



(11) **EP 1 404 792 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
26.08.2009 Bulletin 2009/35

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01) C11D 17/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **02764969.8**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/002423

(22) Date de dépôt: **10.07.2002**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/006595 (23.01.2003 Gazette 2003/04)

(54) **PROCEDE DE NETTOYAGE D'UNE SURFACE A L'AIDE D'UNE COMPOSITION AQUEUSE
CONTENANT UN POLYMER EN DISPERSION**

VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENREINIGUNG MITTELS EINES DISPERGIERTEN POLYMERS
METHOD FOR CLEANING A SURFACE WITH AN AQUEOUS COMPOSITION CONTAINING A
DISPERSED POLYMER

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

• **GEFFROY, Cédric**
Résidence Porte de Paris
86000 Poitiers (FR)

(30) Priorité: **11.07.2001 US 304100 P**

(74) Mandataire: **Howard, Phillip Jan**
Procter & Gamble Technical Centres Limited
Whitley Road
Longbenton
Newcastle upon Tyne NE12 9TS (GB)

(43) Date de publication de la demande:
07.04.2004 Bulletin 2004/15

(73) Titulaire: **The Procter and Gamble Company**
Cincinnati, Ohio 45202 (US)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 398 576 WO-A-00/68352
WO-A-99/01533 DE-A- 2 118 820
FR-A- 1 416 813 FR-A- 1 521 004
FR-A- 2 813 313 GB-A- 991 980
US-A- 4 534 892 US-A- 4 746 455
US-A- 5 820 637

(72) Inventeurs:
• **AUBAY, Eric**
08540 New Jersey (US)
• **LABEAU, Marie-Pierre**
F-75019 PARIS (FR)

EP 1 404 792 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé pour accroître les propriétés nettoyantes d'une composition aqueuse destinée au nettoyage d'une surface souillée par une salissure, par addition, à ladite composition aqueuse nettoyante, d'au moins un polymère sous forme particulaire insoluble. Elle a également pour objet l'utilisation, dans une composition aqueuse destinée au nettoyage d'une surface souillée par une salissure, d'au moins un polymère sous forme particulaire insoluble, comme agent permettant d'améliorer l'élimination de la salissure de la surface souillée. Elle vise également un procédé de nettoyage d'une surface souillée par une salissure. D'une manière toute particulière le polymère mis en oeuvre est un copolymère à fonctions soufrées sous forme ionique (de préférence à fonctions sulfonées ou sulfatées).

[0002] Les surfaces molles telles que textile divers, cheveux, peaux humaines, et les surfaces dures telles que ciment, céramique, briques, métaux sont souillées par des salissures variées qu'il est difficile d'enlever ; en effet très souvent ces salissures sont liées au support qu'elles souillent par des liaisons chimiques ou électrostatiques fortes qu'il est difficile d'éliminer. Il a été déjà proposé diverses méthodes d'encapsulation de ces salissures par divers produits encapsulants, puis élimination des salissures encapsulées par divers moyens tels que balayage et aspiration. Malheureusement les agents encapsulants connus participent et même accentuent le phénomène d'attraction de la salissure encapsulée sur le support souillé. Compositions détergentes contenant des polymères sont connus de US-A-5 820 637 et US-A-5 773 856. La présente invention a précisément pour but de résoudre le problème ci-dessus ; Elle a également pour but de proposer une composition nettoyante aqueuse dont l'agent enrobant/encapsulant la particule de salissure soit adaptée à la nature physico-chimique du support à nettoyer.

Ce but et d'autres sont atteints par la présente invention.

[0003] Un premier objet de l'invention consiste en un procédé pour accroître les propriétés nettoyantes d'une composition aqueuse de nettoyage comprenant au moins un agent tensioactif, destinée au nettoyage d'une surface souillée par une salissure, par addition, à ladite composition nettoyante, d'au moins un polymère (P) insoluble dans les conditions d'usage de ladite composition, présent sous forme de particules de taille moyenne allant de 5 à 500 nm, comprenant

- des unités monomères (N) hydrophobes non chargées ou non-ionisables au pH d'usage de la composition de l'invention,
- éventuellement au moins une unité monomère (F) hydrophile choisie parmi les unités monomères

- * (F1) cationiques ou potentiellement cationiques au pH d'usage de ladite composition,
- * (F2) amphotères au pH d'usage de ladite composition,
- * (F3) anioniques ou potentiellement anioniques au pH d'usage de ladite composition,
- * (F4) non chargées ou non-ionisables, à caractère hydrophile, au pH d'usage de ladite composition,
- * ou leurs mélanges

- et éventuellement au moins une unité réticulante (R), la composition aqueuse de nettoyage étant
- une formulation détergente solide ou liquide pour le lavage du linge ou autre article en fibre textile ;
- une formulation rinçante et/ou adoucissante liquide, susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage et/ou d'adoucissage ;
- un additif de lavage destiné à être déposé sur la surface sèche à nettoyer préalablement à une opération de lavage à l'aide d'une formulation détergente contenant ou ne contenant pas ledit polymère, ou
- une formulation détergente pour le nettoyage des surfaces dures.

[0004] Le procédé de nettoyage d'une surface souillée par une salissure peut comporter les étapes suivantes :

- a) enduction de la surface à nettoyer par une quantité efficace de composition nettoyante aqueuse comprenant le polymère (P) non soluble dans les conditions d'usage en milieu aqueux de ladite composition,
- b) séchage de la surface pour évaporer l'eau de la composition et générer le polymère (P) de la dispersion qui forme un produit composite polymère (P) /salissure, et
- c) éventuellement, élimination dudit produit composite de la surface ainsi nettoyée.

[0005] Il peut s'agir d'un procédé pour le nettoyage de moquettes et tapis, plus particulièrement en fibre synthétique et plus particulièrement en polyamide et/ou polyester. Le traitement peut bien entendu s'adapter aux moquettes et tapis en fibre naturelle et synthétique, la fibre naturelle étant par exemple en laine, lin, chanvre, ou soie.

[0006] Il peut s'agir également d'un procédé de nettoyage du linge en fibre naturelle ou synthétique telles que citées ci-dessus, des cheveux, de la peau, des surfaces dures de type béton, verre, pierre, brique, céramique, mélamine, métaux, bois et autres surfaces synthétiques de type PVC, PP, Polycarbonate, polyuréthane, silicone, polyester renforcé (par des fibres de verre par exemple).

[0007] D'une manière préférentielle, lesdites unités monomères (N) et (F) dérivent de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés; d'une manière préférentielle, lesdites unités monomères (R) dérivent de monomères diéthyléniquement insaturés.

[0008] La masse molaire moyenne dudit polymère (mesurée par chromatographie de perméation de gel (GPC) THF et exprimée en équivalents polystyrène) peut être de préférence d'au moins 20 000 g/mol.

[0009] A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophobes (N), on peut mentionner :

- les monomères vinylaromatiques tels que styrène, vinyltoluène...
- les alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle ...
- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versates de vinyle ou d'allyle
- les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile.

[0010] A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F1) cationiques ou potentiellement cationiques, on peut mentionner :

- les N,N(dialkylaminoalkyl)amides d'acides carboxyliques α - β monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylaminoéthyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylamino-3-propyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylaminobutyl acrylamide ou méthacrylamide
- les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le diméthyl aminoéthyl méthacrylate (DMAM), diméthyl aminopropyl méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthylméthacrylate, le dipentylaminoéthylméthacrylate
- des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique.

[0011] A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F2) amphotères, on peut mentionner :

- la N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobétaïne (SPE de RASCHIG), la N,N-diméthyl-N-(2-méthacrylamidoéthyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bêtaïne (SPP de RASCHIG), la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolidinium bêtaïne, la 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bêtaïne (SPV de RASCHIG),
- les dérivés de la réaction de quaternisation des N(dialkylaminoalkyl)amides d'acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés, comme le N,N-diméthylaminométhyl acrylamide ou méthacrylamide, le N,N-diméthylamino-3-propyl acrylamide ou méthacrylamide, ou des aminoesters éthyléniquement insaturés comme le ditertiobutylaminoéthylméthacrylate, le dipentylaminoéthylméthacrylate, par un chloroacétate de métal alcalin (sodium en particulier) ou de propane sulfonate.

[0012] A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F3) anioniques ou potentiellement anioniques, on peut mentionner :

- des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides ou anhydrides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés, les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, fumarique, itaconique, N-méthacroyl alanine, N-acryloyl-hydroxy-glycine et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction soufrée, de préférence sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfoxyéthyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allylsulfonique, le 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique, l'acide vinylphosphonique, les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles
- des monomères α - β monoéthyléniquement insaturés précurseurs de fonction(s) anionique(s), tels que ceux dont l'hydrolyse engendre des fonctions carboxylates (acrylate de tertiobutyle, acrylate de diméthyl aminoéthyle, anhydride maléique, ...)

[0013] A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables, on peut mentionner :

- les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle...
- les amides d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α -méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou α,ω -diméthacrylates, le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -béhényle), le SIPOMER SEM-25 de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrylphényle) ...
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisé, peut être hydrolysé pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA).

[0014] A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités réticulantes (R), on peut mentionner :

- le divinylbenzène
- le diméthacrylate d'éthylène glycol -
- le méthacrylate d'allyle
- le méthylène bis (acrylamide)
- le glyoxal bis (acrylamide).

[0015] Lesdits polymères (P) se présentent sous forme particulière insoluble ; le diamètre desdites particules peut aller de 5 à 500nm, de préférence de 5 à 300nm, tout particulièrement de 5 à 100nm, encore plus particulièrement de 10 à 50nm.

Des dispersions aqueuses (latex) desdits polymère (P) peuvent être obtenues d'une manière connue par polymérisation radicalaire en milieu aqueux des monomères éthyléniquement insaturés. Des procédés permettant d'obtenir des latex nanoparticulaires de faible diamètre sont décrits dans Colloid Polym. Sci. 266:462-469 (1988) et dans Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 89. No 1, September 1982 pages 185 et suivantes. Un mode de préparation de latex de particules de taille moyenne inférieure à 100 nm, notamment de taille moyenne allant de 1 à 60 nm, tout particulièrement de 5 à 40 nm est décrit dans EP-A-644 205.

[0016] Le choix et les quantités relatives du ou des monomères dont dérivent la ou les unités (N), (F) et (R) du polymère (P) sont tels que ledit polymère (P) présente une température de transition vitreuse Tg de l'ordre de - 40°C à 150°C, de préférence de l'ordre de 0 à 110°C, tout particulièrement de l'ordre de 40 à 110°C et reste insoluble dans les conditions d'usage de la composition de l'invention. Selon l'invention, ledit polymère (P) est considéré comme insoluble lorsque moins de 15%, de préférence moins de 10 % de son poids est soluble dans le milieu aqueux ou humide d'utilisation de la composition de l'invention, c'est-à-dire notamment dans les conditions de température et de pH dudit milieu.

[0017] Le pH d'utilisation de la composition de l'invention peut aller d'environ 1 à environ 12, selon l'usage recherché. Lorsqu'il s'agit

- d'une formulation de nettoyage d'une moquette, le pH est généralement entre 3 et 7, préférentiellement 4 et 6 ;
- d'une formulation détergente pour le lavage du linge ou autre article en fibres textiles, le pH du bain lessiviel est généralement de l'ordre 7 à 11, préférentiellement de 8 à 10,5 ;
- d'une formulation rinçante et/ou adoucissante, le pH du bain de rinçage et/ou d'adoucissage est généralement de l'ordre 2 à 8 ;
- d'un additif de lavage ("prespotter"), le pH à considérer est celui du pH du bain lessiviel de l'opération suivante de lavage, à savoir de l'ordre 7 à 11, préférentiellement de 8 à 10,5 ;
- d'une formulation détergente pour le nettoyage des surfaces dures, le pH du bain lessiviel va de 1 à 11.

[0018] Pour une bonne réalisation de l'invention, au moins 70% de la masse totale dudit polymère (P) est formée d'unité(s) hydrophobes (N).

[0019] Lorsque des unités hydrophiles (F) sont présentes, celles-ci ne représentent, de préférence, pas plus de 30% de la masse totale du polymère (P).

[0020] Lorsque des unités réticulantes (R) sont présentes, celles-ci ne représentent généralement pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10%, tout particulièrement pas plus de 5% de la masse totale du polymère (P).

[0021] Un premier mode de réalisation de l'invention consiste en un procédé pour accroître les propriétés nettoyantes d'une composition par addition de particules en au moins un polymère (P1) non chargé ou non-ionisable comprenant

EP 1 404 792 B1

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- éventuellement au moins 1% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement pas plus de 20% de son poids d'unités réticulantes (R) non chargées ou non-ionisables.

5 **[0022]** Préférentiellement, selon ce premier mode de réalisation, ledit polymère (P1) non chargé ou non-ionisable comprend :

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- de 3 à 30% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- 10 • éventuellement pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10% de son poids d'unités réticulantes (R) non chargées ou non-ionisables.

15 **[0023]** Ledit polymère (P1) non chargé ou non-ionisable peut être mis en oeuvre dans tous les types de compositions pour le nettoyage des moquettes et tapis mentionnées ci-dessus dont le pH d'usage peut aller de 2 à 12, à savoir, formulations détergentes, formulations de rinçage et/ou d'adoucissage, additifs de séchage, mousses ou additifs de lavage.

[0024] Un deuxième mode de réalisation de l'invention consiste en un procédé pour accroître les propriétés nettoyantes d'une composition par addition de particules en au moins un polymère (P2) présentant des unités anioniques ou anionisables et exempt d'unités cationiques ou cationisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables
- éventuellement pas plus de 29% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

25 **[0025]** Ledit polymère (P2) peut être mis en oeuvre dans les compositions pour le nettoyage des tapis et moquettes à caractère non cationique, à savoir, formulations détergentes, mousses, additifs de séchage, ou additifs de lavage, ou dans les formulations détergentes pour le nettoyage des surfaces dures.

30 **[0026]** Un troisième mode de réalisation de l'invention consiste en un procédé pour accroître les propriétés nettoyantes d'une composition par addition de particules en au moins un polymère (P3) présentant des unités amphotères, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 0,1% de son poids, de préférence pas plus de 20% de son poids, tout particulièrement pas plus de 10 % de son poids d'unités monomères hydrophiles (F2) amphotères
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables,

40 **[0027]** l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentant de préférence au moins 1% du poids du polymère (P3), et le rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques pouvant aller de 1/99 à 80/20 selon l'utilisation recherchée de la composition (C3) ainsi obtenue.

Ledit polymère (P3) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 80/20 peut être mis en oeuvre dans les additifs de séchage et les formulations aqueuses de repassage ou dans les formulations détergentes pour le nettoyage des surfaces dures.

45 Ledit polymère (P3) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50, peut en outre être mis en oeuvre dans les formulations détergentes et les additifs de lavage des tapis et moquettes ou dans les formulations détergentes pour le nettoyage des surfaces dures.

50 **[0028]** Un quatrième mode de réalisation de l'invention consiste en un procédé pour accroître les propriétés nettoyantes d'une composition par addition de particules en au moins un polymère (P4) présentant à la fois des unités cationiques ou cationisables et des unités anioniques ou anionisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- des unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables
- des unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F2) amphotères
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables,

[0029] l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentant de préférence au moins 1% du poids du po-

lymère (P4), et le rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques pouvant aller de 1/99 à 80/20 selon l'utilisation recherchée de la composition (C4) ainsi obtenue.

Ledit polymère (P4) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 80/20 peut être mis en oeuvre dans les additifs de séchage et les formulations aqueuses de repassage.

5 Ledit polymère (P4) présentant un rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50, peut en outre être mis en oeuvre dans les formulations détergentes et les additifs de lavage des tapis et moquettes.

10 **[0030]** Un cinquième mode de réalisation de l'invention consiste en un procédé pour accroître les propriétés nettoyantes d'une composition par addition de particules en au moins un polymère (P5) présentant des unités cationiques ou cationisables et exempt d'unités anioniques ou anionisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 10% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables
- 15 • éventuellement pas plus de 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

[0031] Ledit polymère (P5) peut être mis en oeuvre dans tous les types de compositions pour le nettoyage du linge mentionnées ci-dessus dont le pH d'usage peut aller de 2 à 12, à savoir, formulations détergentes, formulations de rinçage et/ou d'adoucissage, additifs de séchage, mousses ou additifs de lavage.

20 D'une manière toute préférentielle, lorsque la composition (C5) recherchée est une composition détergente, lesdites unités monomères (F1) sont des unités cationisables dérivées d'au moins un monomère cationisable présentant un pKa inférieur à 11, de préférence inférieur à 10,5.

[0032] A titre d'exemples de polymère (P) sous forme particulaire, on peut citer notamment les particules ou les dispersions aqueuse de particules (latex) des polymères ou copolymères présentant des unités dérivées de

- * styrène, dont la température de transition vitreuse Tg est de 108°C ;
- * méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 100°C à 130°C, selon la composition dudit copolymère ;
- * méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 60°C à 130°C, selon la composition dudit copolymère ;
- 30 * méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère ;
- * méthacrylate de méthyle/ éthylène glycol diméthacrylate / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère ;
- 35 * styrène / divinylbenzène / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 100 à 140°C, selon la composition dudit polymère ;
- * styrène / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère ;
- * Veova 10 (versatate en C₁₀ de vinyle) / méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle/ acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère ;
- 40 * méthacrylate de méthyle/ acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate /acide méthacrylique / N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobétaïne (SPE de RASCHIG), dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère ;
- * méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate /acide méthacrylique / acide vinyl phosphonique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère ;
- 45 * méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate /acide méthacrylique / Empicryl 6835 de RHODIA, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit polymère ;
- 50 * styrène/ styrènes sulfonate, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 100°C à 130°C, selon la composition dudit polymère ;
- * styrène/Acrylate de Butyle/AMPS (acrylamidomethylpropanesulfonic acid), dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 40°C- à 130°C, selon la composition dudit polymère ;
- * styrène / acrylate de butyle / styrènes sulfonate / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse Tg peut aller de 40°C à 110°C, selon la composition dudit polymère.
- 55

[0033] Lesdits polymères (P) peuvent être introduits sous forme solide ou de préférence sous forme de dispersions aqueuses (latex) présentant un extrait sec de l'ordre de 10 à 50%, de préférence de 20 à 40% en poids, dans la

composition aqueuse destinée au nettoyage à perfectionner.

[0034] Un deuxième objet de l'invention, vise un mode de réalisation tout préférentiel du procédé de l'invention.

[0035] Le deuxième objet de l'invention consiste donc en un procédé pour accroître les propriétés nettoyantes d'une composition aqueuse de nettoyage comprenant au moins un agent tensio-actif, destinée au nettoyage d'une surface souillée par une salissure, par addition, à ladite composition nettoyante, d'au moins un polymère (P) en quantité efficace pour améliorer l'élimination de la salissure de ladite surface, ledit polymère (P) étant un copolymère (P')

- insoluble dans les conditions de mise en oeuvre dudit procédé et d'usage de ladite composition
- présent sous forme de particules de taille moyenne de 5 à 500nm, de préférence de 5 à 100nm, tout particulièrement de 5 à 50nm, en dispersion dans ladite composition aqueuse
- et comprenant

- des unités monomères hydrophobes (N) non-chargées ou non-ionisables au pH d'usage de ladite composition et
- et au moins une unité monomère non-carboxylée hydrophile soufrée, de préférence sulfonée ou sulfatée, (F') anionique ou amphotère,

dérivées de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés.

[0036] D'une manière préférentielle, ledit copolymère (P') ne comprend pas plus de 10% de son poids d'unités monomères carboxylées COO^- et/ou pas plus de 10% de son poids d'unités monomères non-amphotères portant une charge cationique.

Ledit copolymère (P') est tout préférentiellement exempt de charges carboxylées et de charges cationiques (non amphotères).

[0037] Des exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophobes (N), ont déjà été mentionnés ci-dessus.

[0038] A titre d'exemples de monomères dont dérivent les unités monomères non-carboxylées hydrophiles anioniques ou amphotères à fonctions soufrées (F'), de préférence sulfonées ou sulfatées, on peut mentionner :

- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allylsulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate

ou le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles ;

- la N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobétaïne (SPE de RASCHIG), la N,N-diméthyl-N-(2-méthacrylamidoéthyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bêtaïne (SPP de RASCHIG), la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolidium bêtaïne, la 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bêtaïne (SPV de RASCHIG).

[0039] Ledit copolymère (P') peut en outre comprendre des unités dérivées d'autres monomères α - β éthyléniquement insaturés non-carboxylés et non-cationiques ou non-potentiellement cationiques au pH d'usage de la composition.

Ainsi ledit copolymère peut éventuellement comprendre en outre :

- au moins une unité réticulante (R) non-carboxylique et non-cationique
- et/ou au moins une unité dérivée d'un monomère possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate
- et/ou au moins une unité hydrophile non-chargée ou non-ionisable.

[0040] Des exemples de monomères dont dérivent les unités réticulantes (R) ont déjà été mentionnés ci-dessus.

[0041] Des exemples de monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate ont déjà été mentionnés ci-dessus (dans la liste des monomères appelés F3).

[0042] Des exemples de monomères dont dérivent les unités hydrophiles non chargées ou non-ionisables ont déjà été mentionnés ci-dessus (F4).

[0043] Ledit copolymère (P') peut en outre comprendre des unités dérivées de monomères α - β éthyléniquement insaturés carboxylés et/ou non-amphotères cationiques ou potentiellement cationiques au pH d'usage de la composition, et ce en quantité correspondant à pas plus de 10% en poids d'unités dérivées de monomères α - β éthyléniquement insaturés carboxylés et à pas plus de 10% d'unités dérivées de monomères α - β éthyléniquement insaturés non-amphotères cationiques ou potentiellement cationiques.

[0044] Pour une bonne réalisation du deuxième objet de l'invention, :

- au moins 70% de la masse totale dudit copolymère (P') est formée d'unité(s) hydrophobes (N)
- de 1 à 30 % de la masse totale dudit copolymère (P') est formée d'unité(s) anioniques ou amphotères à fonctions soufrées (F'), de préférence sulfonées ou sulfatées

EP 1 404 792 B1

- lorsqu'elles sont présentes, les unités monomères à fonctions phosphonates ou phosphates ne représentent pas plus de 10% de la masse totale dudit copolymère (P').

L'ensemble des unités hydrophiles (à savoir les unités (F'), celles à fonctions phosphonates ou phosphates et les unités hydrophiles non-chargées) ne représentent, de préférence, pas plus de 30% de la masse totale du copolymère (P). Lorsque des unités réticulantes (R) sont présentes, celles-ci ne représentent généralement pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10%, tout particulièrement pas plus de 5% de la masse totale du copolymère (P').

[0045] Un mode préférentiel de réalisation du deuxième objet de l'invention consiste à mettre en oeuvre dans une composition aqueuse de nettoyage, un copolymère (P'') comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids d'unités monomères anioniques soufrées (F'), de préférence sulfonées ou sulfatées, et/ou
- au moins 0,1% de son poids, de préférence pas plus de 20% de son poids, tout particulièrement pas plus de 10 % de son poids d'unités monomères amphotères hydrophiles (F'), de préférence sulfonées ou sulfatées
- éventuellement pas plus de 29% de son poids d'unités hydrophiles non chargées ou non-ionisables.

[0046] Ledit polymère (P'') peut être mis en oeuvre dans tous les types de compositions pour le nettoyage des moquettes et tapis à caractère non-cationique dont le pH d'usage peut aller de 2 à 12, à savoir, formulations détergentes, mousses, additifs de lavage (« prespotter ») ou pour le nettoyage des surfaces dures (verre céramique, formica ...).

[0047] Il est rappelé que d'une manière préférentielle, ledit copolymère (P'') ne comprend pas plus de 10% de son poids d'unités monomères carboxylées COO⁻ et/ou pas plus de 10% de son poids d'unités monomères non-amphotères portant une charge cationique ou potentiellement cationique.

Ledit copolymère (P'') est tout préférentiellement exempt de charges carboxylées et de charges cationiques (non amphotères).

[0048] A titre d'exemples de copolymères (P), (P') et (P''), on peut mentionner les polymères ou copolymères de :

- * méthacrylate de méthyle / acrylate de butyle / hydroxyéthylméthacrylate / acide méthacrylique / N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobétaïne (SPE de RASCHIG), dont la température de transition vitreuse T_g peut aller de 10°C à 80°C, selon la composition dudit copolymère ;
- * styrène/ styrènes sulfonate, dont la température de transition vitreuse T_g peut aller de 100°C à 130°C, selon la composition dudit copolymère ;
- * styrène/Acrylate de Butyle/AMPS (acrylamidomethylpropanesulfonic acid), dont la température de transition vitreuse T_g peut aller de 40°C à 130°C, selon la composition dudit copolymère ;
- * styrène / acrylate de butyle / styrène sulfonate / acide méthacrylique, dont la température de transition vitreuse T_g peut aller de 40°C à 110°C, selon la composition dudit copolymère.

[0049] La quantité de polymère (P) ou de copolymères (P') et (P'') présente sous forme particulière en dispersion dans la composition de nettoyage selon l'invention peut aller de 0,05 à 50 % en sec du poids de ladite composition, et ce en fonction de l'application recherchée.

Ainsi, ledit polymère (P) ou copolymères (P') et (P'') peut être mis en oeuvre comme suit :

% de polymère (P) (en sec)	Dans une composition de nettoyage Utilisée
0,01 - 5 de préférence 0,05 - 3	Comme formulation détergente <u>pour le lavage du linge</u>
0,05 - 3 de préférence 0,1 - 2	Formulation de rinçage et/ou d'adoucissage
0,05 - 50 de préférence 0,1 - 15	En pulvérisation sur la surface à traiter (moquette, tapis, avant action mécanique i. e brossage, aspiration...)
0,05 - 10 de préférence 0,1 - 5	additif de lavage « prespotter »)
0,01 - 5 de préférence 0,01 - 0,5	Pour les surfaces dures

[0050] La composition aqueuse de nettoyage dans laquelle ledit polymère (P) ou copolymère (P') et (P'') est mis en dispersion comprend au moins un agent tensioactif anionique, non-ionique, amphotère, zwitterionique ou cationique. Le taux d'agent tensioactif, exprimé en sec peut représenter de 0,1 à 50% du poids de la composition, et ce en fonction du type de composition.

[0051] D'autres constituants peuvent être présents, à côté des particules de polymère (P) ou copolymère (P') et (P'') en dispersion dans la composition aqueuse de nettoyage. La nature de ces constituants est fonction de l'usage recherché de ladite composition.

[0052] Ainsi, lorsqu'il s'agit d'une formulation détergente, pour le lavage du linge, celle-ci comprend généralement :

- au moins un agent tensioactif naturel et/ou synthétique,
- au moins un adjuvant de détergence ("builder")
- éventuellement un agent ou un système oxydant,
- et une série d'additifs spécifiques.

[0053] La formulation détergente peut comprendre des agents tensioactifs en une quantité correspondant à environ 3 à 40% en poids par rapport à la formulation détergente, agents tensioactifs tels que

Agents tensioactifs anioniques

[0054]

- les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C_8-C_{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-, tetraméthylammonium, 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 ROS_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 éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
- les alkylamides sulfatés 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 éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (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 alkylsuccinates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfo-succinates, 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-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...) ;

Agents tensioactifs non-ioniques

[0055]

- 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 C₈-C₂₀ ;
- les acides gras éthoxylés ;
- les amides gras éthoxylés ;
- les amines éthoxylées.

5

Agents tensioactifs amphotères et zwitterioniques

[0056]

- 10
- les alkylidiméthylbétaïnes, les alkylamidopropyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, 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.

Agent de blanchiment afin d'améliorer l'enlèvement de salissures oxydables :

15

- agents oxydants de type : sources de peroxides, telle que l'eau oxygénée, les peroxides organiques, les peracides preformés et des mélanges des composés ci-dessus . Les agents de blanchiments potentiels sont décrits dans le brevet EP 0629694 B1 publié le 21 décembre 1994. La concentration de l'agent de blanchiment peut varier de 0,01% à 50%, préférentiellement de 0,1 à 20% en masse de la formulation.

20

[0057] Les adjuvants de détergence ("builders") améliorant les propriétés des agents tensioactifs, peuvent être mis en oeuvre 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, adjuvants de détergence tels que :

25

Adjuvants de détergence inorganiques

[0058]

- 30
- 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 SiO₂/Na₂O de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839 ;
- 35
- 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 aluminosilicates 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.

40

Adjuvants de détergence organiques

[0059]

- 45
- 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 :
- 50
- les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide 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) ;
- 55
- 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.

[0060] La formulation détergente peut comprendre en outre au moins un agent de blanchiment libérant de l'oxygène comprenant un percomposé, de préférence un persel. Ledit agent de blanchiment peut être présent en une quantité correspondant à environ 1 à 30%, de préférence de 4 à 20% en poids par rapport à la formulation détergente.

[0061] Comme exemples de percomposés susceptibles d'être utilisés comme agents de blanchiment, il convient de citer notamment 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.

[0062] Les agents de blanchiment préférés sont le perborate de sodium, mono- ou tétrahydraté et/ou le carbonate de sodium peroxyhydraté.

[0063] Lesdits agents sont généralement associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique, en une quantité correspondant à environ 0,1 à 12%, de préférence de 0,5 à 8% en poids par rapport à la formulation détergente. Parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tétraacétyléthylènediamine, la tétraacétylméthylènediamine, le tétraacétylglycoluryle, le p-acétoxybenzènesulfonate de sodium, le pentaacétylglucose, l'octaacétyllactose.

[0064] Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non oxygénés, agissant par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phthalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées.

[0065] La formulation détergente peut comprendre en outre des agents antisalissure ("soil release"), anti-redéposition, chélatants, dispersants, de fluorescence, supprimeurs de mousse, adoucissants, des enzymes et autres additifs divers.

Agents anti-salissures

[0066] Ils peuvent être mis en oeuvre en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et plus préférentiellement de l'ordre de 0,2-3% en poids.

[0067] On peut citer plus particulièrement les agents tels que :

- les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose ;
- les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylènes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048) ;
- les alcools polyvinyliques ;
- 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) ;
- les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2-propylènediol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451) ;
- 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) ;
- les copolymères polyesters sulfonés dérivés d'acide, anhydride ou diester téréphtalique, isophtalique et sulfoisophtalique et d'un diol (FR-A-2 720 399).

Agents anti-redéposition.

[0068] Ils peuvent être mis en oeuvre en quantités généralement d'environ 0,01-10% en poids pour une formulation détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une formulation détergente liquide.

[0069] On peut citer notamment les agents tels que :

- les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984) ;
- la carboxyméthylcellulose ;
- les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926) ;
- les polyvinylpyrrolidones.

Agents chélatants

[0070] Les agents chélatants du fer et du magnésium, peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids.

[0071] On peut mentionner entre autres :

- les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyléthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates ;
- les aminophosphonates tels que les nitrilotris-(méthylènegphosphonates) ;
- les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes.

Agents dispersants polymériques,

[0072] Ils peuvent être présents en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

- les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mésoaconique, acide citraconique, acide méthylènegmalonique, 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 arylque et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)
- les polyéthylènegglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000.

Agents de fluorescence (brighteners),

[0073] Ils peuvent être présents en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que : 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 supprimeurs de mousses.

[0074] Ils peuvent être présents en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que :

- les acides gras monocarboxyliques en C₁₀-C₂₄ ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou 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 monostéarylalcoolphosphates ;
- les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice.

Agents adoucissants

[0075] Ils peuvent être présents en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles.

Enzymes

[0076] Elles peuvent être présentes en une quantité pouvant aller jusqu'à 5 mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3 mg d'enzyme active /g de formulation 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

[0077] On peut citer entre autres :

- des agents tampons,
- des parfums,
- des pigments.

5 **[0078]** La composition détergente peut être mise en oeuvre par tous moyens, notamment par pulvérisation, lessivage, enduction, imprégnation, trempage, foulardage, à raison de 0,1 g/l à 400 g/l, de préférence de 1g/l à 50g/l pour réaliser des opérations de pulvérisation à une température de l'ordre de 25 à 90°C.

[0079] La composition de nettoyage peut être une formulation aqueuse liquide de rinçage, susceptible de faciliter le nettoyage suivant.

10 Celle-ci peut être mise en oeuvre à raison de 0,2 à 10g/l, de préférence de 2 à 10g/l.

A côté des du polymère (P) ou du copolymère (P') et (P''), peuvent être présents d'autres constituants du type

- associations d'agents tensioactifs cationiques (diester de triéthanolamine quaternisé par du diméthylsulfate, N-méthylimidazoline tallow ester méthyl sulfate, chlorure de dialkyldiméthylammonium, chlorure d'alkylbenzyltriméthylammonium, sulfate de méthyle et d'alkylimidazolium, sulfate de méthyle et de méthyl-bis(alkylamidoéthyl)-2 hydroxyéthylammonium...) en quantité pouvant aller de 3 à 50%, de préférence de 4 à 30% de ladite formulation éventuellement associés à des tensioactifs non ioniques (alcools gras éthoxylés, alkylphénols éthoxylés ...) en quantité pouvant aller jusqu'à 3% ;
- agents oxydants de type : sources de peroxides, telle que l'eau oxygénée, les peroxides organiques, les peracides preformés et des mélanges des composés ci-dessus . Les agents de blanchiments potentiels sont décrits dans le brevet EP 0629694 B1 publié le 21 décembre 1994. La concentration de l'agent de blanchiment peut varier de 0,01% à 50%, préférentiellement de 0,1 à 20% en masse de la formulation.- azurants optiques (0,1 à 0,2%);
- éventuellement agents anti-transfert de couleur (polyvinylpyrrolidone, polyvinylloxazolidone, polyméthacrylamide... 0,03 à 25%, de préférence 0,1 à 15%)
- colorants,
- parfums,
- solvants, notamment des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, éthylèneglycol, glycérine)
- limiteurs de mousse.

30 **[0080]** Lorsque la composition de nettoyage aqueuse est un additif de lavage (« prespotter »), celle-ci peut se présenter sous forme d'une dispersion aqueuse, d'un solide (bâton), ou d'une mousse.

A côté du polymère (P) ou du copolymère (P') et (P''), peuvent être présents d'autres constituants du type :

- tensioactifs anioniques tels que ceux déjà mentionnés ci-dessus, en quantité d'au moins 5% du poids de la composition ;
- tensioactifs non-ioniques tels que ceux déjà mentionnés ci-dessus, en quantité pouvant aller de 15% à 40% du poids de la composition ;
- des hydrocarbures aliphatiques, en quantité pouvant aller de 5% à 20% du poids de la composition ;
- agents oxydants de type : sources de peroxides, telle que l'eau oxygénée, les peroxides organiques, les peracides preformés et des mélanges des composés ci-dessus . Les agents de blanchiments potentiels sont décrits dans le brevet EP 0629694 B1 publié le 21 décembre 1994. La concentration de l'agent de blanchiment peut varier de 0,01% à 50%, préférentiellement de 0,1 à 20% en masse de la formulation.

45 **[0081]** Lorsque la composition de nettoyage aqueuse est une composition de nettoyage des surfaces dures, celle-ci peut comprendre, à côté dudit polymère (P) ou copolymère (P') et (P''), des additifs usuels solubles ou dispersables, pouvant favoriser sa stabilité, sa mouillabilité, apporter un caractère biocide ou apporter d'autres propriétés supplémentaires.

[0082] Comme exemples d'additifs, on peut citer :

- des agents tensioactifs (de 0,1 à 50 % en sec du poids de la composition aqueuse), notamment les
 - agents tensioactifs non-ioniques du type alkylphénols en C₆-C₁₂ polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés,
 - agents tensioactifs anioniques ou amphotères comme ceux du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C₈-C₂₄), sulfonates alcalins (alkylbenzène sulfonates en C₈-C₁₃, alkylsulfonates en C₁₂-C₁₆), alcools gras en C₆-C₁₆ oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C₈-C₁₃ oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alkylsulfosuccinates en C₁₂-C₁₆), bétaïnes ...

- agents tensioactifs cationiques d'acides gras en C8-C24, benzylés ou non

- des biocides ou bactériostatiques susceptibles d'apporter un caractère biocide aux dispersions, comme les agents tensioactifs cationiques (halogénures d'alkyldiméthylammonium ...), les biocides halogénures d'ammonium quaternaire ou de phosphonium, les biocides amphotères dérivés des glycines, les biocides phénoliques, les biocides dérivés de la chlorhexidine, les hypochlorites, les biocides ou polymères filmogènes polyammonium quaternaire
- des agents chélatants comme les aminocarboxylates
- des agents antialcalinité filmogènes comme les polyesters téréphtaliques éventuellement sulfonés ...
- des alcools (éthanol, isopropanol, glycols)
- des adjuvants de détergence (phosphates, silicates)
- des parfums, des colorants ...

[0083] Ces différents additifs autres que le polymère (P) ou copolymère (P') et (P'') et le ou les agents tensioactifs, peuvent être présents à raison de 0 à 15% en poids de ladite composition aqueuse de nettoyage.

[0084] L'opération de nettoyage consiste à appliquer ladite composition nettoyante, éventuellement diluée de 1 à 1000 fois, de préférence de 1 à 100 fois, sur la surface dure à nettoyer.

[0085] L'application de la dispersion sur la surface souillée peut être effectuée par exemple par trempage, pulvérisation fine, enduction par application à l'aide d'une éponge, d'une serpillière ou à l'aide d'un matériau cellulosique préimprégné.

[0086] La quantité de composition nettoyante pouvant être favorablement mise en oeuvre est celle correspondant à un dépôt de 0,0001 à 1 g, de préférence de 0,0005 à 0,1 g de copolymère (P) par m² de surface dure à traiter.

[0087] Les particules sont formées de chaînes polymères. Les chaînes les plus hydrophiles sont situées préférentiellement à la surface de la particule, formant ainsi l'écorce. Les chaînes les plus hydrophobes sont situées à l'intérieur de la particule formant ainsi le coeur de la particule.

[0088] Les avantages du procédé mettant en oeuvre les polymères (P) ou copolymère (P') et (P'') sont notamment les suivants :

- après application ou copolymère (P') et (P'') en dispersion, sur la surface à nettoyer, la phase continue liquide typiquement de l'eau s'évapore naturellement ou par chauffage ou par pénétration dans le support et forme un empilement/agrégat de particules ou un film continu ou les deux simultanément au contact de la salissure à éliminer. Le composite « salissure-polymère » ainsi formé est ensuite éliminé par tout moyen connu de l'homme de l'art (balayage, aspiration, brossage, peignage, rinçage, délaminage....) ;
- l'écorce de la particule de polymère (P) ou copolymère (P') et (P'') est choisie selon la nature physico-chimique du support à traiter afin de minimiser l'interaction entre l'agrégal/film de polymère et la surface à traiter après élimination de la phase continue. Le problème résolu par l'invention est précisément d'éviter l'adhésion de la particule de salissure encapsulée par le polymère (P) ou copolymère (P') et (P'') à la surface du support par un choix judicieux de la nature et de la teneur des monomères constitutifs du latex.

Le procédé selon l'invention est particulièrement intéressant pour améliorer les propriétés nettoyantes des compositions pour le nettoyage des moquettes en polyamide ; on utilise préférentiellement des polymères (P) dont les particules présentent en surface des motifs sulfonates et ou sulfates (copolymères P' et P'') et dont la composition globale est telle que la Tg au pH d'application de la composition nettoyante soit comprise entre 60 et 110°C. De préférence, la taille des particules est alors comprise entre 5 et 50 nm.

[0089] Les diamètres des particules de polymère (P), peuvent être déterminés de manière bien connue par diffusion de la lumière ou par microscopie électronique de transmission.

[0090] Un troisième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une composition nettoyante aqueuse comprenant au moins un agent tensioactif destinée au nettoyage d'une surface souillée par une salissure, d'un polymère (P) ou d'un copolymère (P') ou (P'') tel que ci-dessus décrit, comme agent permettant d'améliorer l'élimination de la salissure de ladite surface.

[0091] Les salissures pouvant être ainsi éliminées sont notamment les salissures grasses (les huiles par exemple), les salissures inorganiques (noir de carbone, sels insolubles de métaux), les salissures protéiniques (taches de café, de lait, de jus de fruit) oxydables dans la plupart des cas ou décomposables par la présence d'enzymes, les salissures naturelles de type cellulosique.

[0092] Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif nullement limitatif.

Exemple 1

[0093] La formulation détergente mise en oeuvre est ajustée à pH 4.

[0094] Les polymères et copolymères testés ont été mis en oeuvre sous forme de dispersion aqueuse (latex) ; ils ont

EP 1 404 792 B1

été obtenus par polymérisation en émulsion et présentent les caractéristiques suivantes :

Latex L 1a : Styrène, 100%, Tg de 108°C à pH4, taille de particule de 40 nm.
 Latex L 1b: Styrène/Styrène Sulfonate, 95/5, Tg de 104°C à pH4, taille de particule de 21 nm
 Latex L 1c: Styrène/AMPS, 95/5, Tg de 108°C à pH 4, taille de particule de 43 nm
 Latex L 1d : styrène/ABu/AMPS 72/23/5, Tg de 65°C à pH 4, taille de particule de 48 nm
 Latex L 1e : styrène/MMA/styrène sulfonate 71/24/5 Tg de 110°C, taille de particule de 13nm
 Latex L 2a : MMM/MAA 95/5 Tg de 115°C à pH 4, taille de particule de 88nm)
 Latex L 2b : MMA/ABu/MAA 95/0/5 Tg de 129°C à pH 4, taille de particule de 32 nm
 Latex L 2c : MMA/ABu/MAA 83/12/5 Tg de 83°C, taille de particule de 26 nm
 Latex L 2d : MMA/ABu/MAA 70/25/5 Tg de 54°C, taille de particule de 26 nm

[0095] Les abréviations ci-dessus ont la signification suivante :

MMA méthacrylate de méthyle
 MAA acide méthacrylique

[0096] La taille des particules de latex a été déterminée par diffusion de la lumière à l'aide d'un appareil Zetasizer de Malvern Instruments.

Formulation	I	II	1a	1b	1c	1d	1e	2a	2b	2c	2d
Constituants % en poids											
Latex testé	0	0	L 1a 4	L 1b 4	L 1c 4	L 1d 4	L 1e 4	L 2a 4	L 2b 4	L 2c 4	L 2d 4
H2O2	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Tensioactif anionique Alkyle sulfate (SDS)	0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
H2O	0	97,6	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6
Parfums	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

[0097] Afin de comparer la performance des formules de nettoyage, on réalise le test comparatif suivant.

On réalise une opération de nettoyage d'une moquette en polyamide à l'aide d'un pulvérisateur en aspergeant la moquette de la composition base aqueuse reportée dans le tableau ci-dessus. Typiquement, on utilise de 15 à 25 ml de formulation /m² de surface à traiter. Dans cet exemple précis, la moquette est présaliée selon le protocole de la norme ISO/DIS 11378 bien connu de l'homme de l'art avec une salissure modèle telle que la salissure B5 décrite dans l'annexe B de la norme iso DIS 11378 (référence « AATCC soil ») qui est répartie de manière homogène sur la moquette. On pulvérise ensuite 15 ml de formulation (A)/m². On laisse ensuite sécher la moquette pendant au moins une demi-heure à température ambiante. En dernier lieu, la moquette ainsi traitée est aspirée avec un aspirateur ménager conventionnel de type Hoover. Eventuellement, la moquette peut être brossée au préalable. Dans cet exemple particulier, la moquette est aspirée sans brossage mais l'aspirateur possède un système de brosse intégrée.

Après chaque application puis aspiration on note visuellement l'aspect général de la moquette, et une expérience de toucher est réalisée. Toute remarque potentielle est portée dans le tableau ci-dessous. On mesure par analyse d'image le changement de couleur de la moquette (ΔL est la variation de blancheur = $L_{\text{après}} - L_{\text{avant}}$). Plus ΔL est faible et positive, plus la différence de couleur avant et après lavage est faible. Plus ΔL est positif, plus la moquette blanchit et plus ΔL est négatif, plus la moquette noircit. On analyse la poudre qui a été aspirée par microscopie électronique. On mesure aussi l'enlèvement de la salissure par une technique d'analyse de surface, on ne note dans le tableau que la différence avec le vide (aspiration simple).

Les résultats sont consignés dans le tableau ci dessous après 10 cycles (i.e 10 pulvérisations, 10 séchages et 10 aspirations).

EP 1 404 792 B1

Formulation	I	II	1a	1b	1c	1d	1e	2a	2b	2c	2d
ΔL	0	-5	5	2	1	0	0	2	4	3	0
Toucher*	+	+	---	-	+	+	+	-	--	--	---
Poudre enlevée **	0	0	Très peu	+	+	+	+	+	Peu	+	0
Salissure/ + Aspirateur ***		-	+	+	+	++	+++	++	-	+	--

[0098] Les symboles ci-dessus signifient :

Toucher *

- + bon
- très rêche
- peu rêche
- rêche
- très plastique

Poudre enlevée **

- 0 aucune
- + particules agrégées

Salissure/aspirateur ***

- + référence ou égal à la référence
- moins bon que la référence
- encore pire
- ++ meilleur que la référence
- +++ encore meilleur

[0099] Les conclusions de ces expériences sont les suivantes :

Une formulation à base aqueuse (II) noircit la moquette et n'aide pas à l'enlèvement des salissures.

Si la moquette devient rêche, c'est qu'une grande partie du latex n'a pas été éliminée. Cette mesure est en général bien corrélée au blanchissement de la moquette ($\Delta L > 2$). Les latex à basse Tg (2d) donnent de moins bons résultats car ils plastifient la moquette et n'éliminent pas correctement les salissures.

Les latex carboxylés (qui comportent des acrylates en surface) enlèvent bien la salissure mais sont difficiles à éliminer de la moquette, sauf si leur taille est optimisée (2a versus 2b, 2c). Les latex à base de polystyrène donnent des résultats intéressants mais en ajoutant des motifs sulfonates en surface, on augmente considérablement leur performance (comparaison 1a et 1b/1c/1d/1e).

Les latex sulfonates de type 1b, 1c, 1d et 1e sont d'excellents candidats car ils ne s'accumulent pas (ou peu) sur la moquette et ne modifient pas l'aspect de surface ni le toucher. En optimisant leur température de transition vitreuse (Tg) on obtient une bonne efficacité (comparaison de 1b, 1c et 1d). Les nanolatex 1c et 1d donnent donc de bons résultats. Le résultat est optimal avec le latex le plus dur et le plus petit, c'est-à-dire avec le latex 1e.

Exemple 2

Formulation de type additif de lavage (« prespoter »)

[0100] Le but de cette expérience est de montrer que la quantité de particules de polymère déposée sur la surface à nettoyer gère la taille des copeaux finaux et donc la capacité en enrober ou emprisonner une salissure. Pour cela, on utilise les nanolatex sortis de synthèse (extrait sec de 30% en moyenne), ceux ci sont couchés sur des surfaces de polyamide préalablement salies avec du café ; le couchage est fait à la tige filetée à différentes épaisseurs.

[0101] Après séchage par évaporation en salle climatisée (20 °C et 50% HR), on mesure la taille des copeaux obtenus (par acquisition, traitement et analyse d'image ; 1 mm = 17 pixel). Les bords des échantillons sèchent plus vite que le

centre par effet de pointe. Typiquement on obtient des copeaux relativement hétérogènes.

Latex carboxylés

5 **[0102]** Une série à épaisseur couchée croissante est effectuée sur le nanolatex 2c. La figure 1/2 reprend les résultats. On voit que la taille des copeaux est globalement croissante avec l'épaisseur couchée. On en déduit que, plus la quantité pulvérisée est importante (ou la taille des gouttelettes élevée), plus larges sont les agrégats de latex. Après aspiration, l'intensité de la tache de café résiduelle est mesurée à l'oeil et on distingue très nettement que la tâche est d'autant plus facilement éliminée que les copeaux formés sont gros.

10 **[0103]** On met en oeuvre différents latex: les latex 2b, 2c et 2d présentent quasiment la même taille et une Tg variable. Selon la figure 2/2, il apparaît clairement que plus la Tg est basse, plus les copeaux sont gros; à l'extrême on ne forme plus de copeaux avec le latex 2d qui forme un film adhésif. L'effet sur la tâche de café est le suivant : dans le cas du latex 2d, la tâche n'a pas été éliminée, elle est plus brillante. Dans le cas du latex 2c, l'élimination est satisfaisante, elle ne l'est pas dans le cas du latex 2b, l'enlèvement est sensiblement amélioré par le latex 2a. On en conclut qu'il existe
15 une température de transition vitreuse Tg maximale en deça de laquelle le latex n'a aucun effet sur la tâche. Cette température est, selon l'expérience ci-dessus, raisonnablement située entre 54 et 82°C.

[0104] Ainsi avec des latex de type acrylate, les meilleurs agents de, nettoyage ont une Tg autour de 60°C et une taille proche de 100 nm.

20 Latex soufrés

[0105] On met en oeuvre différents latex : les latex L 1b, L 1d et L 1e présentent quasiment la même taille et une Tg variable. Selon la figure 2/2, il apparaît clairement que plus la Tg est basse, plus les copeaux sont petits ; de manière intéressante, même les faibles Tg forment des copeaux plus gros que leurs homologues carboxylés. L'effet sur la tache
25 de café est le suivant : dans tous les cas, la tache de café est nettement enlevée. Cependant, l'augmentation de la Tg du latex (de 1d, puis 1b puis 1e conduit à une amélioration de l'enlèvement. On en conclut que plus la Tg du latex soufré est élevée, meilleure est son activité anti-tache. De manière préférentielle, le latex possède une Tg supérieure à 100°C

30 **Revendications**

1. Procédé pour accroître les propriétés nettoyantes d'une composition aqueuse de nettoyage, comprenant au moins un agent tensioactif, destinée au nettoyage d'une surface souillée par une salissure, par addition, à ladite composition nettoyante, d'au moins un polymères (P) insoluble dans les conditions d'usage de ladite composition, présent sous
35 forme de particules de taille moyenne allant de 5 à 500nm, comprenant

- des unités monomères (N) hydrophobes non chargées ou non-ionisables au pH d'usage de la composition de l'invention,
- éventuellement au moins une unité monomère (F) hydrophile choisie parmi les unités monomères

- * (F1) cationiques ou potentiellement cationiques au pH d'usage de ladite composition.
- * (F2) amphotères au pH d'usage de ladite composition,
- * (F3) anioniques ou potentiellement anioniques au pH d'usage de ladite composition,
- * (F4) non chargées ou non-ionisables, à caractère hydrophile, au pH d'usage de ladite composition,
- * ou leurs mélanges

- et éventuellement au moins une unité réticulante (R),

la composition aqueuses de nettoyage étant

- une formulation détergente solide ou liquide pour le lavage du linge ou autre article en fibre textile;
- une formulation rinçante et/ou adoucissante liquide, susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage et/ou d'adoucissage ;
- un additif de lavage destiné à être déposé sur la surface sèche à nettoyer préalablement à une opération de lavage à l'aide d'une formulation détergente contenant ou ne contenant pas ledit polymère, ou
- une formulation détergente pour le nettoyage des surfaces dures.

2. Procédé selon la revendication 1) **caractérisé en ce que** la taille moyenne des particules de polymère (P) va de

5 à 300nm, tout particulièrement de 5 à 100nm, encore plus préférentiellement de 10 à 50nm.

3. procédé selon la revendication 1) ou 2), **caractérisé en ce que** ledit polymère (P) présente une température de transition vitreuse Tg de - 40°C à 150°C, de préférence de 0 à 110°C, tout particulièrement de 40 à 110°C.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 3) **caractérisé en ce que** ledit polymère (P) est mis en oeuvre sous forme d'une dispersion aqueuse présentant un extrait sec de 10 à 50% en poids, de préférence de 20 à 40% en poids.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), **caractérisé en ce que** ledit polymère est mis en oeuvre à raison de 0,05 à 50% en sec du poids de ladite composition de nettoyage.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), **caractérisé en ce que** la composition aqueuse de nettoyage est

- une formulation détergente solide ou liquide pour le lavage du linge ou autre article en fibre textile comprenant de 0,01 à 5%, de préférence de 0,05 à 3% dudit polymère (P), exprimé en sec, susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel;

- une formulation rinçante et/ou adoucissante liquide comprenant de 0,05 à 3%, de préférence de 0,1 à 2% dudit polymère (P), exprimé en sec, susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage et/ou d'adoucissage;

- un additif de lavage comprenant de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% dudit polymère (P), exprimé en sec, destiné à être déposé sur la surface sèche à nettoyer préalablement à une opération de lavage à l'aide d'une formulation détergente contenant ou ne contenant pas ledit polymère.

- une formulation détergente pour le nettoyage des surfaces dures comprenant de 0,01 à 5%, de préférence de 0,01 à 0,5 % en poids dudit polymère (P), exprimé en sec.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), **caractérisé en ce que** lesdites unités monomères (N) et (F) dérivent de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés, et les éventuelles unités monomères (R) dérivent de monomères diéthyléniquement insaturés.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), **caractérisé en ce que** les unités hydrophobes (N) dérivent de monomères vinylaromatiques, d'alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés, d'esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés, de nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), **caractérisé en ce que** les unités hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables dérivent de N,N(dialkylaminoalkyl)amides d'acides carboxyliques α - β monoéthyléniquement insaturés, d'aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés, de monomères précurseurs de fonctions amines primaires par hydrolyse.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), **caractérisé en ce que** les unités hydrophiles (F2) amphotères dérivent de la N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobétaïne, la N, N-diméthyl-N-(2-méthacrylamidoéthyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bêtaïne, la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolidium bêtaïne, la 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bêtaïne, des dérivés de la réaction de quaternisation des N (dialkylaminoalkyl)amides d'acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou des aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés par un chloroacétate de métal alcalin ou de propane sulfone.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), **caractérisé en ce que** les unités hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables dérivent des monomères α - β monoéthyléniquement insaturés possédant au moins une fonction carboxylique, des monomères α - β monoéthyléniquement insaturés possédant au moins une fonction soufrée, sulfate ou sulfonate de préférence, des monomères α - β monoéthyléniquement insaturés possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, et leurs sels hydrosolubles, des monomères α - β monoéthyléniquement insaturés précurseurs de fonction(s) carboxylate(s) par hydrolyse.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), **caractérisé en ce que** les unités hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables dérivent des hydroxyalkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés; des amides d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés, des monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble, des monomères α - β monoéthyléniquement insaturés précurseurs d'unités

alcool vinylique ou de segments alcool polyvinylique par polymérisation puis hydrolyse, ou du méthacrylamido de 2-Imidazolidinone éthyle.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 12), caractérisé en ce que les unités réticulantes (R) dérivent du divinylbenzène, du diméthacrylate d'éthylène glycol, du méthacrylate d'allyle, du méthylène bis (acrylamide), du glyoxal bis (acrylamide).

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 13), **caractérisé en ce que** au moins 70% de la masse totale dudit polymère (P) est formée d'unité(s) hydrophobes (N) et **en ce que**, lorsqu'elles sont présentes, les unités hydrophiles (F) ne représentent pas plus de 30% de la masse totale du polymère (P) et les unités réticulantes (R) ne représentent pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10%, tout particulièrement pas plus de 5% de la masse totale du polymère (P).

15. Procédé selon la revendication 14), **caractérisé en ce que** le polymère (P) est un copolymère (P1) non chargé ou non-ionisable comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- éventuellement au moins 1%, de préférence de 3 à 30% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement pas plus de 20%, de préférence pas plus de 10% de son poids d'unités réticulantes (R) non chargées ou non-ionisables

16. Procédé selon la revendication 14), **caractérisé en ce que** la polymère (P) est un copolymère (P2) présentant des unités anioniques ou anionisables et exempt d'unités cationiques ou cationisables, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères(N) hydrophobes
- au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables
- éventuellement pas plus de 29% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

17. Procédé selon la revendication 14), **caractérisé en ce que** le polymère (P) est un copolymère (P3) présentant des unités amphotères, comprenant

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 0.1% de son poids, de préférence pas plus de 20% de son poids, tout particulièrement pas plus de 10 % de son poids d'unités monomères, hydrophiles (F2) amphotères
- éventuellement des unités monomères hydrophile (F4) non chargées ou non-ionisables
- éventuellement des unités, monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables

l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentant de préférence au moins 1% du poids du polymère (P3), et le rapport molaire des charges cationiques au charges anioniques allant de 1/99 à 80/20 Selon l'utilisation recherchée de ladite composition.

18. Procédé selon la revendication 17), **caractérisé en que** la composition- nettoyante est un additif de séchage ou une formulation aqueuse de repassage, ou une formulation pour le nettoyage des surfaces dures lorsque le rapport molaire des charges cationiques au charges anioniques va de 1/99 à 80/20.

19. Procédé selon la revendication 17), **caractérisé en ce que** la composition nettoyante est une formulation détergente, un additif de lavage, ou une formulation pour le nettoyage des surfaces dures lorsque le rapport molaire des charges cationiques au charges anioniques va de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50.

20. Procédé selon la revendication 14), **caractérisé en ce que** le polymère (P) est un copolymère (P4) présentant à la fois des unités cationiques, ou cationisables et des unités anioniques ou anionisables, comprenant

- au moins 70% de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- des unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables
- des unités monomères hydrophiles (F3) anioniques ou anionisables

EP 1 404 792 B1

- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F2) amphotères
- éventuellement des unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables,

l'ensemble des unités monomères hydrophiles (F) représentent de préférence au moins 1% du poids du polymère (P4), et le rapport molaire des charges cationiques aux charges anioniques allant de 1/89 à 80/20 selon l'utilisation recherchée de la composition de nettoyage.

21. Procédé selon la revendication 20), **caractérisé en ce que** la composition de nettoyage est une formulation détergente, un additif de lavage, lorsque le rapport molaire des charges cationiques aux charges anionique va de 1/99 à 60/40, de préférence de 5/95 à 50/50.

22. Procédé selon la revendication 14), **caractérisé en ce que** que le polymère (P) est un copolymère (P5) présentant des unités cationiques ou cationisables et exempt d'unités anioniques ou anionisables, comprenant

- au moins 70% de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 1% de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids, tout particulièrement de 1 à 10% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F1) cationiques ou cationisables
- éventuellement pas plus de 20% de son poids d'unités monomères hydrophiles (F4) non chargées ou non-ionisables.

23. Procédé selon l'une quelconque des des revendications 1) à 14), **caractérisé en ce que** ledit polymère est un copolymère (P')

- Insoluble dans les conditions de mise en oeuvre dudit procédé et d'usage de la composition nettoyante aqueuse
- présent sous forme de particules de taille moyenne de 5 à 500nm. de préférence de 5 à 100nm, tout particulièrement de 5 à 50nm, en dispersion dans ladite composition aqueuse
- et comprenant

- des unités monomères hydrophobes (N) non-chargées ou non-ionisables au pH d'usage de ladite composition et
- et au moins une unité monomère non-carboxylée hydrophile soufrée, de préférence sulfonée ou sulfatée, (F') anionique ou amphotère,

dérivées de monomères α - β monoéthyléniquement insaturés.

24. Procédé selon la revendication 23 **caractérisé en ce que** l'unité monomère non-carboxylée hydrophile soufrée, de préférence sulfonée ou sulfatée, (F') anionique ou amphotère, dérive d'au moins un monomère choisi parmi

- le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allylsulfonique, le 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- la N,N-diméthyl-N-méthacryloyloxyéthyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobétaïne, la N,N-diméthyl-N-(2-méthacrylamidoéthyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bêtaïne, la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolidium bêtaïne, la 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bêtaïne.

25. Procédé selon la revendication 23) ou 24), **caractérisé en ce que** ledit copolymère (P') ne comprend pas plus de 10% de son poids d'unités monomères carboxylées COO⁻ et/ou pas plus de 10 % de son poids d'unités monomères non-amphotères portant une charge cationique.

26. Procédé selon la revendication 25), **caractérisé en ce que** ledit copolymère (P') est exempt d'unités monomères carboxylées COO⁻ et/ou d'unités monomères non-amphotères portant une charge cationique.

27. Procédé selon l'une des revendications 23) à 26), **caractérisé en ce que** ledit copolymère (P') comprend en outre:

- au moins une unité réticulante (R) non-carboxylique et non-cationique
- et/ou au moins une unité dérivée d'un monomère possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate
- et/ou au moins une unité hydrophile non-chargée ou non-ionisable.

28. Procédé selon la revendication 27), **caractérisé en ce que** ledit copolymère (P') comprend au moins une unité dérivée d'au moins un monomère possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate choisi parmi l'acide vinylphosphonique, l'acide vinyldiphosphonique, les esters de phosphates éthyléniquement insaturés, notamment les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles

29. Procédé selon l'une des revendications 23) à 28), **caractérisé en ce que** ledit copolymère (P') comprend

- au moins 70% de sa masse totale d'unité(s) hydrophobes (N)
- de 1 à 30 % de sa masse totale d'unité(a) anioniques ou amphotères à fonctions soufrées (F'), de préférence sulfonées ou sulfatées

lorsqu'elles sont présentes, pas plus de 10% de sa masse totale d'unités monomères à fonctions phosphonates ou phosphates.

30. Procédé selon la revendication 29), **caractérisé en ce que** ledit copolymère (P') comprend

- au moins 70 % de son poids d'unités monomères (N) hydrophobes
- au moins 1 % de son poids, de préférence de 3 à 30% de son poids d'unités monomères anioniques soufrées (F'), de préférence sulfonées ou sulfatées, et/ou
- au moins 0,1% de son poids, de préférence pas plus de 20% de son poids, tout particulièrement pas plus de 10 % de son poids d'unités monomères amphotères hydrophiles (F'), de préférence sulfonées ou sulfatées
- éventuellement pas plus de 29% de son poids d'unités hydrophiles non chargées ou non-ionisables.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1) à 30), **caractérisé en ce que** la surface à nettoyer est un textile en fibre synthétique et/ou naturelle, des cheveux humains, de la peau humaine, des surfaces dures de type béton, verre, pierre, brique, céramique, mélamine, métaux, bois et autres surfaces synthétiques.

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23) à 30), **caractérisé en ce que** la surface à nettoyer est un textile en polyamide et **en ce que** ledit copolymère (P') présente une température de transition vitreuse Tg allant de 60 à 110°C.

33. Utilisation, dans une composition nettoyante aqueuse comprenant au moins un agent tensioactif destinée au nettoyage d'une surface souillée par une salissure, d'un polymère (P) ou d'un copolymère (P') décrit à l'une quelconque des revendications 1) à 4), 7) à 15), 16), 17), 20), 22), 23 à 29), comme agent permettant d'améliorer l'élimination de la salissure de ladite surface.

34. Procédé de nettoyage d'une surface souillée par une salissure comportant les étapes suivantes :

- a) enduction de la surface à nettoyer par une quantité efficace de composition nettoyante aqueuse comprenant le polymère (P) ou le copolymère (P') décrit à l'une quelconque des revendications 1) à 4), 7) à 15) 16), 17), 20), 22), 23) à 30), non soluble dans les conditions d'usage en milieu aqueux de ladite composition,
- b) séchage de la surface pour évaporer l'eau de la composition et générer le polymère (P) ou le copolymère (P') de la dispersion qui forme un produit composite (co)polymère (P) ou (P')/salissure, et
- c) éventuellement, élimination dudit produit composite de la surface ainsi nettoyée.

Claims

1. A process to increase the cleaning properties of an aqueous cleaning composition comprising at least one surface active agent, intended for cleaning a surface soiled by a stain, by adding to said cleaning composition, at least one polymer (P) that is insoluble under the conditions of use of said composition, present in the form of particles having mean size ranging from 5 to 500 nm, comprising

- hydrophobic monomer units (N) that are uncharged or non-ionizable at the pH of use of the composition of the invention,
- optionally at least one hydrophilic monomer unit (F) selected from among the monomer units

- * (F1) cationic or potentially cationic at the pH of use of said composition,
- * (F2) amphoteric at the pH of use of said composition,
- * (F3) anionic or potentially anionic at the pH of use of said composition,
- * (F4) uncharged or non-ionizable and hydrophilic at the pH of use of said composition,
- * or mixtures thereof

- and optionally at least one cross-linking unit (R),

the aqueous cleaning composition being

- a solid or liquid detergent formulation for washing clothes or other fibrous textile articles;
- a rinsing and/or liquid softener formulation, that can directly form by dilution a rinsing and/or softening bath;
- a washing additive intended to be deposited on the dry surface to be cleaned prior to a washing operation using a detergent formulation containing or not containing said polymer, or
- a detergent formulation for the cleaning of hard surfaces.

2. A process according to claim 1) **characterized in that** the mean size of polymer particles (P) ranges from 5 to 300 nm, more specifically from 5 to 100 nm, even more preferably from 10 to 50 nm.

3. A process according to claim 1) or 2), **characterized in that** said polymer (P) has a glass transition temperature T_g of from -40°C to 150°C, preferably from 0 to 110°C, more specifically from 40 to 110°C.

4. A process according to any one of claims 1) to 3) **characterized in that** said polymer (P) is used in the form of an aqueous dispersion having a solids content of from 10 to 50% by weight, preferably from 20 to 40% by weight.

5. A process according to any one of claims 1) to 4), **characterized in that** said polymer is used at 0.05 to 50% dry weight of the weight of said cleaning composition.

6. A process according to any one of claims 1) to 5), **characterized in that** the aqueous cleaning composition is

- a solid or liquid detergent formulation for washing clothes or other fibrous textile articles comprising from 0.01 to 5%, preferably from 0.05 to 3%, of said polymer (P), expressed as dry weight, that can directly form a washing bath by dilution;
- a rinsing and/or liquid softener formulation, comprising from 0.05 to 3%, preferably from 0.1 to 2%, of said polymer (P), expressed as dry weight, that can directly form a rinsing and/or softening bath by dilution;
- a washing additive comprising from 0.05 to 10%, preferably from 0.1 to 5%, of said polymer (P), expressed as dry weight, intended to be deposited on the dry surface to be cleaned prior to a washing operation using a detergent formulation containing or not containing said polymer.
- a detergent formulation for cleaning hard surfaces comprising from 0.01 to 5%, preferably from 0.01 to 0.5%, by weight of said polymer (P), expressed as dry weight.

7. A process according to any one of claims 1) to 6), **characterized in that** said monomer units (N) and (F) are derived from α - β monoethylenically unsaturated monomers, and optional monomer units (R) are derived from diethylenically unsaturated monomers.

8. A process according to any one of claims 1) to 7), **characterized in that** the hydrophobic units (N) are derived from vinyl aromatic monomers, from alkylesters of α - β monoethylenically unsaturated acids, from vinyl or allyl esters of saturated carboxylic acids, from α - β monoethylenically unsaturated nitriles.

9. A process according to any one of claims 1) to 8), **characterized in that** the cationic or cationizable hydrophilic units (F1) are derived from N,N(dialkylamino ω alkyl)amides of α - β monoethylenically unsaturated carboxylic acids, from α - β monoethylenically unsaturated aminoesters, from precursor monomers of primary amine functions by hydrolysis.

10. A process according to any one of claims 1) to 9), **characterized in that** hydrophilic amphoteric units (F2) are derived from N,N-dimethyl-N-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobetaine, N,N-dimethyl-N-(2-methacrylamidoethyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium betaine, 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolidium betaine, 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium betaine, derivatives of the quaternization reaction of N(dialkylamino ω alkyl)amides of

α - β ethylenically unsaturated carboxylic acids or α - β monoethylenically unsaturated aminoesters with an alkali metal chloroacetate or propane sulfone.

- 5 11. A process according to any one of claims 1) to 10), **characterized in that** the anionic or anionizable hydrophilic units (F3) are derived from α - β monoethylenically unsaturated monomers having at least one carboxyl function, α - β monoethylenically unsaturated monomers having at least one sulfur-containing function, preferably a sulfate- or sulfonate-containing function, α - β monoethylenically unsaturated monomers having at least one phosphonate or phosphate function, and water soluble salts thereof, α - β monoethylenically unsaturated monomer precursors of a carboxylate function or functions via hydrolysis.
- 10 12. A process according to any one of claims 1] to 11), **characterized in that** the uncharged or non-ionizable hydrophilic units (F4) are derived from hydroxyalkylesters of α - β monoethylenically unsaturated acids, amides of α - β monoethylenically unsaturated acids, α - β ethylenically unsaturated monomers carrying a polyalkylene oxide-substituted water soluble segment, α - β monoethylenically unsaturated monomer precursors of vinyl alcohol units or of polyvinyl alcohol segments by polymerization then hydrolysis, or of ethyl-2-imidazolidinone methacrylamide.
- 15 13. A process according to any one of claims 1) to 12), **characterized in that** the cross-linking units (R) are derived from divinylbenzene, ethylene glycol dimethacrylate, allyl methacrylate, methylene bis (acrylamide), glyoxal bis (acrylamide).
- 20 14. A process according to any one of claims 1) to 13), **characterized in that** at least 70% of the total mass of said polymer (P) is formed by a hydrophobic unit or units (N) and **in that**, when they are present, hydrophilic units (F) do not represent more than 30% of the total mass of the polymer (P) and cross-linking units (R) do not represent more than 20%, preferably not more than 10%, more specifically not more than 5% of the total mass of the polymer (P).
- 25 15. A process according to claim 14), **characterized in that** the polymer (P) is an uncharged or non-ionizable copolymer (P1) comprising
 - 30 • at least 70% of its weight hydrophobic monomer units (N)
 - optionally at least 1%, preferably from 3 to 30% of its weight uncharged or non-ionizable hydrophilic monomer units (F4)
 - optionally not more than 20%, preferably not more than 10% of its weight uncharged or non-ionizable cross-linking units (R)
- 35 16. A process according to claim 14), **characterized in that** the polymer (P) is a copolymer (P2) having anionic or anionizable units, and not having cationic or cationizable units, comprising
 - 40 • at least 70% of its weight hydrophobic monomer units (N)
 - at least 1% of its weight, preferably from 3 to 30% of its weight, more specifically from 1 to 20% of its weight anionic or anionizable hydrophilic monomer units (F3)
 - optionally not more than 29% of its weight uncharged or non-ionizable hydrophilic monomer units (F4).
- 45 17. A process according to claim 14), **characterized in that** the polymer (P) is a copolymer (P3) having amphoteric units, comprising
 - 50 • at least 70% of its weight hydrophobic monomer units (N)
 - at least 0.1% of its weight, preferably not more than 20% of its weight, more specifically not more than 10% of its weight amphoteric hydrophilic monomer units (F2)
 - optionally uncharged or non-ionizable hydrophilic monomer units (F4)
 - optionally cationic or cationizable hydrophilic monomer units (F1) all of the hydrophilic monomer units (F) representing preferably at least 1% of the weight of the polymer (P3), and the molar ratio of cationic charges to anionic charges ranging from 1/99 to 80/20 according to the desired use of said composition. ,
- 55 18. A process according to claim 17), **characterized in that** the cleaning composition is a drying additive or an aqueous ironing formulation, or a formulation for cleaning hard surfaces when the molar ratio of cationic charges to anionic charges ranges from 1/99 to 80/20.
19. A process according to claim 17), **characterized in that** the cleaning composition is a detergent formulation, a

washing additive, or a formulation for cleaning hard surfaces when the molar ratio of cationic charges to anionic charges ranges from 1/99 to 60/40, preferably from 5/95 to 50/50.

20. A process according to claim 14), **characterized in that** the polymer (P) is a copolymer (P4) having both cationic or cationizable units and anionic or anionizable units, comprising

- at least 70% of its weight hydrophobic monomer units (N)
- cationic or cationizable hydrophilic monomer units (F1)
- anionic or anionizable hydrophilic monomer units (F3)
- optionally amphoteric hydrophilic monomer units (F2)
- optionally uncharged or non-ionizable hydrophilic monomer units (F4)

all of the hydrophilic monomer units (F) representing preferably at least 1% of the weight of the polymer (P4), and the molar ratio of cationic charges to anionic charges ranging from 1/99 to 80/20 according to the desired use of the cleaning composition.

21. A process according to claim 20), **characterized in that** the cleaning composition is a detergent formulation, a washing additive, when the molar ratio of cationic charges to anionic charges ranges from 1/99 to 60/40, preferably from 5/95 to 50/50.

22. A process according to claim 14), **characterized in that** the polymer (P) is a copolymer (P5) having cationic or cationizable units and not having anionic or anionizable units, comprising

- at least 70% of its weight hydrophobic monomer units (N)
- at least 1% of its weight, preferably from 3 to 30% of its weight, more specifically from 1 to 10% of its weight cationic or cationizable hydrophilic monomer units (F1)
- optionally not more than 20% of its weight uncharged or non-ionizable hydrophilic monomer units (F4)

23. A process according to any one of claims 1) to 14), **characterized in that** said polymer is a copolymer (P')

- insoluble in conditions of use of said process and use of the aqueous cleaning composition
- present in the form of particles of mean size from 5 to 500 nm, preferably from 5 to 100 nm, more specifically from 5 to 50 nm, in dispersion in said aqueous composition
- and comprising

- hydrophobic monomer units (N) that are uncharged or non-ionizable at the pH of use of said composition and,
- and at least one anionic or amphoteric non-carboxylate hydrophilic sulfur-containing, preferably sulfonate- or sulfate-containing, monomer unit (F'),

derived from α - β monoethylenically unsaturated monomers.

24. A process according to claim 23) **characterized in that** the anionic or amphoteric non-carboxylate hydrophilic sulfur-containing, preferably sulfonate- or sulfate-containing, monomer unit (F'), is derived from at least one monomer selected from among

- 2-sulfooxyethyl methacrylate, vinylbenzene sulfonic acid, allyl sulfonic acid, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic, sulfoethyl acrylate or methacrylate, sulfopropyle acrylate or methacrylate and water soluble salts thereof
- N,N-dimethyl-N-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium sulfobetaine, N,N-dimethyl-N-(2-methacrylamidoethyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium betaine, 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolidinium betaine, 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium betaine.

25. A process according to claim 23) or 24), **characterized in that** said copolymer (P') does not comprise more than 10% of its weight of carboxylate COO⁻ monomer units and/or not more than 10% of its weight of non-amphoteric monomer units carrying a cationic charge.

26. A process according to claim 25), **characterized in that** said copolymer (P') has no carboxylate COO⁻ monomer units and/or non-amphoteric monomer units carrying a cationic charge.

27. A process according to one of claims 23) to 26), **characterized in that** said copolymer (P') further comprises:

- at least one non-carboxylic and non-cationic cross-linking unit (R)
- and/or at least one unit derived from a monomer having at least one phosphonate or phosphate function
- and/or at least one uncharged or non-ionizable hydrophilic unit.

28. A process according to claim 27), **characterized in that** said copolymer (P') comprises at least one unit derived from at least one monomer having at least one phosphonate or phosphate function selected from among vinyl phosphonic acid, vinyl diphosphonic acid, esters of ethylenically unsaturated phosphates, in particular phosphates derived from hydroxyethyl methacrylate and those derived from polyalkylene oxide-substituted methacrylates and water soluble salts thereof.

29. A process according to one of claims 23) to 28), **characterized in that** said copolymer (P') comprises

- at least 70% of its total weight hydrophobic units (N)
- from 1 to 30% of its total mass of anionic or amphoteric sulfur-containing, preferably sulfonate or sulfate, function (F') unit or units,

when they are present, not more than 10% of its total mass of monomer units having phosphonate or phosphate functions.

30. A process according to claim 29), **characterized in that** said copolymer (P') comprises

- at least 70% of its weight hydrophobic monomer units (N)
- at least 1% of its weight, preferably from 3 to 30% of its weight anionic sulfur-containing, preferably sulfonate or sulfate, monomer units (F') and/or
- at least 0.1% of its weight, preferably not more than 20% of its weight, more specifically not more than 10% of its weight amphoteric hydrophilic, preferably sulfonate or sulfate, monomer units (F')
- optionally not more than 29% of its weight uncharged or non-ionizable hydrophilic units.

31. A process according to any one of claims 1) to 30), **characterized in that** the surface to be cleaned is a textile made of synthetic and/or natural fiber, human hair, human skin, concrete-, glass-, stone-, brick-, ceramic-, melamine-, metal-, wood-type hard surfaces and other synthetic surfaces.

32. A process according to any one of claims 23) to 30), **characterized in that** the surface to be cleaned is a polyamide textile and **in that** said copolymer (P') has a glass transition temperature T_g ranging from 60 to 110°C.

33. A use, in an aqueous cleaning composition comprising at least one surface active agent intended for cleaning a surface soiled by a stain, of a polymer (P) or a copolymer (P') described in any of claims 1) to 4), 7) to 15), 16) 17), 20), 22), 23) to 29), as an agent improving removal of a stain from said surface.

34. A process for cleaning a surface soiled by a stain containing the following steps:

- a) coating the surface to be cleaned by an effective amount of aqueous cleaning composition comprising the polymer (P) or copolymer (P') described in any one of claims 1) to 4), 7) to 15), 16), 17), 20), 22), 23) to 30), insoluble under the conditions of use in aqueous medium of said composition,
- b) drying the surface to evaporate the water from the composition and generate the polymer (P) or copolymer (P') from the dispersion which forms a (co)polymer (P) or (P')/stain composite, and
- c) optionally, removal of said composite product from the surface cleaned in this way.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verstärken der reinigenden Eigenschaften einer wässrigen Reinigungszusammensetzung, die mindestens ein oberflächenaktives Mittel umfasst und dazu gedacht ist, eine durch Schmutz verunreinigte Oberfläche zu reinigen, durch Hinzufügen zu der reinigenden Zusammensetzung mindestens eines Polymers (P), das unter den Anwendungsbedingungen der Zusammensetzung unlöslich ist und in Form von Teilchen mit einer durchschnittlichen Größe von 5 bis 500 nm vorliegt, umfassend

- hydrophobe Monomereinheiten (N), die nicht geladen oder bei dem pH-Wert der Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nicht ionisierbar sind,
- gegebenenfalls mindestens eine hydrophile Monomereinheit (F), die ausgewählt wird aus folgenden Monomereinheiten

- * (F1) beim pH-Wert der Anwendung der Zusammensetzung kationisch oder potentiell kationisch,
- * (F2) beim pH-Wert der Anwendung der Zusammensetzung amphoter,
- * (F3) beim pH-Wert der Anwendung der Zusammensetzung anionisch oder potentiell anionisch,
- * (F4) beim pH-Wert der Anwendung der Zusammensetzung nicht geladen oder nicht ionisierbar, hydrophiler Art,
- * oder Mischungen davon

- und gegebenenfalls mindestens eine vernetzende Einheit (R),

wobei die wässrige Reinigungszusammensetzung folgendes ist:

- eine feste oder flüssige waschaktive Formulierung zum Waschen von Wäsche oder anderen Textilfaserartikeln;
- eine flüssige spülende und/oder weichspülende Formulierung, die in der Lage ist, unmittelbar durch Verdünnung ein Spül- und/oder Weichspülbad zu bilden;
- ein Waschzusatz, der dazu gedacht ist, vor einem Waschvorgang mit Hilfe einer waschaktiven Formulierung, die das Polymer enthält oder nicht, auf die trockene zu reinigende Oberfläche aufgetragen zu werden, oder
- eine waschaktive Formulierung zum Reinigen von harten Oberflächen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durchschnittliche Größe der Teilchen des Polymers (P) von 5 bis 300 nm geht, insbesondere von 5 bis 100 nm, noch weiter bevorzugt von 10 bis 50 nm.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer (P) eine Glasübergangstemperatur T_g von -40 °C bis 150 °C, bevorzugt von 0 bis 110 °C, besonders bevorzugt von 40 bis 110 °C aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer (P) als wässrige Dispersion eingesetzt wird, die einen Trockenauszug von 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-%, aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer für je 0,05 bis 50 Gew.-% der Trockenmasse der Reinigungszusammensetzung eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Reinigungszusammensetzung folgendes ist:

- eine feste oder flüssige waschaktive Formulierung zum Waschen von Wäsche oder anderen Textilfaserartikeln umfassend von 0,01 bis 5 %, bevorzugt von 0,05 bis 3 % des Polymers (P), ausgedrückt als Trockenmasse, die in der Lage ist, unmittelbar durch Verdünnung ein Waschbad zu bilden;
- eine flüssige spülende und/oder weichspülende Formulierung von 0,05 bis 3 %, bevorzugt von 0,1 bis 2 % des Polymers (P), ausgedrückt als Trockenmasse, die in der Lage ist, unmittelbar durch Verdünnung ein Spül- und/oder Weichspülbad zu bilden;
- ein Waschzusatz umfassend von 0,05 bis 10 %, bevorzugt von 0,1 bis 5 % des Polymers (P), ausgedrückt als Trockenmasse, der dazu gedacht ist, auf der zu reinigenden Oberfläche vor einem Waschvorgang mit Hilfe einer waschaktiven Formulierung, die das Polymer enthält oder nicht, aufgetragen zu werden,
- eine waschaktive Formulierung zum Reinigen von harten Oberflächen, umfassend von 0,01 bis 5 %, bevorzugt von 0,01 bis 0,5 Gew.-% des Polymers (P), ausgedrückt als Trockenmasse.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Monomereinheiten (N) und (F) von monoethylenisch ungesättigten α - β -Monomeren und die eventuellen Monomereinheiten (R) von diethylenisch ungesättigten Monomeren abstammen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hydrophoben Einheiten (N) von vinylaromatischen Monomeren, von monoethylenisch ungesättigten α - β -Säurealkylestern, von carboxylisch gesättigten Vinylestern oder Säureallylestern, von monoethylenisch ungesättigten α - β -Nitrilen abstammen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kationischen oder kationisierbaren hydrophilen Einheiten (F1) von monoethylenisch ungesättigten N,N[Dialkylamino ω alkyl]amid α - β -Carboxylsäuren, von monoethylenisch ungesättigten α - β -Aminoestern, von Vorläufermonomeren primärer Aminfunktionen durch Hydrolyse abstammen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die amphoteren hydrophilen Einheiten (F2) von N,N-Dimethyl-N-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl) Ammoniumsulfobetain, von N,N-Dimethyl-N-(2-methacrylamidoethyl)-N-(3-sulfopropyl) Ammoniumsulfobetain, von 1-Vinyl-3-(3-sulfopropyl) Imidazoliumbetain, von 1-(3-Sulfopropyl)-2-vinylpyridiniumbetain, von Derivaten der Quaternisierungsreaktion der ethylenisch ungesättigten N(Dialkylamino ω alkyl)amid α - β -Carboxylsäuren oder von monoethylenisch ungesättigten α - β -Aminoestern durch ein Alkalimetall- oder Propansulton-Chloracetat abstammen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anionischen oder anionisierbaren hydrophilen Einheiten (F3) von monoethylenisch ungesättigten α - β -Monomeren, die mindestens eine Carboxylfunktion besitzen, von monoethylenisch ungesättigten α - β -Monomeren, die mindestens eine Schwefel-, Sulfat- oder bevorzugt Sulfonatfunktion besitzen, von monoethylenisch ungesättigten α - β -Monomeren, die mindestens eine Phosphonat- oder Phosphatfunktion besitzen, und ihren wasserlöslichen Salzen, von monoethylenisch ungesättigten α - β -Monomeren, die Vorläufersequenzen von einer oder mehrerer Carboxylatfunktionen durch Hydrolyse sind, abstammen.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nicht geladenen oder nicht ionisierbaren hydrophilen Einheiten (F4) von monoethylenisch ungesättigten α - β -Säurehydroxyalkylestern, monoethylenisch ungesättigten α - β -Säureamiden, ethylenisch ungesättigten α - β -Monomeren, die ein wasserlösliches Polyoxyalkylensegment tragen, von monoethylenisch ungesättigten α - β -Monomeren, die Vorläufersequenzen von Vinylalkoholeinheiten oder Polyvinylalkoholsegmenten durch Polymerisation und dann Hydrolyse sind, oder von 2-Imidazolidinonethyl-methacrylamid abstammen.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die vernetzenden Einheiten (R) von Divinylbenzol, Ethylenglycol-dimethacrylat, Allylmethacrylat, Methylen-bis-(acrylamid), Glyoxal-bis-(acrylamid) abstammen.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens 70 % der Gesamtmasse des Polymers (P) aus einer oder mehreren hydrophoben Einheiten (N) gebildet werden, und dass die hydrophilen Einheiten (F), soweit vorhanden, nicht mehr als 30 % der Gesamtmasse des Polymers (P) ausmachen, und die vernetzenden Einheiten (R) nicht mehr als 20 %, bevorzugt nicht mehr als 10 %, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 % der Gesamtmasse des Polymers (P) ausmachen.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer (P) ein nicht geladenes oder nicht ionisierbares Copolymer (P1) ist, umfassend:
 - mindestens 70 % seines Gewichts an hydrophoben Monomeren (N),
 - gegebenenfalls mindestens 1 %, bevorzugt von 3 bis 30 % seines Gewichts an nicht geladenen oder nicht ionisierbaren hydrophilen Monomereinheiten (F4),
 - gegebenenfalls nicht mehr als 20 %, bevorzugt nicht mehr als 10 % seines Gewichts an nicht geladenen oder nicht ionisierbaren vernetzenden Einheiten (R).
16. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer (P) ein Copolymer (P2) ist, das anionische oder anionisierbare Einheiten aufweist und frei von kationischen oder kationisierbaren Einheiten ist, umfassend:
 - mindestens 70 % seines Gewichts an hydrophoben Monomeren (N),
 - mindestens 1 % seines Gewichts, bevorzugt von 3 bis 30 % seines Gewichts, besonders bevorzugt von 1 bis 20 % seines Gewichts an anionischen oder anionisierbaren hydrophilen Monomereinheiten (F3),
 - gegebenenfalls nicht mehr als 29 % seines Gewichts an nicht geladenen oder nicht ionisierbaren hydrophilen Monomereinheiten (F4).
17. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer (P) ein Copolymer (P3) ist, das amphotere Einheiten aufweist, umfassend:

- mindestens 70 % seines Gewichts an hydrophoben Monomeren (N),
- mindestens 0,1 % seines Gewichts, bevorzugt nicht mehr als 20 % seines Gewichts, besonders bevorzugt nicht mehr als 10 % seines Gewichts an amphoteren hydrophilen Monomereinheiten (F2),
- gegebenenfalls nicht geladene oder nicht ionisierbare hydrophile Monomereinheiten (F4),
- gegebenenfalls kationische oder kationisierbare hydrophile Monomereinheiten (F1),

wobei die hydrophilen Monomereinheiten (F) insgesamt bevorzugt weniger als 1 % des Gewichts des Polymers (P3) ausmachen, und das Molverhältnis der kationischen Ladungen zu den anionischen Ladungen je nach der angestrebten Verwendung der Zusammensetzung von 1/99 bis 80/20 geht.

18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die reinigende Zusammensetzung ein Trocknungszusatz oder eine wässrige Bügelformulierung oder eine Formulierung zum Reinigen von harten Oberflächen ist, wenn das Molverhältnis der kationischen Ladungen zu den anionischen Ladungen von 1/99 bis 80/20 geht.

19. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die reinigende Zusammensetzung eine waschaktive Formulierung, ein Waschzusatz oder eine Formulierung zum Reinigen von harten Oberflächen ist, wenn das Molverhältnis der kationischen Ladungen zu den anionischen Ladungen von 1/99 bis 60/40, bevorzugt von 5/95 bis 50/50 geht.

20. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer (P) ein Copolymer (P4) ist, das sowohl kationische oder kationisierbare Einheiten als auch anionische oder anionisierbare Einheiten aufweist, umfassend:

- mindestens 70 % seines Gewichts an hydrophoben Monomereinheiten (N),
- kationische oder kationisierbare hydrophile Monomereinheiten (F1),
- anionische oder anionisierbare hydrophile Monomereinheiten (F3),
- gegebenenfalls amphotere hydrophile Monomereinheiten (F2),
- gegebenenfalls nicht geladene oder nicht ionisierbare hydrophile Monomereinheiten (F4),

wobei die hydrophilen Monomereinheiten (F) insgesamt bevorzugt mindestens 1 % des Gewichts des Polymers (P4) ausmachen, und das Molverhältnis der kationischen Ladungen zu den anionischen Ladungen je nach der angestrebten Verwendung der Reinigungszusammensetzung von 1/99 bis 80/20 geht.

21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungszusammensetzung eine waschaktive Formulierung, ein Waschzusatz ist, wenn das Molverhältnis der kationischen Ladungen zu den anionischen Ladungen von 1/99 bis 60/40, bevorzugt von 5/95 bis 50/50 geht.

22. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer (P) ein Copolymer (P5) ist, das kationische oder kationisierbare Einheiten aufweist und frei von anionischen oder anionisierbaren Einheiten ist, umfassend:

- mindestens 70 % seines Gewichts an hydrophoben Monomereinheiten (N),
- mindestens 1% seines Gewichts, bevorzugt 3 bis 30 % seines Gewichts, besonders bevorzugt von 1 bis 10 % seines Gewichts an kationischen oder kationisierbaren hydrophilen Monomereinheiten (F1),
- gegebenenfalls nicht mehr als 20 % seines Gewichts an nicht geladenen oder nicht ionisierbaren hydrophilen Monomereinheiten (F4).

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer ein Copolymer (P') ist,

- das unter den Bedingungen des Einsatzes des Verfahrens und der Anwendung der wässrigen reinigenden Zusammensetzung unlöslich ist,
- das in Form von Teilchen mit einer durchschnittlichen Größe von 5 bis 500 nm, bevorzugt von 5 bis 100 nm, besonders bevorzugt von 5 bis 50 nm, in der wässrigen Zusammensetzung dispergiert vorliegt,
- und das folgendes umfasst:

- nicht geladene oder bei dem pH-Wert der Anwendung der Zusammensetzung nicht ionisierbare hydrophobe Monomereinheiten (N), und
- mindestens eine anionische oder amphotere, schwefelhaltige, bevorzugt sulfonierte oder sulfatierte, hydrophile nicht carboxylische Monomereinheit (F'),

die von monoethylenisch ungesättigten α - β -Monomeren abstammen.

24. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anionische oder amphotere, schwefelhaltige, bevorzugt sulfonierte oder sulfatierte, hydrophile nicht carboxylische Monomereinheit (F') von mindestens einem Monomer abstammt, ausgewählt aus:

- 2-Sulfooxyethyl-methacrylat, Vinylbenzolsulfonsäure, Allylsulfonsäure, sulfoniertem 2-Acrylamido-2-methylpropan, Sulfoethyl-Acrylat oder -Methacrylat, Sulfopropyl-Acrylat oder -Methacrylat und ihren wasserlöslichen Salzen,
- N,N-Dimethyl-N-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl) Ammoniumsulfobetain, N,N-Dimethyl-N-(2-methacrylamidoethyl)-N-(3-sulfopropyl) Ammoniumbetain, 1-Vinyl-3-(3-sulfopropyl) Imidazoliumbetain, 1-(3-Sulfopropyl)-2-vinylpyridiniumbetain.

25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer (P') nicht mehr als 10 % seines Gewichts an carboxylischen Monomereinheiten COO' und/oder nicht mehr als 10 % seines Gewichts an nicht amphoteren, eine kationische Ladung tragenden Monomereinheiten umfasst.

26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer (P') von carboxylische Monomereinheiten COO⁻ und/oder nicht amphoteren, eine kationische Ladung tragenden Monomereinheiten frei ist.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer (P') außerdem folgendes umfasst:

- mindestens eine nicht carboxylische und nicht kationische vernetzende Einheit (R),
- und/oder mindestens eine Einheit, die von einem Monomer abstammt, das mindestens eine Phosphonat- oder Phosphatfunktion besitzt,
- und/oder mindestens eine nicht geladene oder nicht ionisierbare hydrophile Einheit.

28. Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer (P') mindestens eine Einheit umfasst, die von mindestens einem Monomer abstammt, das mindestens eine Phosphonat- oder Phosphatfunktion besitzt und ausgewählt wird aus Vinylphosphonsäure, Vinyldiphosphonsäure, ethylenisch ungesättigten Phosphateestern, insbesondere aus Phosphaten, die von Hydroxyethylmethacrylat abstammen, und aus denjenigen, die von Polyoxyalkylen-Methacrylaten und ihren wasserlöslichen Salzen abstammen.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer (P') folgendes umfasst:

- mindestens 70 % seiner Gesamtmasse an einer oder mehreren hydrophoben Einheiten (N),
- von 1 bis 30 % seiner Gesamtmasse an einer oder mehreren anionischen oder amphoteren Einheiten (F') mit Schwweifunktionen, bevorzugt mit Sulfon- oder Sulfatfunktionen,

falls vorhanden, nicht mehr als 10 % seiner Gesamtmasse an Monomereinheiten mit Phosphonat- oder Phosphatfunktionen.

30. Verfahren nach Anspruch 29, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer (P') folgendes umfasst:

- mindestens 70 % seines Gewichts an hydrophoben Monomereinheiten (N),
- mindestens 1 % seines Gewichts, bevorzugt von 3 bis 30 % seines Gewichts an schwefelhaltigen, bevorzugt sulfonierten oder sulfatierten, anionischen Monomereinheiten (F'), und/oder
- mindestens 0,1 % seines Gewichts, bevorzugt nicht mehr als 20 % seines Gewichts, besonders bevorzugt nicht mehr als 10 % seines Gewichts an bevorzugt sulfonierten oder sulfatierten hydrophilen amphoteren Monomereinheiten (F'),
- gegebenenfalls nicht mehr als 29 % seines Gewichts an nicht geladenen oder nicht ionisierbaren hydrophilen Einheiten.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zu reinigende Oberfläche einer Textilware aus Kunst- und/oder Naturfaser, menschlichem Haar, menschlicher Haut, harten Oberflächen, wie etwa Beton, Glas, Steine, Ziegel, Keramik, Melamin, Metalle, Holz und anderen synthetischen Oberflächen entspricht.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 30, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zu reinigende Oberfläche eine Polyamidtextilware ist, und dass das Copolymer (P') eine Glasübergangstemperatur Tg aufweist, die von 60 bis 110°C geht.

33. Verwendung in einer wässrigen reinigenden Zusammensetzung, die mindestens ein oberflächenaktives Mittel umfasst und zum Reinigen einer durch Schmutz verunreinigten Oberfläche gedacht ist, eines Polymers (P) oder eines Copolymers (P'), das in einem der Ansprüche 1 bis 4, 7 bis 15, 16, 17, 20, 22, 23 bis 29 beschrieben wird, als Mittel, das es ermöglicht die Beseitigung des Schmutzes von der Oberfläche zu verbessern.

34. Verfahren zum Reinigen einer durch Schmutz verunreinigten Oberfläche, umfassend folgende Schritte:

- a) Überziehen der zu reinigenden Oberfläche mit einer wirksamen Menge der wässrigen reinigenden Zusammensetzung, die das Polymer (P) oder das Copolymer (P') umfasst, das in einem der Ansprüche 1 bis 4, 7 bis 15, 16, 17, 20, 22, 23 bis 30 beschrieben wird, das unter den Bedingungen der Anwendung im wässrigen Medium der Zusammensetzung nicht löslich ist,
- b) Trocknen der Oberfläche, um das Wasser der Zusammensetzung verdunsten zu lassen und das Polymer (P) oder das Copolymer (P') der Dispersion zu erzeugen, die ein Verbundprodukt aus (Co-)Polymer (P) oder (P')/Schmutz bildet, und
- c) gegebenenfalls Beseitigen des Verbundprodukts von der somit gereinigten Oberfläche.

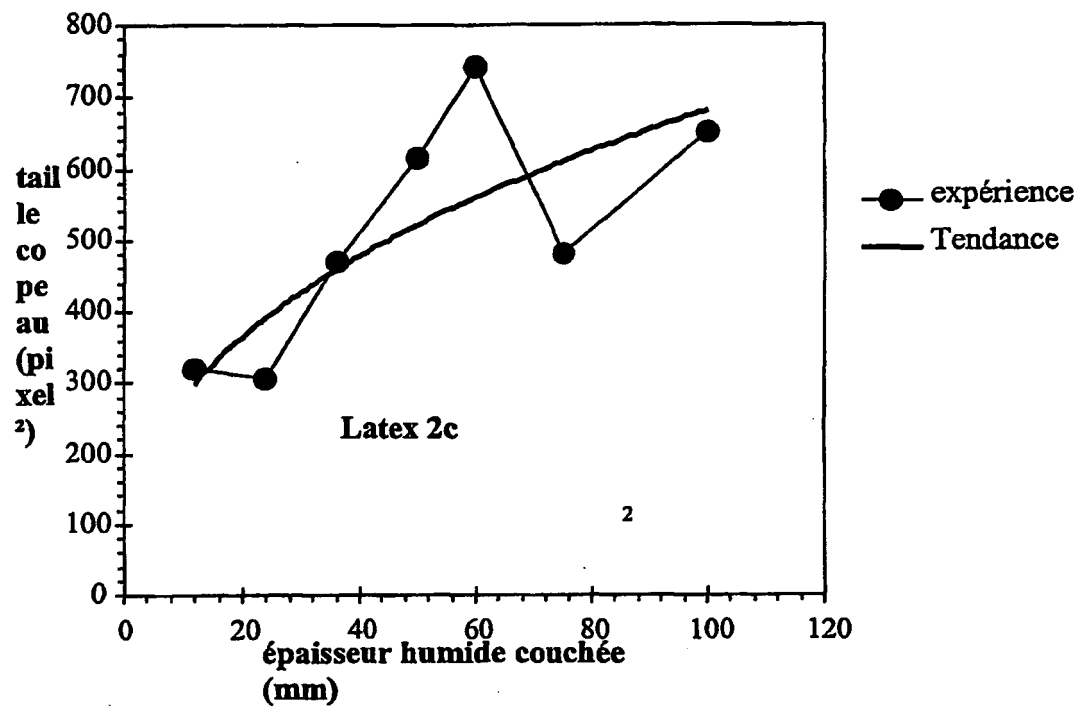


Figure 1

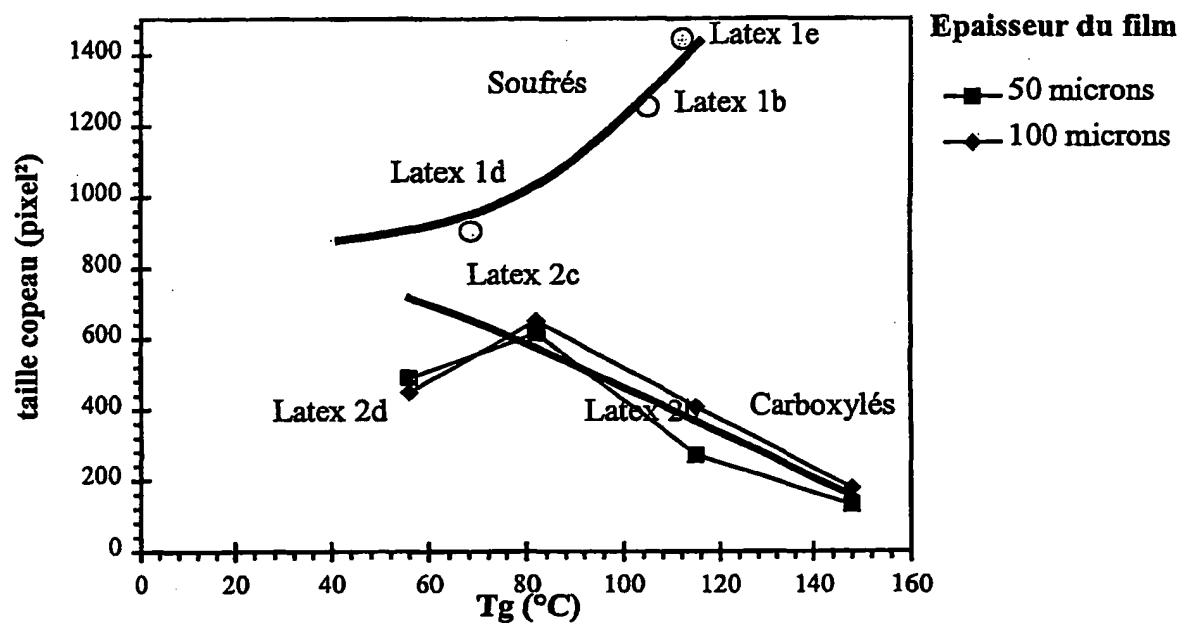


Figure2

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 5820637 A [0002]
- US 5773856 A [0002]
- EP 644205 A [0015]
- GB 1082179 A [0054]
- US 4565647 A [0055]
- EP 0629694 B1 [0056] [0079] [0080]
- US 4664839 A [0058]
- EP 488868 A [0058]
- EP 219048 A [0067]
- US 3959230 A [0067]
- US 3893929 A [0067]
- US 4116896 A [0067]
- US 4702857 A [0067] [0067]
- US 4770666 A [0067]
- US 4968451 A [0067]
- US 4711730 A [0067]
- US 4721580 A [0067]
- US 4877896 A [0067]
- FR 2720399 A [0067]
- US 4597898 A [0069]
- EP 11984 A [0069]
- FR 2236926 A [0069]
- US 3308067 A [0072]
- EP 66915 A [0072]
- US 3553139 A [0076]
- US 4101457 A [0076]
- US 4507219 A [0076]
- US 4261868 A [0076]

Littérature non-brevet citée dans la description

- *Colloid Polym. Sci.*, 1988, vol. 266, 462-469 [0015]
- *Journal of Colloid and Interface Science*, Septembre 1982, vol. 89 (1), 185 [0015]
- **M. Zahradnik.** The production and application of fluorescent brightening agents. John Wiley & Sons, 1982 [0073]