

**[0022]** A côté dudit agent antisalissure, peuvent être présents d'autres additifs du type

- associations d'agents tensio-actifs anioniques (lauryléther sulfate ...), non-ioniques (alcools gras éthoxylés ...) et cationiques (diester de triéthanolamine quaternisé par du diméthylsulfate)
- azurants optiques
- enzymes

**[0023]** Selon l'invention, l'agent antisalissure peut aussi être introduit au séchage dans le linge humide à sécher, par l'intermédiaire d'un support constitué par exemple par une bande de textile non-tissé imprégnée dudit agent antisalissure, support pouvant contenir environ 20% de son poids d'agent antisalissure.

**[0024]** Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Formulation d'une composition détergente lave-linge	
Composition de la lessive	parties en poids
- zéolithe 4A	25
- carbonate léger	15
- disilicate R2A	5
- copolymère acrylique/maleique SOKALAN CP5 (BASF)	5
- sulfate de Na	10,7
- carboxyméthylcellulose	1
- perborate monohydraté	15
- tetraacétyléthylènediamine	5
- dodécylbenzènesulfonate linéaire	6

## EP 0 882 117 B1

(suite)

Formulation d'une composition détergente lave-linge	
Composition de la lessive	parties en poids
- SYNPERONIC A3 (alcool gras en C12-C15 éthoxylé à 3 OE	3
- SYNPERONIC A9 (alcool gras en C12-C15 éthoxylé à 9 OE	9
- enzyme Esperase 4,0 T	0,3

5

10

### PROPRIETES ANTISALISSURES

#### Test

Prétraitement du coton au rinçage :

15

**[0025]** Quatre éprouvettes en coton CN1 de dimension 10x12 cm, sont utilisées.

Deux éprouvettes déjà lavées sont introduites dans un TERGOTOMETRE ; l'agent antisalissure en poudre est ajouté, puis 1 litre d'eau (30°TH).

Le prétraitement au rinçage est effectué à 100 cycles/minute pendant 20 minutes à 40°C.

20

Les deux autres éprouvettes sont utilisées comme référence et prétraitées à l'eau seule (30°TH).

Tachage

25

**[0026]** On dépose 4 gouttes d'huile moteur de vidange sur les éprouvettes prélavées, et, afin d'assurer une bonne fixation de la tache, on place les tissus dans une étuve à 60°C pendant 1 heure.

Lavage :

30

**[0027]** On effectue le lavage à 40°C pendant 20 minutes, à l'aide de 5g de la lessive décrite ci-dessus pour 1 litre d'eau de 30°TH, puis 3 rinçages de 5 minutes à l'eau froide et 2 séchages sous glaceuse.

#### Evaluation

35

**[0028]** La réflectance des tissus avant et après lavage est mesurée à l'aide du colorimètre DR. LANGE/LUCI 100. L'efficacité de l'agent antisalissure testé, est appréciée par le % d'élimination des taches calculées par la formule

$$E \text{ en } \% = 100 \times (R3-R2)/(R1-R2)$$

40

R1 représentant la réflectance avant lavage du tissu non sali

R2 représentant la réflectance, avant lavage, du tissu sali

R3 représentant la réflectance, après lavage, du tissu sali.

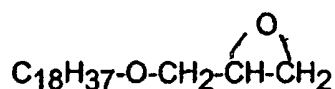
Pour chaque produit testé, on calcule la moyenne du % d'élimination des taches.

45

#### **Exemple 1**

50

**[0029]** L'agent antisalissure testé est un alkylguar cationique (AGC), présentant une viscosité à 1% dans l'eau de 1000 mPa.s., contenant 1,7% en poids d'azote dérivé du chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium et présentant des groupes alkyles dérivés de l'époxyde de formule



55

**[0030]** Il est mis en oeuvre à raison de 2 g/l d'eau.

Les résultats observés sur les éprouvettes prétraitées, comparés à ceux observés sur les éprouvettes de référence

sont les suivants

Eprouvettes testées	E en %
Celles de référence	57
Celles traitées AGC	65

## Exemple 2

### 10 Synthèse d'un alcool polyvinylique (PVOH) modifié par des motifs porteurs de fonction cationique et de motifs à caractère hydrophobe

- Modification par des motifs porteurs de fonction cationique -

15 **[0031]** Dans un ballon tricol, on introduit 40g d'alcool polyvinylique de masse molaire 15 000 et présentant un taux d'hydrolyse de 88%. Le polymère est ensuite dissous sous atmosphère inerte, à 40°C dans 200g d'eau. On introduit ensuite 5,2g de soude en pastille, puis 97,6g d'une solution aqueuse de (2,3-époxypropyle) chlorure de triméthylammonium à 70% (0,45 moles) sont injectés lentement dans le milieu réactionnel. Le milieu est maintenu pendant 8h à 40°C, puis refroidi et neutralisé avec de l'acide acétique. Le polymère est alors séparé du milieu réactionnel par précipitation dans l'éthanol puis filtration.

20 Après séchage pendant une nuit à 45°C, le produit est analysé par RMN <sup>1</sup>H dans D<sub>2</sub>O. La proportion de groupements ammonium greffés est alors obtenue en comparant l'intégrale des protons CH<sub>2</sub> de l'alcool polyvinylique (entre 1,2 et 1,5 ppm) avec celle des protons de l'ammonium [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>] à 3,1ppm. Le rapport molaire (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup> / PVOH est de 1/26.

25 - Modification par des motifs hydrophobes -

**[0032]** 10g du PVOH ainsi modifié par des motifs porteurs de fonction cationique sont introduits dans un ballon tricol purgé à l'argon ; on introduit ensuite 50ml de diméthylsulfoxyde contenant 200ppm d'eau.

30 Le mélange est chauffé à 90°C pour dissoudre le polymère.

On charge ensuite 0.585g (2,77 10<sup>-3</sup> mole) de dodécyl isocyanate.

Le milieu réactionnel est maintenu à 90°C pendant 8 heures, puis le polymère est séparé par précipitation avec l'acétate d'éthyle.

Après séchage sous vide pendant une nuit à 45°C, le produit est analysé par RMN <sup>1</sup>H dans D<sub>2</sub>O.

35 La proportion de motifs hydrophobes greffés est alors obtenue en comparant l'intégrale des protons CH<sub>2</sub> de l'alcool polyvinylique (entre 1,2 et 1,5 ppm) avec celle du méthyl en bout de chaîne de l'alkyle (à 0,8ppm) ou encore avec celle du groupement méthylène de la chaîne alkyle en alpha du groupement carbamate (à 2,9ppm).

La teneur en motifs alkyl par rapport à 100 motifs vinyliques (unités monomères) est de 1%.

## 40 Exemple 3

**[0033]** Les performances de l'agent antisalissure préparé à l'exemple 2 -4- sont évaluées à 0,2g/l d'eau, vis-à-vis de l'huile de vidange et d'une salissure pigmentaire violette (huile d'olive colorée par un pigment organique violet).

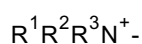
45 Les résultats observés sur les éprouvettes prétraitées, comparés à ceux observés sur les éprouvettes de référence sont les suivants

Eprouvettes testées	E en % huile de vidange	E en % pigment violet
Celles de référence	44	79
Celles traitées	58	88

## Revendications

55 **1.** Procédé de traitement antisalissure des articles à base de coton tissé, par dépôt sur ledit article, au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage, d'un agent antisalissure amphiphile soluble ou dispersible dans le milieu de traitement, ledit agent anti-salissure présentant

- 5
- . au moins un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (FAd.) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton par interaction électrostatique
  - . et au moins un motif contenant au moins 4 atomes de carbone, à caractère hydrophobe (MH) susceptible de configurer ledit agent à l'interface coton/eau, ledit motif (MH) étant lié chimiquement au motif porteur d'une fonction à caractère cationique (FAd.) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile choisie parmi les polysaccharides et les oligomères, polymères ou copolymères de l'alcool vinylique, ledit agent anti-salissure étant mis en oeuvre au lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage, au rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation de rinçage et/ou d'adoucissage ou au séchage par l'intermédiaire d'un support absorbant.
- 10
2. Procédé selon la revendication, **caractérisé en ce que** les articles à traiter renferment au moins 35% en poids de coton.
  - 15 3. Procédé selon la revendication 1) ou 2), **caractérisé en ce que** les fonctions à caractère cationique sont des groupements ammonium, phosphonium, des groupements dérivés des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des bétaïnes, des sultaïnes, des glycinates.
  - 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), **caractérisé en ce que** le contre-ion du motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) est un ion halogénure, acétate, sulfate, sulfonate, phosphate.
  5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 3) **caractérisé en ce que** le motif à caractère hydrophobe (MH) est un groupement alkyle, alcényle, linéaire, ramifié ou cyclique, ou aryle, contenant au moins 4 atomes de carbone.
  - 25 6. Procédé selon la revendication 5), **caractérisé en ce que** le motif à caractère hydrophobe (MH) contient de 8 à 20 atomes ce carbone.
  - 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 6) **caractérisé en ce que** ledit agent anti-salissure renferme de 0,1 à 40 % de son poids de fonctions cationiques.
  - 35 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 7) **caractérisé en ce que** les fonctions cationiques de l'agent antisalissure sont des fonctions ammonium et représentent de 0,01 à 4 gramme(s) d'azote pour 100 grammes d'agent antisalissure.
  - 40 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), **caractérisé en ce que** les quantités de motifs à caractère hydrophobe (MH) sont telles que ledit agent antisalissure présente une balance hydrophile/hydrophobe supérieure à 15.
  - 45 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), **caractérisé en ce que** l'agent antisalissure est un guar alkyl cationique ou un hydroxypropylguar alkyl cationique.
  - 50 11. Agent antisalissure des articles à base de coton tissé, susceptible d'être mis en oeuvre pour réaliser le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 9), **caractérisé en ce qu'il** est constitué d'un oligomère, polymère ou copolymère présentant
    - . au moins un motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) susceptible de s'adsorber sur la surface du coton et son contre-ion
    - . et au moins un motif à caractère hydrophobe (MH) contenant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 atomes de carbone, susceptible de configurer ledit agent à l'interface coton/eau, lié chimiquement au motif porteur d'une fonction à caractère cationique (MC) par l'intermédiaire d'une chaîne hydrophile constituée par un oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool vinylique.
  - 55 12. Agent salissure selon la revendication 11), **caractérisé en ce que** les fonctions à caractère cationique (MC) sont des fonctions ammonium de formule



où  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>

- sont semblables ou différents et représentent H ou un radical alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué, notamment par une ou plusieurs fonction(s) hydroxyle(s),
- ou bien forment ensemble, avec l'atome d'azote N<sup>+</sup>, au moins un cycle aromatique ou non aromatique,

lesdites fonctions à caractère cationique (MC) étant liées chimiquement à la chaîne oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool polyvinylique directement par liaison C-C ou indirectement par l'intermédiaire d'un groupement bivalent ou polyvalent hydrocarboné contenant au moins un hétéroatome.

13. Agent antisalissure selon la revendication 12), **caractérisé en ce que** les fonctions ammonium dérivent du chlorure ou bromure de glycidyltriméthylammonium, chlorure du chloro-1, hydroxy-2 propyl triméthylammonium.

14. Agent antisalissure selon l'une quelconque des revendications 11) à 13), **caractérisé en ce que** les motifs à caractère hydrophobe (MH) sont des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, liés chimiquement à la chaîne oligomère, polymère ou copolymère de l'alcool polyvinylique directement par liaison C-C ou indirectement par l'intermédiaire d'un groupement bivalent ou polyvalent hydrocarboné contenant au moins un hétéroatome.

15. Agent antisalissure selon la revendication 14), **caractérisé en ce que** les motifs à caractère hydrophobe (MH) sont des radicaux alkyles linéaires.

16. Agent antisalissure selon l'une quelconque des revendications 11) à 15), **caractérisé en ce qu'il** contient de 0,1 à 10 , de préférence de 1 à 6 motifs porteurs d'une fonction à caractère cationique (MC) pour 100 unités monomères de l'oligomère, du polymère ou du copolymère d'alcool polyvinylique, et de 0,01 à 10, de préférence de 0,1 à 5 motifs à caractère hydrophobe (MH) pour 100 unités monomères du polymère ou copolymère d'alcool polyvinylique.

17. Procédé de traitement antisalissure des articles à base de coton tissé, par dépôt sur ledit article, au cours d'une ou d'opération(s) de lavage, rinçage et/ou adoucissage ou séchage, de l'agent antisalissure faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 11) à 16).

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 10) ou 17), **caractérisé en ce que** ledit agent antisalissure est mis en oeuvre à raison de 0,05 à 5 gramme(s) par litre de milieu de traitement.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 10) ou 17), **caractérisé en ce que** ledit agent antisalissure est mis en oeuvre au cours d'une opération de lavage par l'intermédiaire d'une formulation de lavage en poudre ou liquide contenant de 0,02 à 20% de son poids dudit agent antisalissure.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 10) ou 17), **caractérisé en ce que** ledit agent antisalissure est mis en oeuvre au cours d'une opération de rinçage et/ou adoucissage par l'intermédiaire d'une formulation de rinçage et/ou adoucissage contenant de 0,02 à 20% de son poids dudit agent antisalissure.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 10) ou 17), **caractérisé en ce que** ledit agent antisalissure est mis en oeuvre au cours d'une opération de séchage par l'intermédiaire d'un support constitué par une bande de textile non-tissé imprégnée dudit agent antisalissure, support contenant de 20% de son poids dudit agent antisalissure.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Schmutzbehandlung von gewebten Baumwollgegenständen durch Aufbringung eines in dem Behandlungsmilieu dispergierbaren oder löslichen, amphiphilen schmutzabweisenden Mittels auf diese Gegenstände während des Waschens, des Spülens und/oder des Weichspülvorgangs oder der Trocknung, wobei das schmutzabweisende Mittels aufweist:

- mindestens eine Einheit mit einer Funktion mit kationischem Charakter (FAd.), die durch elektrostatische

Wechselwirkung auf der Oberfläche der Baumwolle adsorbiert werden kann, und

- mindestens eine Einheit mit hydrophobem Charakter (MH), die mindestens 4 Kohlenstoffatome enthält und das schmutzabweisende Mittel an der Grenzfläche Baumwolle/Wasser konfigurieren kann, wobei die Einheit (MH) chemisch an die Einheit mit der Funktion mit kationischem Charakter (FAd.) über eine hydrophile Kette gebunden ist, die ausgewählt ist aus Polysacchariden und Oligomeren, Polymeren oder Copolymeren von Vinylalkohol,

wobei das schmutzabweisende Mittel beim Waschen über eine Waschmittelformulierung, beim Spülen und/oder Weichspülvorgang über eine Spülmittel- und/oder Weichspülmittelformulierung oder beim Trocknen über einen absorbierenden Träger eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zu behandelnden Gegenstände mindestens 35 Gew.-% Baumwolle umfassen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Funktionen mit kationischem Charakter Ammoniumgruppen, Phosphoniumgruppen oder Gruppen, die sich von primären, sekundären oder tertiären Aminen, Betainen, Sultainen oder Glycinaten ableiten, sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gegenion der Einheit mit der Funktion mit kationischem Charakter (MC) ein Halogenid-, Acetat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphation ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einheit mit hydrophobem Charakter (MH) eine lineare, verzweigte oder ringförmige Alkyl- oder Alkenylgruppe oder eine Arylgruppe mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einheit mit hydrophobem Charakter (MH) 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das schmutzabweisende Mittel 0,1 bis 40 % seines Gewichts kationische Funktionen umfaßt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kationischen Funktionen des schmutzabweisenden Mittels Ammoniumfunktionen sind und 0,01 bis 4 g Stickstoff auf 100 g schmutzabweisendes Mittel darstellen.

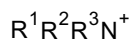
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mengen an Einheiten mit hydrophobem Charakter (MH) derart sind, daß das schmutzabweisende Mittel eine Bilanz hydrophil/hydrophob größer als 15 aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das schmutzabweisende Mittel ein kationisches Alkylguar oder ein kationisches Alkylhydroxypropylguar ist.

11. Schmutzabweisendes Mittel für gewebte Baumwollgegenstände, verwendbar zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es aus einem Oligomer, Polymer oder Copolymer besteht, welches aufweist:

- mindestens eine Einheit mit einer Funktion mit kationischem Charakter (MC), die auf der Oberfläche der Baumwolle adsorbiert werden kann, und ihr Gegenion und
- mindestens eine Einheit mit hydrophobem Charakter (MH) mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, die das schmutzabweisende Mittel an der Grenzfläche Baumwolle/Wasser konfigurieren kann und chemisch an die Einheit mit der Funktion mit kationischem Charakter (MC) über eine hydrophile Kette gebunden ist, die aus einem Oligomer, Polymer oder Copolymer von Vinylalkohol besteht.

12. Schmutzabweisendes Mittel nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Funktionen mit kationischem Charakter (MC) Ammoniumfunktionen der Formel



sind, wobei

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>

- gleich oder verschieden sind und H oder einen Alkylrest mit weniger als 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls substituiert ist, insbesondere mit einer oder mehreren Hydroxylfunktionen, darstellen oder

- zusammen mit dem Stickstoffatom N<sup>+</sup> mindestens einen aromatischen oder nichtaromatischen Ring bilden,

wobei die Funktionen mit kationischem Charakter (MC) chemisch an die Oligomer-, Polymer-, oder Copolymerkette des Polyvinylalkohols gebunden sind, und zwar entweder direkt über eine C-C-Bindung oder indirekt über eine zweiwertige oder mehrwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit mindestens einem Heteroatom.

13. Schmutzabweisendes Mittel nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Ammoniumfunktionen sich von Glycidyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid oder von 1-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid ableiten.

14. Schmutzabweisendes Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einheiten mit hydrophobem Charakter (MH) lineare oder verzweigte Alkylreste sind, die chemisch an die Oligomer-, Polymer- oder Copolymerkette des Polyvinylalkohols gebunden sind, und zwar entweder direkt über eine C-C-Bindung oder indirekt über eine zweiwertige oder mehrwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit mindestens einem Heteroatom.

15. Schmutzabweisendes Mittel nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einheiten mit hydrophobem Charakter (MH) lineare Alkylreste sind.

16. Schmutzabweisendes Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 Einheiten mit einer Funktion mit kationischem Charakter (MC) auf 100 Monomereinheiten des Polyvinylalkohololigomers, -polymers oder -copolymers und 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 5 Einheiten mit hydrophobem Charakter (MH) auf 100 Monomereinheiten des Polyvinylalkoholpolymers oder -copolymers enthält.

17. Verfahren zur Schmutzbehandlung von gewebten Baumwollgegenständen durch Aufbringung des schmutzabweisenden Mittels nach einem der Ansprüche 11 bis 16 auf diese Gegenstände während des Waschens, des Spülens und/oder des Weichspülvorgangs oder des Trocknens.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das schmutzabweisende Mittel in Mengen von 0,05 bis 5 g pro Liter des Behandlungsmilieus eingesetzt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das schmutzabweisende Mittel während des Waschvorgangs mittels einer flüssigen oder pulverförmigen Waschmittelformulierung eingesetzt wird, die 0,02 bis 20 % ihres Gewichts an dem schmutzabweisenden Mittel enthält.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das schmutzabweisende Mittel während des Spülvorgangs und/oder des Weichspülvorgangs über eine Spülmittel- und/oder Weichspülmittelformulierung eingesetzt wird, die 0,02 bis 20 % ihres Gewichts an dem schmutzabweisenden Mittel enthält.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das schmutzabweisende Mittel während des Trocknungsvorgangs mittels eines Trägers eingesetzt wird, der aus einem nichtgewebten Textilstreifen besteht, der mit dem schmutzabweisenden Mittel imprägniert ist, wobei der Träger etwa 20 % seines Gewichts an dem schmutzabweisenden Mittel enthält.

## Claims

1. Process for the antisoiling treatment of articles made of woven cotton, by depositing on the said article, during one or more washing, rinsing and/or softening or drying operation(s), an amphiphilic antisoiling agent that is soluble

or dispersible in the treatment medium, the said antisoiling agent having

- . at least one unit bearing a function of cationic nature (FAd.) capable of being adsorbed onto the surface of cotton by electrostatic interaction, and
- . at least one unit containing at least 4 carbon atoms, of hydrophobic nature (MH), capable of configuring the said agent at the cotton/water interface, the said unit (MH) being chemically bonded to the unit bearing a function of cationic nature (FAd.) via a hydrophilic chain chosen from polysaccharides and oligomers, polymers or copolymers of vinyl alcohol,

the said antisoiling agent being used for washing by means of a washing formulation, for rinsing and/or softening by means of a rinsing and/or softening formulation, or for drying by means of an absorbent support.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the articles to be treated contain at least 35% by weight of cotton.

3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the functions of cationic nature are ammonium or phosphonium groups, groups derived from primary, secondary or tertiary amines, betaines, sultaines or glycinate.

4. Process according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the counterion for the unit bearing a function of cationic nature (MC) is a halide, acetate, sulphate, sulphonate or phosphate ion.

5. Process according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the unit of hydrophobic nature (MH) is a linear, branched or cyclic alkyl or alkenyl group, or an aryl group, containing at least 4 carbon atoms.

6. Process according to Claim 5, **characterized in that** the unit of hydrophobic nature (MH) contains from 8 to 20 carbon atoms.

7. Process according to any one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the said antisoiling agent contains from 0.1% to 40% of its weight of cationic functions.

8. Process according to any one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the cationic functions of the antisoiling agent are ammonium functions and represent from 0.01 to 4 grams of nitrogen per 100 grams of antisoiling agent.

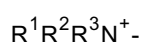
9. Process according to any one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the amounts of units of hydrophobic nature (MH) are such that the said antisoiling agent has a hydrophilic/hydrophobic balance of greater than 15.

10. Process according to any one of Claims 1 to 9, **characterized in that** the antisoiling agent is a cationic alkyl guar or a cationic alkyl hydroxypropylguar.

11. Antisoiling agent for articles made of woven cotton, which may be used to carry out the process forming the subject of any one of Claims 1 to 9, **characterized in that** it consists of an oligomer, polymer or copolymer having

- . at least one unit bearing a function of cationic nature (MC) capable of being adsorbed onto the surface of cotton and its counterion, and
- . at least one unit of hydrophobic nature (MH) containing at least 4 carbon atoms, preferably from 8 to 20 carbon atoms, capable of configuring the said agent at the cotton/water interface, chemically bonded to the unit bearing a function of cationic nature (MC) via a hydrophilic chain consisting of an oligomer, polymer or copolymer of vinyl alcohol.

12. Antisoiling agent according to Claim 11, **characterized in that** the functions of cationic nature (MC) are ammonium functions of formula



in which  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>

- . are identical or different and represent H or an alkyl radical containing less than 4 carbon atoms, preferably 1 or 2 carbon atoms, which is optionally substituted, especially with one or more hydroxyl function(s),
- . or together form, with the nitrogen atom N<sup>+</sup>, at least one aromatic or non-aromatic ring,

5 the said functions of cationic nature (MC) being chemically bonded to the oligomer, polymer or copolymer chain of the polyvinyl alcohol directly via a C-C bond or indirectly via a hydrocarbon-based divalent or polyvalent group containing at least one hetero atom.

10 **13.** Antisoiling agent according to Claim 12, **characterized in that** the ammonium functions are derived from glycidyltrimethylammonium chloride or bromide or 1-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride.

15 **14.** Antisoiling agent according to any one of Claims 11 to 13, **characterized in that** the units of hydrophobic nature (MH) are linear or branched alkyl radicals, chemically bonded to the oligomer, polymer or copolymer chain of the polyvinyl alcohol directly via a C-C bond or indirectly via a hydrocarbon-based divalent or polyvalent group containing at least one hetero atom.

**15.** Antisoiling agent according to Claim 14, **characterized in that** the units of hydrophobic nature (MH) are linear alkyl radicals.

20 **16.** Antisoiling agent according to any one of Claims 11 to 15, **characterized in that** it contains from 0.1 to 10 and preferably from 1 to 6 units bearing a function of cationic nature (MC) per 100 monomer units of the oligomer, polymer or copolymer of polyvinyl alcohol, and from 0.01 to 10 and preferably from 0.1 to 5 units of hydrophobic nature (MH) per 100 monomer units of the polymer or copolymer of polyvinyl alcohol.

25 **17.** Process for the antisoiling treatment of articles made of woven cotton, by depositing on the said article, during one or more washing, rinsing and/or softening or drying operation(s), the antisoiling agent forming the subject of any one of Claims 11 to 16.

30 **18.** Process according to any one of Claims 1 to 10 or 17, **characterized in that** the said antisoiling agent is used in a proportion of from 0.05 to 5 grams per litre of treatment medium.

35 **19.** Process according to any one of Claims 1 to 10 or 17, **characterized in that** the said antisoiling agent is used during a washing operation by means of a powder or liquid washing formulation containing from 0.02% to 20% of its weight of the said antisoiling agent.

**20.** Process according to any one of Claims 1 to 10 or 17, **characterized in that** the said antisoiling agent is used during a rinsing and/or softening operation by means of a rinsing and/or softening formulation containing from 0.02% to 20% of its weight of the said antisoiling agent.

40 **21.** Process according to any one of Claims 1 to 10 or 17, **characterized in that** the said antisoiling agent is used during a drying operation by means of a support consisting of a nonwoven textile strip impregnated with the said antisoiling agent, this support containing 20% of its weight of the said antisoiling agent.

45

50

55