

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 043 444 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

11.10.2000 Bulletin 2000/41

(51) Int Cl.7: **D06M 15/568**

(21) Numéro de dépôt: **00400969.2**

(22) Date de dépôt: **07.04.2000**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **07.04.1999 FR 9904323**

(71) Demandeur: **Protex**

92300 Levallois-Perret (FR)

(72) Inventeur: **Durand, Frédéric Pierre-Marie**

41000 Blois (FR)

(74) Mandataire: **Colas, Jean-Pierre**

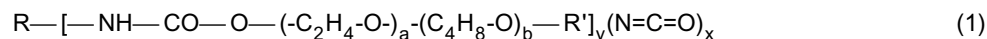
Cabinet de Boisse et Colas

37, avenue Franklin D. Roosevelt

75008 Paris (FR)

(54) **Agents de finissage pour matériaux textiles constitués de copolymères
uréthane-oxyalcoylène**

(57) L'invention concerne des agents de finissage polyvalents pour textiles comprenant des copolymères uréthane-oxyalcoylène de la formule (1) suivante:



dans laquelle R représente une structure aliphatique et/ou aromatique pouvant contenir des groupements biuret, uréthane ou isocyanurate, R' est choisi parmi l'hydrogène, un radical alcoyle de moins de 8 atomes de carbone à chaîne droite ou à chaîne ramifiée, un radical aryle ou un radical alkylaryle, x est compris entre 0 et 1, y est supérieur à 2, a vaut au moins 1, b vaut au moins 1, la somme (a+b) vaut au moins 5.

EP 1 043 444 A1

Description

[0001] La présente invention a pour objet de nouveaux agents de finissage polyvalents pour textiles appartenant à la classe des copolymères uréthane-oxalcoylène ayant un pouvoir adoucissant élevé, permettant d'améliorer l'hydrophilie et la résistance à l'abrasion, et conférant des propriétés antistatiques.

[0002] La présente invention concerne également des mélanges synergiques entre ces nouveaux agents de finissage et différents adoucissants Classiques.

[0003] De nombreux adoucissants sont actuellement utilisés tels que par exemple :

- les microémulsions d'amino-silicone,
- les émulsions de polyéthylène,
- les émulsions de silicone, et
- les adoucissants cationiques (amines, amides ou imidazolines dans lesquels les molécules d'azote sont sous la forme trivalente).

[0004] Les principales propriétés de ces adoucissants sont les suivantes :

- les microémulsions d'amino-silicone donnent un toucher doux et gonflant, mais leur influence sur l'hydrophilie est faible et elles entraînent un léger jaunissement des blancs au cours des étapes de séchage ou de thermofixation ;
- les émulsions de polyéthylène sont spécialement recommandées dans les traitements réalisés en présence de résines afin d'en amoindrir les effets négatifs sur le toucher et la résistance à l'abrasion. Améliorant la résistance à l'abrasion, elles sont ainsi retenues pour améliorer les opérations de coupe ou de couture. Les émulsions de polyéthylène permettent d'accroître la nervosité des fibres mais n'ont pas un pouvoir adoucissant élevé ;
- les émulsions de silicone donnent un toucher particulièrement doux et lisse mais elles n'ont pas d'influence sur l'hydrophilie des supports textiles et n'ont aucun pouvoir antistatique ;
- les adoucissants cationiques possèdent d'excellentes propriétés adoucissantes mais présentent un certain nombre d'inconvénients notamment :
 - un jaunissement plus ou moins important des blancs et en particulier des blancs azurés optiquement ;
 - une perte de l'hydrophilie et une instabilité en présence d'électrolyte.

[0005] Le développement des supports textiles à traiter et l'exigence au niveau des propriétés recherchées ont fait en sorte que les produits d'apprêts ont fortement évolué au niveau technologique et que de nouvelles molécules sont recherchées pour permettre aux ennoblisseurs de proposer des nouveaux touchers, de nouvelles propriétés sur les articles traités. Malgré tous les agents de finissage disponibles sur le marché, il existe toujours un besoin pour des agents de finissage dits polyvalents apportant un nouvel ensemble de propriétés.

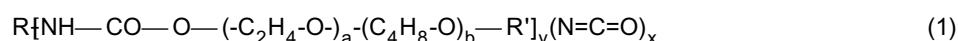
[0006] La présente invention vise à satisfaire ce besoin.

[0007] L'invention concerne un agent de finissage ayant un pouvoir adoucissant élevé, améliorant l'hydrophilie des supports textiles traités et conférant des propriétés antistatiques et de résistance à l'abrasion, qui est sans influence néfaste sur le degré de blanc ou la nuance des supports textiles traités et compatible avec la plupart des apprêts classiques et des résines.

[0008] Il a été trouvé de façon inattendue, que certains des polymères décrits dans FR-B-2 280 644 comme agents de thermocoagulation de latex, pouvaient être utilisés comme agent de finissage polyvalent lors des opérations d'ennoblissement de textiles.

[0009] En effet, l'application de ces polymères sur différents supports textiles selon les procédés habituels des ennoblisseurs permet d'améliorer le toucher des supports textiles, d'augmenter le pouvoir hydrophile, de conférer un pouvoir antistatique et d'améliorer la résistance à l'abrasion des supports textiles traités.

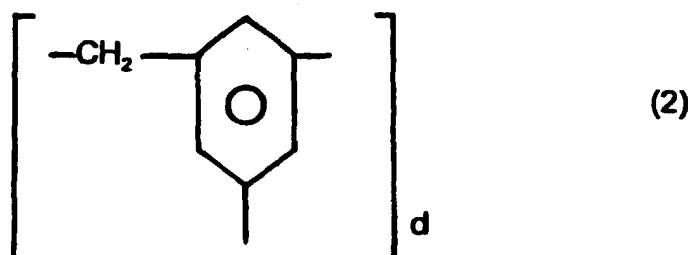
[0010] La présente invention concerne des agents de finissage polyvalents pour textiles exempts de liant thermoactif comprenant des copolymères uréthane-oxalcoylène de la formule (1) suivante :



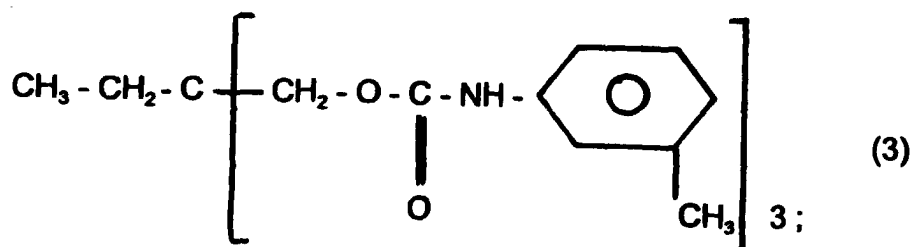
dans laquelle R représente une structure aliphatique et/ou aromatique pouvant contenir des groupements biuret, uréthane ou isocyanurate, R' est choisi parmi l'hydrogène, un radical alcoyle de moins de 8 atomes de carbone à chaîne droite ou à chaîne ramifiée, un radical aryle ou un radical alkylaryle, x est compris entre 0 et 1, y est supérieur à 2, a vaut au moins 1, b vaut au moins 1, la somme (a+b) vaut au moins 5. Par exemple la somme (a+b) peut valoir de 5 à 100 ou plus.

[0011] Les radicaux R et R' de la formule (1) sont bien connus de l'homme de l'art et des exemples typiques en sont les radicaux habituellement liés aux groupes isocyanates dans le cas de R, les radicaux généralement associés aux polyalcoylène glycols et à leurs éthers dans le cas de R'.

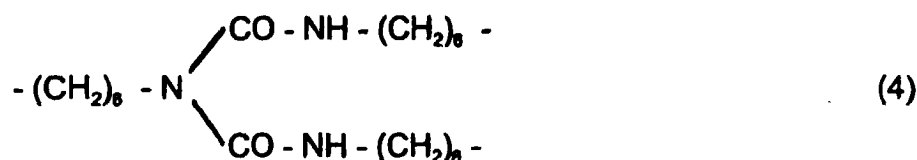
[0012] Les radicaux R peuvent être illustrés, par exemple, par les radicaux des formules (2) à (4) suivantes :



dans laquelle (d) a une valeur comprise entre 2,4 et 2,8;



et



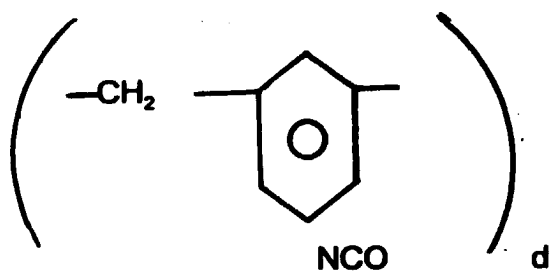
[0013] Les radicaux R' peuvent être illustrés, par exemple, par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, 2-éthylhexyle, benzyle, phényle, tolyle, xyle, octylphényle, nonylphényle, naphthyle, etc....

[0014] Les copolymères utilisés dans la présente invention sont obtenus par réaction d'un polyisocyanate avec au moins un copolymère choisi parmi les copolymères d'oxyéthylène et d'oxybutylène et les éthers monoalkyliques, monoaryliques ou monoalkylaryliques de ceux-ci.

[0015] La masse moléculaire des copolymères OE/OB et de leurs monoéthers est préférentiellement comprise entre 600 et 20000. Dans le cadre de l'invention, il est préférable d'utiliser des monoéthers des copolymères OE/OB. Toutefois, il est possible aussi d'utiliser un mélange de monoéther(s) de(s) copolymères OE/OB et de(s) copolymères OE/OB. Dans ce cas, le copolymère OE/OB ne doit pas dépasser 30% en poids du mélange monoéther de copolymère OE/OB - copolymère OE/OB.

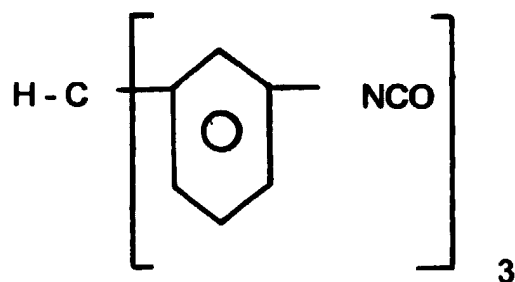
[0016] Des polyisocyanates utiles aux fins de l'invention sont :

a) le poly(phénylène isocyanate) de formule :

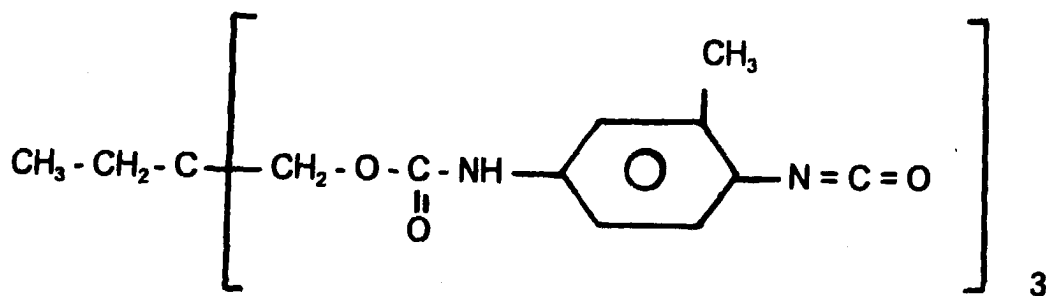


dans laquelle (d) a une valeur de 2,4 à 2,8.

b) le triphényl méthane triisocyanate de formule :

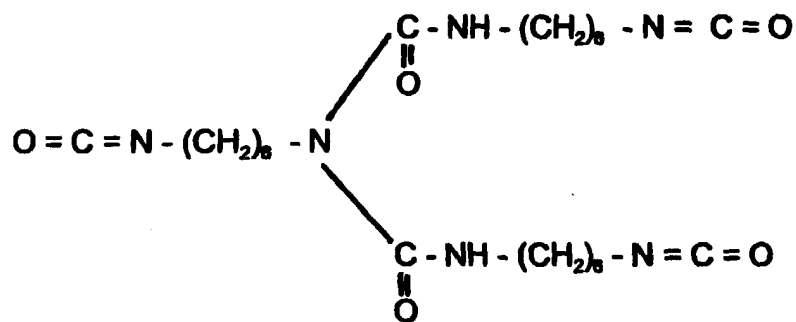


c) les polyisocyanates préparés par condensation d'un diisocyanate sur un polyol dans des conditions telles qu'il y ait plus de 2 groupes $\text{---N}=\text{C}=\text{O}$ libres. Un exemple choisi de cette Classe de polyisocyanates est le produit de réaction de 3 moles de toluylène diisocyanate sur une mole de triméthylol propane et dont la structure uréthane idéalisée est :



d) les polyisocyanates préparés par condensation d'un diisocyanate sur l'eau avec formation de cycles isocyanurates.

e) les polyisocyanates préparés par condensation d'un diisocyanate sur l'eau avec formation de groupes biuret. Un exemple de cette classe de polyisocyanates est le produit de condensation avec l'eau de 3 moles de 1-6 hexaméthylène diisocyanate et dont la structure biuret idéalisée est :



[0017] La liste d-dessus des polyisocyanates utilisables dans l'invention n'est pas limitative. D'autre part, les polyisocyanates peuvent être utilisés isolément ou en mélange.

[0018] Les copolymères de formule (1) sont utilisés sous forme de solution dans l'eau, généralement à une teneur en extrait sec de 10 à 75% , et plus particulièrement de 20 à 30% en poids.

[0019] La présente invention concerne également des mélanges synergiques entre les copolymères de formule (1) et différents agents de finissage classiques.

[0020] En effet, il a été observé que l'utilisation des copolymères de formule (1) en présence de divers agents classiques permettant d'augmenter la résistance à l'abrasion (émulsion de paraffine, de polyéthylène basse densité, de polyéthylène haute densité.....) permet d'accroître la résistance à l'abrasion à une valeur supérieure à celle conférée par chacun des agents appliqués isolément.

[0021] Ces mélanges contiennent :

- de 5 à 95% en poids et préférentiellement 10 à 30% de copolymère de formule (1), et
- de 5 à 95% en poids et préférentiellement 70 à 90% d'agent permettant d'augmenter la résistance à l'abrasion tel que, par exemple, les émulsions de paraffine, les émulsions de polyéthylène basse densité, et les émulsions de polyéthylène haute densité.

[0022] L'utilisation des copolymères de formule (1) comme agent de finissage dans les procédés d'ennoblissement, permet outre d'améliorer le toucher des supports, d'augmenter le pouvoir hydrophile, de conférer un pouvoir antistatique et d'améliorer la résistance à l'abrasion des supports traités sans affecter le degré de blanc, et ceci constitue également une caractéristique importante de la présente publication.

[0023] Les copolymères de formule (1) sont appliqués préférentiellement sur la matière fibreuse par imprégnation dans un bain de foulardage, puis les supports traités sont exprimés et séchés à une température de l'ordre de 100°C à 180°C. Les polymères de formule (1) peuvent également être introduits dans des pâtes d'impression ou dans des formulations d'enduction.

[0024] Les doses d'utilisation des copolymères de formule (1) pourront être comprises entre 2,5 g/l et 100 g/l ou plus, de préférence entre 5 et 75 g/l de bain de foulardage, et de 2,5 à 100 g/kg, de préférence de 10 à 75 g/kg de pâte d'impression ou de formulation d'enduction.

[0025] Les copolymères de formule (1) sont utiles pour traiter, notamment, un tissu, un tricot, ou un non-tissé en coton, laine, polyester, nylon, acrylique, viscose, ou un mélange de ces différentes matières fibreuses.

[0026] Les exemples donnés ci-après à titre indicatif et non limitatif permettront de mieux comprendre l'invention.

[0027] Les méthodes d'évaluation suivantes ont été utilisées :

Pouvoir adoucissant :

[0028] Le pouvoir adoucissant est évalué par un groupe de 4 personnes et une note de douceur moyenne est donnée à l'échantillon. Le résultat du pouvoir adoucissant est indiqué par une note comprise dans une fourchette de 1 à 5.

[0029] La note 1 correspond à un échantillon non traité.

Résistance à l'abrasion :

Principe :

[0030] Le textile à tester est soumis à l'action d'un tissu de laine standard qui l'use par friction sous une charge de 500 g dans un abrasimètre de Type Baskerville et Lindsay.

[0031] Le test consiste à noter le nombre de tours nécessaires jusqu'à usure complète du tissu à évaluer.

[0032] Le résultat de résistance à l'abrasion est calculé en faisant la moyenne de 8 essais sur le même textile.

[0033] Plus le nombre de tours est élevé meilleure est la résistance à l'abrasion.

Pouvoir antistatique :

[0034] En utilisant un appareil Static-Voltmeter (Rotschild R1019), on établit une différence de charges électrostatiques entre 2 points situés à 10 cm d'un matériau à tester et on mesure le temps nécessaire pour que cette charge descende de moitié (temps de demi-décharge).

[0035] Le résultat est exprimé par le temps de demi-décharge en secondes.

Pouvoir hydrophile :

[0036] On mesure la hauteur d'eau montée par capillarité sur un échantillon textile placé verticalement au-dessus de l'eau, avec son extrémité inférieure baignant dans l'eau.

[0037] L'échantillon a une largeur de 2 cm et une hauteur de 20 cm.

[0038] La mesure de l'eau montée se fait au bout de 2 minutes.

[0039] Le résultat est exprimé en mm.

Evaluation du jaunissement :

[0040] On mesure dans un spectrophotomètre Minolta® CM-3600d le degré de blanc d'un échantillon de tissu traité avec l'agent de l'invention, comparativement à un échantillon non traité. La mesure du degré de blanc est faite sur des échantillons séchés à 120°C, puis traités à 180°C prenant 1 minute.

[0041] Le résultat est exprimé par la mesure du degré de blanc WI CIE.

[0042] Le mode de fabrication des copolymères utilisés dans les exemples est celui indiqué dans l'exemple 1 du brevet français No. 2 280 644 de la demanderesse.

[0043] Le copolymère A est obtenu par réaction de poly(isocyanate de phénylène) sur un éther de polyalcoylène glycols de type OE/OB (copolymère d'éthylène glycol et de butylène glycol) de masse molaire égale à 895

ratio molaire alcool/isocyanate : 1,8

copolymère en solution dans l'eau, ajusté à 22% d'extrait sec.

[0044] Le copolymère B est obtenu par réaction de poly(isocyanate de phénylène) sur un éther de polyalcoylène glycols de type OE/OB (copolymère d'éthylène glycol et de butylène glycol) de masse molaire égale à 895

ratio molaire alcool/isocyanate : 1,6

copolymère en solution dans l'eau, ajusté à 22% d'extrait sec.

[0045] Le copolymère C est obtenu par réaction de poly(isocyanate de phénylène) sur un éther de polyalcoylène glycols de type OE/OB (copolymère d'éthylène glycol et de butylène glycol) de masse molaire égale à 895

ratio molaire alcool/isocyanate : 1,2

copolymère en solution dans l'eau, ajusté à 22% d'extrait sec.

EXEMPLES 1 à 6

[0046] On imprègne un tissu 100% coton de grammage 125 g/m², dans différents bains de foulardage, les tissus sont ensuite exprimés et séchés à 120°C, puis on note l'effet adoucissant du traitement.

[0047] La composition des bains de foulardage et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Exemple	1	2	3	4	5	6	Témoin *
Copolymère A, g/l	20	40					0
Copolymère B, g/l			20	40			0
Copolymère C, g/l					20	40	0
Pouvoir adoucissant	3	5	2	4,5	2	4	1

*Témoin = tissu non traité

[0048] On constate ainsi que les échantillons traités ont subi un traitement adoucissant fort intéressant.

EXEMPLES 7 à 12

[0049] On imprègne un tissu polyester/viscose de grammage 105 g/m², dans différents bains de foulardage, les tissus sont ensuite exprimés et séchés à 120°C puis on note l'effet adoucissant du traitement.

[0050] La composition des bains de foulardage et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Exemple	7	8	9	10	11	12	Témoin *
Copolymère A, g/l	20	40					0
Copolymère B, g/l			20	40			0

*Témoin = tissu non traité

EP 1 043 444 A1

(suite)

Exemple	7	8	9	10	11	12	Témoin *
Copolymère C, g/l					20	40	0
Pouvoir adoucissant	4	5	3	4,5	3	4	1

*Témoin = tissu non traité

[0051] Après traitement, on enregistre des résultats comparables à ceux des exemples 1 à 6, soit un pouvoir adoucissant élevé.

[0052] Avec le support polyester/viscose le toucher obtenu est comparable à celui d'un tissu de soie.

EXEMPLES 13 à 15

[0053] On imprime un tissu 100% coton de grammage 125 g/m², avec différentes pâtes d'impression, les tissus sont ensuite séchés à 120°C et thermofixés à 160°C, puis on note l'influence du traitement sur le toucher des supports traités.

[0054] Dans cet exemple on utilise pour la formulation des pâtes :

- un liant acrylique pour l'impression pigmentaire ayant un extrait sec de 45%,
- un épaississant synthétique dont la viscosité à 15 g/l dans l'eau est de 230 Pa.s (viscosité à 20°C), et
- un pigment rouge référencé dans le Color Index sous le n° CI pigment Red 57.

[0055] La composition des pâtes d'impression et les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant :

Exemple	13**	14	15
liant acrylique, g/l	100	100	100
épaississant synthétique, g/l	15	15	15
copolymère A, g/l		20	40
pigment, g/l	25	25	25
pouvoir adoucissant	1	3	5

** Exemple comparatif en dehors de l'invention

[0056] On constate ainsi que les supports imprimés avec les pâtes d'impression contenant le polymère A de formule (1) possèdent un toucher fort agréable.

EXEMPLES 16 à 18

[0057] On imprègne un tissu acrylique 100% de grammage 145 g/m², dans différents bains de foulardage, les tissus sont ensuite exprimés et séchés à 120°C, puis on note les propriétés antistatiques des tissus.

[0058] La composition des bains de foulardage et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Exemple	16	17	18	Témoin*
copolymère A, g/l	10	20	50	0
pouvoir antistatique temps de ½ décharge	45"	10"	0	>1 heure

[0059] Les valeurs obtenues avec les exemples 16-18 permettent de constater le pouvoir antistatique des polymères de formule (1).

EXEMPLE 19

[0060] On imprègne des tissus de coton 100%, de polyester/viscose et d'acrylique 100% dans un bain de foulardage contenant uniquement 10 g/l de copolymère A, les tissus sont ensuite exprimés et séchés à 120°C, puis on mesure le pouvoir hydrophile.

[0061] Les pouvoirs hydrophiles obtenus sont présentés ci-après :

tissu de coton (100%) non traité	15 mm
tissu de coton (100%) traité	35 mm
tissu de polyester/viscose non traité	20 mm
tissu de polyester/viscose traité	45 mm
tissu en acrylique (100%) non traité	8 mm
tissu en acrylique (100%) traité	60 mm.

[0062] Après séchage on constate donc une grande hydrophilie des textiles traités. Les copolymères de formule (1) permettent d'améliorer très nettement l'hydrophilie des textiles. En l'absence d'addition du copolymère A dans le bain de foulardage les échantillons présentent tous une faible hydrophilie.

EXEMPLES 20 à 22

[0063] On imprègne un tissu coton 100%, dans différents bains de foulardage, les tissus sont ensuite exprimés et séchés à 120°C, puis on note la résistance à l'abrasion des tissus.

[0064] La composition des bains de foulardage et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Exemple	20	21	22	Témoin*
copolymère A, g/l	5	10	20	0
résistance à l'abrasion, nb. de tours	450	580	700	350

[0065] Les valeurs obtenues permettent de constater une nette amélioration de la résistance à l'abrasion par les copolymères de formule (1).

EXEMPLE 23

[0066] On imprègne un tissu coton 100%, dans différents bains de foulardage, les tissus sont ensuite exprimés et séchés à 120°C, puis on note la résistance à l'abrasion des tissus.

[0067] On réalise un bain ayant la composition suivante :

10 g/l d'une solution aqueuse contenant :

25% de copolymère A

75% de produit P1

produit P1 : émulsion de polyéthylène oxydé dont l'extrait sec est de 24% en poids.

[0068] Le produit P1 appliqué seul à partir d'un bain à 10 g/l donne sur le coton 100% une résistance à l'abrasion de 750.

[0069] Après séchage on mesure la résistance à l'abrasion du support traité et elle est égale à 850.

[0070] Les résultats obtenus s'avèrent supérieurs à ceux pouvant être enregistrés dans les mêmes conditions, avec chacun des agents de finissage appliqués séparément, voire à une concentration relativement plus élevée telle que par exemple 10 g/l de copolymère A ou 10 g/l de produit P1.

EXEMPLE 24

[0071] On opère dans les conditions identiques à celles de l'exemple 23, mais en utilisant un bain ayant la composition suivante :

10 g/l d'une solution aqueuse contenant :

25% de copolymère A

75% de produit P2

produit P2 : émulsion de polyéthylène oxydé haute densité dont l'extrait sec est de 24%.

[0072] Le produit P2 appliqué seul à raison de 10 g/l sur le coton 100% donne une résistance à l'abrasion de 1000.

[0073] Après séchage on mesure la résistance à l'abrasion du support textile traité et on la trouve égale à 1150.

[0074] Les résultats obtenus s'avèrent supérieurs à ceux pouvant être enregistrés dans les mêmes conditions, avec

chacun des agents de finissage appliqués séparément, voire à une concentration relativement plus élevée telle que par exemple 10 g/l de polymère A ou 10 g/l de produit P2.

EXEMPLE 25

[0075] On imprègne un tissu 100% coton azuré optiquement, dans différents bains de foulardage, les tissus sont ensuite exprimés et séchés à 120°C, puis traités thermiquement 1 minute à 180°C.

[0076] On note ensuite le degré de blanc des supports traités.

[0077] Le produit P3 est une émulsion d'amino-silicone dont l'extrait sec est de 25% en poids.

[0078] La composition des bains de foulardage et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous:

Exemple	25	26	27**	Témoin*
copolymère A	20	40		0
produit P3			10	0
degré de blanc après traitement à 180°C, WI CIE	133,4	133,2	122,6	133,6

* témoin = tissu non traité

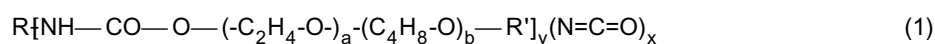
** donné à titre comparatif

[0079] Le produit P3 est considéré comme un produit ayant une légère influence sur le degré de blanc.

[0080] Les résultats ci-dessus permettent de constater que les copolymères de formule (1) appliqués à haute température ne modifient pas le degré de blanc des textiles blancs azurés optiquement ou non.

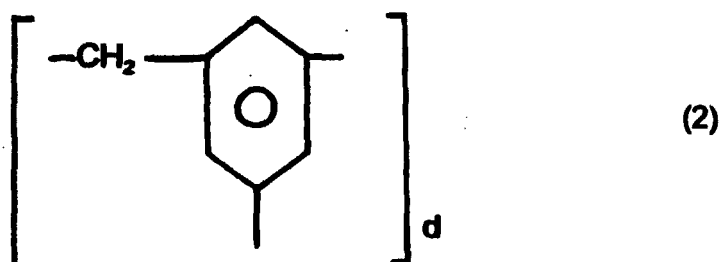
Revendications

1. Agents de finissage polyvalents pour textiles exempts de liant thermoactivable comprenant des copolymères uréthane-oxyalcoylène de la formule (1) suivante :

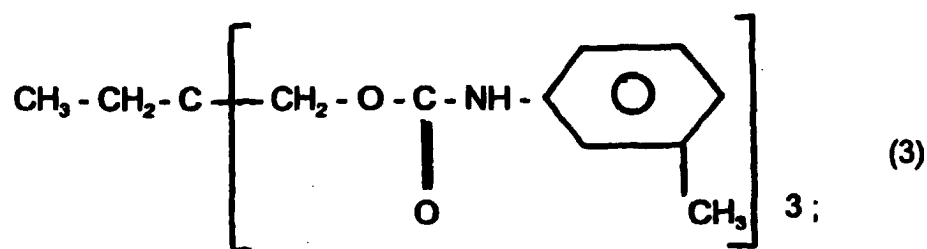


dans laquelle R représente une structure aliphatique et/ou aromatique pouvant contenir des groupements biuret, uréthane ou isocyanurate, R' est choisi parmi l'hydrogène, un radical alcoyle de moins de 8 atomes de carbone à chaîne droite ou à chaîne ramifiée, un radical aryle ou un radical alkylaryle, x est compris entre 0 et 1, y est supérieur à 2, a vaut au moins 1, b vaut au moins 1, la somme (a+b) vaut au moins 5.

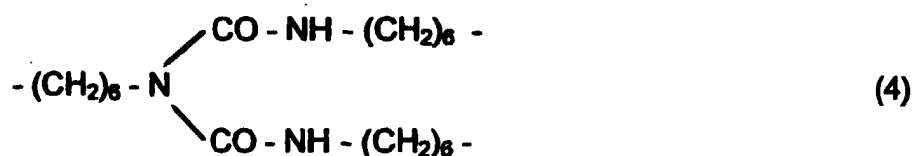
2. Agents de finissage selon la revendication 1, caractérisés en ce que R représente un radical des formules (2) à (4) suivantes :



dans laquelle (d) a une valeur comprise entre 2,4 et 2,8 ;



et



3. Agents de finissage selon la revendication 1, caractérisés en ce que R' représente un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, 2-éthylhexyle, benzyle, phényle, tolyte, xylle, octylphényle, nonylphényle ou naphthyle.
4. Agents de finissage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que les copolymères de formule (1) sont sous forme d'une solution dans l'eau présentant un extrait sec de 10 à 75% en poids.
5. Agents de finissage selon la revendication 4, caractérisés en ce que l'extrait sec est de 20 à 30% en poids.
6. Agents de finissage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils sont appliqués par imprégnation dans un bain de foulardage, par impression ou par enduction.
7. Agents de finissage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils sont utilisés à une concentration de 2,5 à 100 g/litre de bain de foulardage ou de 2,5 à 100 g/kg de pâte d'impression ou de formulation d'enduction.
8. Agents de finissage selon la revendication 7, caractérisés en ce que la concentration est de 5 à 75 g/litre de bain de foulardage.
9. Mélanges comprenant un agent de finissage classique, caractérisés en ce qu'ils comprennent en outre un agent de finissage tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Mélanges selon la revendication 9, caractérisés en ce que l'agent de finissage classique est une émulsion de paraffine, de polyéthylène basse densité ou de polyéthylène haute densité.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 40 0969

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.7)
X	BE 831 629 A (MANUFACTURE DE PRODUITS CHIMIQUES PROTEX) 17 novembre 1975 (1975-11-17) * page 2, ligne 7 - ligne 14 * * page 5, ligne 39 - page 7, ligne 30 *	1-3,6,9	D06M15/568
D	& FR 2 280 644 A (MANUFACTURE DE PRODUITS CHIMIQUES PROTEX) 27 février 1976 (1976-02-27) ---		
X	US 4 164 535 A (VEAUTE GEORGES) 14 août 1979 (1979-08-14) * le document en entier * ---	1-3,6,9	
A	EP 0 445 077 A (CIBA GEIGY AG) 4 septembre 1991 (1991-09-04) * le document en entier * ---	1-10	
A	US 5 692 936 A (CHATANI HIDEKI ET AL) 2 décembre 1997 (1997-12-02) * colonne 2, ligne 65 - ligne 67 * ---	1	
A	CH 389 566 A (DEERING MILLIKEN RESEARCH CORPORATION) 15 décembre 1964 (1964-12-15) * le document en entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			D06M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		25 juillet 2000	Blas, V
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 L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503.03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 0969

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 25-07-2000.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

25-07-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 831629 A	17-11-1975	FR 2280644 A	27-02-1976
		CH 611916 A	29-06-1979
		DE 2534304 A	12-02-1976
		GB 1521514 A	16-08-1978
		JP 1252677 C	26-02-1985
		JP 51063841 A	02-06-1976
		JP 59025817 B	21-06-1984
		NL 7508779 A	04-02-1976
		US 4053440 A	11-10-1977
US 4164535 A	14-08-1979	FR 2368572 A	19-05-1978
		DE 2746765 A	20-04-1978
		NL 7710419 A	21-04-1978
EP 0445077 A	04-09-1991	CA 2037327 A	03-09-1991
		DE 69101992 D	23-06-1994
		DE 69101992 T	03-11-1994
		ES 2054471 T	01-08-1994
		JP 4214469 A	05-08-1992
		MX 174432 B	16-05-1994
		US 5464545 A	07-11-1995
US 5692936 A	02-12-1997	DE 69320774 D	08-10-1998
		DE 69320774 T	21-01-1999
		EP 0603410 A	29-06-1994
		WO 9400631 A	06-01-1994
		KR 9604914 B	17-04-1996
CH 389566 A		CH 1488162 A	
		DE 1248928 B	
		GB 985238 A	
		NL 276729 A	
		US 3242230 A	22-03-1966

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82