

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **89402427.2**

⑤① Int. Cl.⁵: **A 47 L 13/17**
A 47 K 7/03, C 11 D 3/00

㉔ Date de dépôt: **06.09.89**

③① Priorité: **06.09.88 FR 8811650**

④③ Date de publication de la demande:
14.03.90 Bulletin 90/11

⑧④ Etats contractants désignés:
BE DE ES GB IT NL

⑦① Demandeur: **SPONTEX**
3, Boulevard Malesherbes
F-75379 Paris Cédex 08 (FR)

⑦② Inventeur: **Colin, Claudine**
3, Rue Henri Barbusse
F-60290 Rantigny (FR)

Hyacinthe, Roland
Aubonne
F-74140 Douvaine (FR)

Tournier, Hervé
300, Rue du Riondet
F-74520 Valleiry (FR)

Wertz, Jean-Luc
8, Rue Sainte Angadrème
F-60000 Beauvais (FR)

⑦④ Mandataire: **Le Roux, Martine et al**
Cabinet Beau de Loménie 55, rue d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Procédé pour conférer des propriétés biocides durables à un produit nettoyant et/ou essuyant à base de cellulose.**

⑤⑦ On fait simultanément précipiter dans les pores de l'éponge un biocide et un liant, ce dernier permettant un relargage contrôlé du biocide dans l'eau retenue par les pores de l'éponge.

Description

Procédé pour conférer des propriétés biocides durables à un produit nettoyant et/ou essuyant à base de cellulose.

La présente invention est relative au domaine des articles ou substrats, souples et poreux, compressibles et élastiques, destinés à l'entretien ménager et aux soins corporels.

Parmi ces articles, on peut citer notamment les éponges cellulosiques, les mousses de polymères expansés et les non-tissés de cellulose et de matières polymérisées synthétiques.

On sait qu'un article souple et poreux, même comprimé, retient toujours dans ses pores une certaine dose d'humidité qui, en l'absence d'agents biocides appropriés, favorise le développement de micro-organismes malodorants ou malsains. Il est donc désirable de conférer à un tel article souple et poreux un pouvoir désinfectant durable vis-à-vis de l'eau dont il est imbibé.

Divers procédés ont été proposés, suivant l'état de la technique, pour résoudre ce problème. Ainsi, suivant une première voie, on peut mélanger le biocide aux monomères utilisés pour la fabrication, par polymérisation, de l'article souple et poreux. Une telle voie est décrite, par exemple, dans les documents suivants : PCT/US84/01264 (WO/85/02422), AVTEX ; US-A-4 476 251, CIANCOLO et al., OLIN CORP. ; US-A-4 177 056, MUELLER et al., CIBA-GEIGY ; FR-A-2 372 623, FOKUOKA ; US-A-4 654 234, ROSIN et al., OLIN CORP. Ce procédé n'est cependant pas applicable aux matériaux poreux compressibles cellulosiques.

Suivant une autre voie décrite dans le document US-A-4 525 411, SCHMIDT, FIRMA C. FREUDENBERG, la matière poreuse retenant l'eau consiste en microfibres de polyamide, polypropylène ou cellulose dont une portion, externe, est microporeuse (pores de 0,01 à 0,5 μm) ; ces micropores peuvent absorber et retenir un biocide qui est ensuite relargué progressivement à l'usage. Ce document indique encore que, pour les applications pratiques, la structure fibreuse de l'article est complétée par un non-tissé lié aux microfibres par soudure ou par un liant.

Suivant une autre voie encore, on peut fixer un biocide dans les pores de l'éponge par immobilisation au moyen d'un agent précipitant ou liant. Ainsi, les documents FR-A-1 200 663 et US-A-3 018 192, ENKA CORP., décrivent-il le traitement d'éponges cellulosiques d'une part par une solution aqueuse de biocide (en l'occurrence un sel d'ammonium quaternaire) et, d'autre part, par une solution aqueuse de carboxyméthylcellulose ou de l'un de ses sels, l'ordre des traitements pouvant être quelconque. Le produit de réaction entre un sel d'ammonium quaternaire et, par exemple, la carboxyméthylcellulose adhère à la matière cellulosique de l'éponge.

De manière analogue, le document FR-A-1 345 614, DILLON, DU PONT, décrit l'imprégnation d'éponges cellulosiques, d'une part, par un sel d'ammonium quaternaire biocide et, d'autre part, par une résine de colophane aminée et un surfactif anionique. Lors de cette réaction, il se forme un précipité insoluble dans l'eau dans lequel le biocide est incorporé et qui résiste aux lessivages ultérieurs.

Le document US-A-4 615 937, M.P. BOUCHETTE, JAMES RIVER CORP., décrit la "sanitisation" d'une pattemouille ou éponge en non-tissé cellulosique par des agents biocides fixés par liaisons substantives, aussi bien aux fibres qu'au liant du non-tissé. Comme liant, on cite des latex acryliques, butadiène-styrène, d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'acrylonitrile-butadiène. Comme biocides, on cite des trialkoxy-silanes comportant un groupe ammonium quaternaire.

Le document DE-A-27 30 266, COLLO GMBH, décrit un tampon ou éponge cellulosique de nettoyage formé d'une mousse contenant, liés, des agents actifs particuliers, notamment des biocides. Les liants cités comprennent des colles époxy, polyuréthanes et alcools polyvinyliques. Au point de vue pratique, suivant ce document, on incorpore l'additif au liant et, ultérieurement, on fixe le liant à la surface de la matière de l'éponge.

Quoique les techniques de l'art antérieur présentent des qualités indéniables, elles présentent aussi certains défauts, à savoir soit leur complexité et leur coût, soit une perte de leur efficacité dans le temps.

Aussi, les techniques suivant lesquelles le biocide est fixé de manière essentiellement permanente à l'article souple et poreux ou incorporé de manière insoluble à la matière de celui-ci fournissent-elles des produits dont l'efficacité est limitée dans le temps car, peu à peu, la surface intérieure des pores de la matière compressible se pollue et son contact direct avec l'eau d'imprégnation devient imparfait. Par ailleurs, les biocides à base de composés d'ammonium quaternaires siloxannés (voir document US-A-4 615 937) sont d'un coût élevé.

D'autre part, les techniques suivant lesquelles le biocide est retenu dans les pores par simple précipitation manquent souvent d'efficacité car, en présence de certaines solutions, ces précipités se redissolvent et le biocide est éliminé par lessivage.

Finalement, les techniques connues ne permettent apparemment pas, par une variation de certains de leurs paramètres opératoires, de régler le degré d'efficacité de l'effet biocide des articles ainsi traités lorsqu'ils sont à base de cellulose, notamment par réglage de la vitesse de libération du biocide incorporé.

La présente invention remédie à ces inconvénients et permet d'obtenir un relargage contrôlé du biocide dans l'eau retenue par les pores des articles cellulosiques.

Ainsi, la présente invention concerne donc un procédé pour conférer des propriétés biocides durables à un produit nettoyant et/ou essuyant à base de cellulose par incorporation, dans les pores de celui-ci, d'un composé biocide, qui consiste :

- 1) à imprégner partiellement ledit produit d'un premier milieu aqueux contenant, en solution, ledit

biocide et, en dispersion, un liant organique ;

2) à mettre ensuite en contact ledit produit avec un second milieu aqueux contenant, en solution, un agent précipitant et coagulant capable de précipiter le biocide sur la surface des pores dudit produit et, conjointement, de coaguler le liant organique ;

3) à procéder au conditionnement de l'éponge.

Par "produits nettoyants et/ou essuyants à base de cellulose", on désigne dans la présente description aussi bien les éponges cellulosiques que les non-tissés cellulosiques. Pour des raisons de commodité et de clarté de l'exposé qui va suivre, on utilisera le terme "éponge", étant entendu que ce terme désigne un produit essuyant et/ou nettoyant à base de cellulose tel que défini ci-dessus.

On a trouvé que les éponges doivent retenir environ 0,5 à 10 % en poids de biocide par rapport au poids sec de l'éponge pour obtenir un pouvoir désinfectant suffisant. En conséquence, pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, on imprègne l'éponge à l'étape 1) d'une solution aqueuse du biocide, la quantité de solution retenue, couplée à la concentration en biocide de cette solution, étant telle qu'après précipitation la quantité fixée sur l'éponge corresponde à la gamme ci-dessus. On peut, par exemple, utiliser une solution à 5 % en poids du biocide et, pour parvenir à un taux de 5 % de biocide dans une éponge de 10 g, on imprégnera celle-ci de 10 ml de ladite solution. Si on travaille avec une solution à 1 % de biocide et qu'on désire fixer 3 % de celui-ci sur l'éponge, on utilisera 30 ml de solution. Dans la pratique, on sature d'abord l'éponge puis on la comprime (fouardage) de manière que seule la quantité voulue reste dans l'éponge, le reste étant éliminé par exprimage. De préférence, le taux d'imprégnation à l'étape 1) du procédé est compris entre 5 et 60 % de la capacité maximale d'absorption en liquide de l'éponge.

La quantité de liant à mettre en oeuvre dans le premier milieu aqueux doit être suffisante pour ralentir le relargage du biocide. Elle est de préférence comprise entre 0,01 et 5 % en poids par rapport au poids sec de l'éponge. On a trouvé que pour ralentir au maximum le relargage du biocide, le rapport pondéral liant/biocide devait être de préférence compris entre 0,2 et 0,8. Etant donné que la précipitation du biocide et la coagulation du liant à l'étape 2) sont pratiquement quantitatives, on utilisera des solutions dans lesquelles la quantité de liant par rapport à celle du biocide est comprise dans la gamme ci-dessus. Ainsi, on pourra utiliser une solution contenant 1 % de biocide et 0,5 % de liant ; en précipitant dans une éponge sèche de 10 g le contenu en solides de 40 ml (fouardage à 400 %) d'une telle solution, on obtient, calculées par rapport au poids sec de l'éponge, une quantité en biocide de 4 % et une quantité en liant de 2 %.

Les biocides qui conviennent aux fins de l'invention sont les composés d'ammonium quaternaires et les sels de polyalkylène-bis-guanide oligomères. Comme exemples de tels biocides, on peut citer notamment les halogénures des cations suivants et plus particulièrement leurs chlorures :

benzyl-lauryl-diméthylammonium,
cétyle-triméthylammonium,
cétyle-diméthyl-éthylammonium,
benzyl-tridécyl-hydroxyéthylimidazolium,
lauryl-pyridinium,
benzyl-myristamidopropyl-diméthylammonium,
stéaryl-triméthylammonium,
benzyl-octadécyl-diméthylammonium,
benzyl-tétradécyl-diméthylammonium,
benzyl-tridécyl-dihydroxyéthylammonium,
benzyl-diméthyl-tridécylammonium ainsi que le chlorhydrate d'hexaméthylène-bis-guanide oligomère.

Comme liants, on peut utiliser des latex acryliques, des latex butadiène-styrène, acrylonitrile-butadiène et des latex vinyliques. De tels latex sont disponibles dans le commerce, tels que par exemple les latex acryliques connus sous la dénomination commerciale "ACRONAL" et commercialisés par BASF.

Comme agents précipitants et coagulants mis en oeuvre dans la seconde étape du procédé de l'invention, on peut utiliser les sels alcalins et les sels d'ammonium d'acides minéraux ou les acides organiques hydrosolubles. Le pH du second milieu aqueux mis en oeuvre selon l'invention doit se situer dans une zone de pH où il y a à la fois précipitation du biocide et coagulation du liant sans resolubilisation du biocide. De manière générale, ce pH doit être acide, c'est-à-dire compris entre 1 et 6 et de préférence entre 3 et 4.

On notera que la précipitation du chlorure de benzyl-diméthyl-tridécylammonium ou du chlorure de benzyl-tridécyl-dihydroxyéthylammonium s'effectue à des pH même très acides (pH < 1) alors que la précipitation du chlorhydrate d'hexaméthylène-bis-guanide polymère doit être réalisée à des pH > 2,7. En effet à pH < 2,7, le précipité obtenu se resolubilise. Il sera aisé à l'homme de l'art de choisir par des essais de routine l'agent précipitant et coagulant approprié pour chaque agent biocide.

A titre d'exemples d'agents précipitants et coagulants, on peut citer les composés ci-après : les chlorure, sulfate, nitrate ou persulfate d'ammonium ; les thiosulfate, persulfate, pyrophosphate, perborate ou citrate de sodium ; les persulfate de potassium, l'acide maléique, etc. On préfère tout particulièrement les persulfates d'ammonium, de sodium ou de potassium pour autant qu'ils ne favorisent pas la resolubilisation du précipité formé. La concentration en agent précipitant et coagulant dans le second milieu aqueux sera avantageusement comprise entre 4 et 5 % en poids.

En ce qui concerne le conditionnement final de l'éponge, il s'agit là d'un traitement ultérieur à l'aide d'un apprêt ou agent rétenteur d'eau destiné à empêcher que l'éponge ne se dessèche au stockage. Un tel rétenteur d'eau peut être constitué d'une solution concentrée d'un sel alcalino-terreux hydrosoluble, par

exemple le chlorure de magnésium, avec laquelle on imprègne l'éponge avant de l'emballer. La quantité de $MgCl_2$ retenue par une éponge de 10 g (à sec) peut être de l'ordre de 5 g.

On notera que le procédé de l'invention est mis en oeuvre à la température ambiante.

Il est particulièrement intéressant de noter que les éponges traitées par le procédé de l'invention conservent leurs propriétés bactériostatiques vis-à-vis de l'eau dont elles sont imprégnées pendant une très longue période, pratiquement pendant toute la durée de vie de l'éponge, et cela malgré un usage intensif. Cet effet est consécutif à un relargage très lent du biocide et on peut contrôler le taux de ce relargage en fonction du rapport en poids biocide/liant.

Il en résulte non seulement une désinfection efficace de l'eau retenue par l'éponge en dehors de son utilisation, mais également une protection de la cellulose tout au long de son utilisation. Les éponges traitées selon l'invention ne se distinguent pratiquement pas des éponges classiques. Leur capacité d'absorption des liquides n'est par modifiée de même que leur souplesse et leur "toucher".

Les exemples suivants illustrent l'invention à l'aide du dessin annexé, sur lequel :

- La figure 1 représente graphiquement le taux de relargage du biocide en fonction du temps pour des éponges traitées suivant le procédé de l'invention, ceci pour différentes valeurs du rapport liant/biocide.
- La figure 2 représente graphiquement le taux de relargage du biocide en fonction du temps pour des éponges traitées suivant le procédé de l'invention, ceci à deux pH différents de l'eau dont l'éponge est imprégnée.

Dans ces exemples, on a utilisé les produits suivants :

- Eponges : cellulose régénérée, échantillons de 10 à 100 g découpées dans un plaque de 0,5 - 1 cm d'épaisseur.
- Biocide : chlorure de benzyl-diméthyl-tridécyl-ammonium en solution aqueuse (dénommé ci-après biocide A).
- Liant : latex acrylique ACRONAL 32DT de BASF à 50 % de matière sèche.
- On a utilisé des solutions diluées du biocide et du latex (entre 0,5 et 5 % de solides) et, pour les bains de traitement, des rapports en poids latex/biocide de 0 à 1,66 %.
- Précipitant et coagulant : persulfate d'ammonium aqueux à 5 %.
- Conditionnement: chlorure de magnésium à 213 g/l.

On a plongé des éponges (10 g à sec) dans un premier milieu aqueux contenant 1,66 % de biocide et 1,1 % de latex (rapport latex/biocide (R) = 0,66) jusqu'à saturation. On a ensuite pressé les éponges jusqu'à un taux de foulardage de 300 %, la quantité de solution retenue dans les pores étant donc de 30 ml, puis on les a plongées 30 s dans un second milieu aqueux à 5 % en poids de $(NH_4)_2S_2O_8$, pH 1,5. Après avoir à nouveau comprimé les éponges dans lesquelles le biocide et le latex se sont déposés conjointement, on les a trempées dans une solution aqueuse de $MgCl_2$, puis on les a essorées et séchées 24 h à l'air.

On a répété les diverses opérations ci-dessus en faisant varier le rapport biocide/liant dans le premier milieu aqueux entre 0 et 1,66 on a ainsi obtenu une série d'échantillons traités contenant le biocide immobilisé par le latex coagulé dans lesdites proportions.

On a mesuré le pouvoir de relargage du biocide en imbibant les échantillons par 100 ml d'eau et, après un temps donné, en mesurant la quantité de biocide dissous dans cette eau par spectrophotométrie à 260 nm. Toutes les 24 h, on a renouvelé l'eau dans l'échantillon.

Les résultats sont consignés à la figure 1 qui représente graphiquement le pourcentage de biocide relargué en fonction du temps. Les différentes courbes se réfèrent chacune à un rapport latex/biocide (R) différent, à savoir un rapport compris entre 0 et 1. On constate que plus ce rapport est bas, plus rapide est le relargage, tout au moins pendant les premières 24 à 48 h.

On a répété ces essais pour R = 0,5, mais en utilisant pour l'eau de relargage des pH différents, respectivement 7 et 12,5 (NaOH). Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 2 qui représente graphiquement la quantité de biocide (en mg) relargué en fonction du temps. On constate que le relargage est plus rapide en milieu alcalin.

La solidité du biocide "A" retenu dans les éponges vis-à-vis de solutions de détergents a été testée en soumettant des échantillons (5 g) à un lavage en machine à laver. Après lavage, le biocide résiduel a été extrait de l'éponge à l'aide d'alcool et d'eau et les extraits dosés par spectrophotométrie. Les résultats ci-dessous (Tableau I), exprimés à nouveau en fonction du rapport liant/biocide, correspondent à 5 cycles de lavage.

TABLEAU I

CONDITIONS INITIALES			CONDITIONS FINALES	
latex (mg)	biocide (mg)	R	latex (mg)	biocide (mg)
0	120	0	-	64
40	120	0,33	-	95,7
80	120	0,66	-	84,6
120	120	1,00	-	73,5

On constate que c'est avec R = 0,33 qu'on obtient la meilleure résistance au lavage en machine à laver.

L'action mécanique d'un lavage en machine à laver sur l'éponge (compression, frottement) simule mieux la réalité du relargage du biocide qu'une simple immersion de l'éponge dans l'eau. A l'effet de relargage contrôle du biocide s'ajoute l'effritement du précipité (biocide, latex, agent de copréciptation) et son expulsion mécanique du substrat cellulosique. On a pu noter que la cohésion du précipité et son adhésion à la cellulose varient selon la nature du biocide, du latex et de l'agent de copréciptation. Par exprimage manuel on a observé de manière similaire aux résultats en machine à laver que la protection optimale du substrat cellulosique est obtenue pour un rapport "R" compris en général entre 0,1 et 0,5 pour les composés cités.

5

Lors des essais pratiques, on a constaté qu'après un usage ménager intensif d'une semaine les éponges traitées suivant le présent procédé n'émettaient aucune odeur désagréable.

En remplaçant dans les essais ci-dessus le biocide A par le chlorure de benzyl-dihydroxyéthyl-tridécyldiammonium (biocide B) ou par le chlorhydrate d'hexaméthylène-bis-guanide oligomère (biocide C), on obtient des résultats similaires.

10

On notera ci-après l'influence des conditions opératoires du procédé de l'invention.

1. Influence du contre ion du persulfate

15

Les persulfates d'ammonium, de sodium et de potassium ont été évalués en tant qu'agents de précipitation des biocides A, B et C. Dans tous les cas, on a obtenu une précipitation des biocides avec toutefois une réserve en ce qui concerne le biocide C pour lequel une resolubilisation à pH trop acide a été observée.

2. Influence du pH sur la précipitation

20

La précipitation des biocides A et B n'est pas affectée par le pH, même dans le cas de pH très acide (< 1). Par contre, la précipitation du biocide C doit être conduite à $\text{pH} > 2,7$. En effet, pour des valeurs inférieures à ce pH, le précipité obtenu se resolubilise. Il est donc préférable d'utiliser les persulfates de sodium ou de potassium ($\text{pH} = 5-6$) pour effectuer la précipitation du biocide C plutôt que d'utiliser des solutions de persulfate d'ammonium dont le pH pourrait être inférieur à 3 aux concentrations utilisées (* 5 %).

25

3. Influence de la concentration sur la précipitation

Les rendements de précipitation sont quantitatifs dès que l'on atteint des concentrations en biocide égales ou supérieures à 8 g/l. Cette valeur semble tout à fait raisonnable en fonction des contraintes liées aux étapes d'imprégnation-foulardage et de la quantité de biocide à incorporer dans les éponges. Dans ces conditions, l'utilisation de solutions de persulfate à des concentrations de l'ordre de 4-5 % semble satisfaisante.

30

4. Influence du latex sur la précipitation

Les latex de type ACRONAL (BASF) utilisés sont des dispersions aqueuses de copolymères acryliques réticulables par voie thermique. Cette coagulation s'effectue de préférence en milieu acide et/ou en présence de sels d'ammonium. C'est la raison pour laquelle il a été observé une coagulation satisfaisante de ce type de latex par adjonction de persulfate d'ammonium présentant un pH acide. Le persulfate d'ammonium semble donc être un composé approprié pour réaliser conjointement une précipitation du biocide et la coagulation du latex à température ambiante.

40

5. Influence de l'agent de co-précipitation du biocide et du latex (autre que le persulfate)

Les résultats du Tableau II qui suit montrent que l'on peut obtenir la précipitation des biocides par adjonction de nombreux sels minéraux autres que le persulfate. En ce qui concerne les biocides A et B, on pourra donc envisager d'utiliser ces divers sels minéraux à condition d'abaisser suffisamment le pH de façon à précipiter conjointement le latex. Dans le cas du biocide C, il y aura lieu de choisir des agents précipitants et coagulants dont les solutions aqueuses ont un pH supérieur à 2,7.

45

Du point de vue théorique, la seule explication plausible pour justifier la précipitation des sels d'ammonium quaternaires ou des sels de bis-guanide polymériques en présence de sels minéraux est la formation de paires d'ions, entités formées par l'association de deux ions de charge opposée. Généralement, cette association est due soit à des interactions électrostatiques, soit à des effets hydrophobes. Dans ce dernier cas, les ions organiques de grande taille comportant une partie apolaire et un groupement ionique s'associent en paires d'ions en solution aqueuse formant des cativés telles que la structure de l'eau soit perturbée le moins possible. Ce phénomène est utilisé pour effectuer une séparation chromatographique des substances ionisées ou ionisables (chromatographie de paires d'ions).

50

Dans le Tableau II, le degré de précipitation est indiqué par les signes suivants : - (pas de précipitation) ; + (précipitation) ; ++ (précipitation instantanée).

55

60

65

TABLEAU II

Agent précipitant et coagulant	Biocide A	Biocide B	Biocide C
NH ₄ Cl	+	++	+
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	-	++
NH ₄ NO ₃	++	++	++
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	++	++	++
Na ₂ S ₂ O ₈	++	++	++
Na ₂ S ₂ O ₃	-	++	++
Na ₂ P ₂ O ₇	-	++	++
Na ₂ BO ₃	-	+	++
NaHSO ₃	+	-	-
Na citrate	-	-	++
NaCl	++	++	++
NaOH	-	-	+
K ₂ S ₂ O ₈	++	++	++
HCl	-	++	-
H ₂ SO ₄	+	-	-
Ac. maléique	++	++	-

Revendications

1. Procédé pour conférer des propriétés biocides durables à produits nettoyants et/ou essuyants à base de cellulose par incorporation dans les pores de ceux-ci d'un agent biocide, caractérisé en ce qu'il consiste :

1) à imprégner partiellement ledit produit d'un premier milieu aqueux contenant, en solution, ledit biocide et, en dispersion, un liant organique ;

2) à mettre ensuite en contact ledit produit avec un second milieu aqueux contenant, en solution, un agent précipitant et coagulant capable de précipiter le biocide sur la surface des pores dudit produit et, conjointement, de coaguler le liant organique ;

3) à procéder au conditionnement de l'éponge.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le conditionnement consiste à incorporer à l'éponge un agent rétenteur d'eau.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le taux d'imprégnation à l'étape 1) correspond à 5-60 % de la capacité maximale d'absorption en liquide.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le biocide est un composé d'ammonium quaternaire ou un oligomère d'alkylène bis-guanide.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent précipitant et coagulant est un sel alcalin ou d'ammonium d'un acide minéral ou un acide organique hydrosoluble.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le liant est un latex acrylique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la quantité en poids de liant utilisée par rapport au poids de l'éponge sèche est de 0,01 à 5 % et celle du biocide de 0,5 à 10 %.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport pondéral liant/biocide est compris entre 0,2 et 0,8.

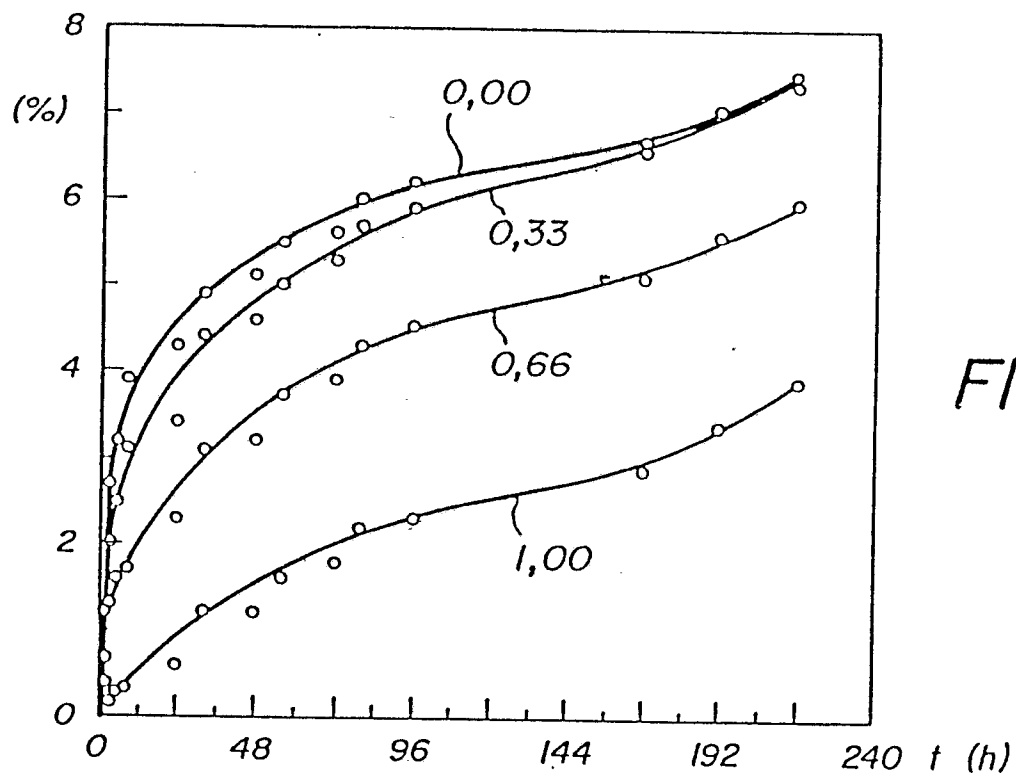


FIG. 1

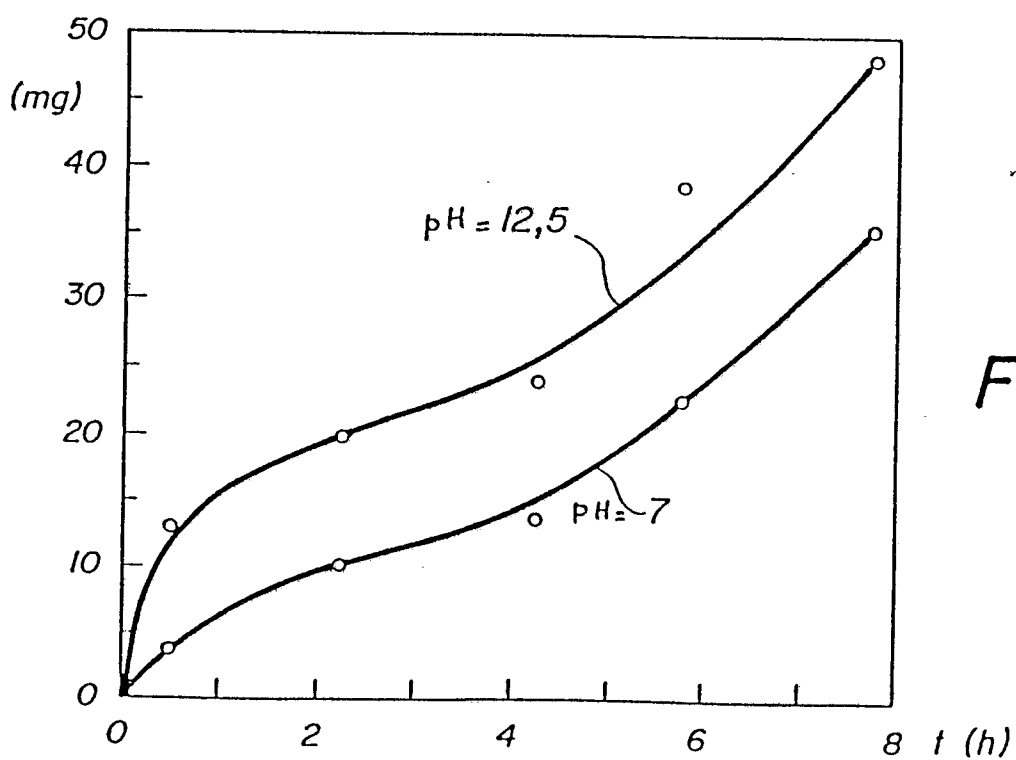


FIG. 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 40 2427

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	WO-A-8706470 (JAMES RIVER CORP.) * page 2,3 *	1, 2	A47L13/17 A47K7/03 C11D3/00
A	---	4	
Y	FR-A-2300536 (NOWAK, G.) * page 2-5; figure 1 *	1, 2	
A	---	4	
A	FR-A-2485034 (SOC.D'ETUDES ET DE REALISATIONS INDUSTRIELLES ET COMMERCIALES SA) * page 2 *	1, 4	
A	---		
A	FR-A-2377446 (STERLING DRUG INC.) ---		
A	US-A-4096311 (PIETRENIAK, E. J.) -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			A47L A47K C11D
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19 DECEMBRE 1989	Examineur MUNZER E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			