

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.02.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 24.08.01 Bulletin 01/34.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : ATOFINA — FR.

72 Inventeur(s) : DUMOUSSEAUX CHRISTOPHE,  
CORPART JEAN MARC et KALINKA CASIMIR.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET CHAILLOT.

54 COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT ANTI-TACHES ET ANTI- SALISSURES DES MOQUETTES ET  
PROCEDE DE TRAITEMENT CORRESPONDANT.

57 Cette composition pour le traitement des moquettes,  
en particulier des moquettes à base de polyamide, afin de  
leur conférer une résistance aux taches et aux salissures,  
ainsi qu'aux solvants polaires et aux huiles, consiste en ou  
comprend:

(A) une solution aqueuse comprenant au moins un poly-  
mère contenant des groupements d'acide carboxylique  
sous forme acide ou salifiée; et

(B) une émulsion cationique de copolymère fluoré.

FR 2 805 288 - A1



COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT ANTI-TACHES ET ANTI-SALISSURES DES MOQUETTES ET PROCÉDÉ DE TRAITEMENT CORRESPONDANT

La présente invention porte sur une composition  
5 pour le traitement des moquettes afin de leur conférer une  
résistance aux taches et aux salissures.

Les moquettes, posées sur le sol des locaux  
privatifs, publics ou industriels, sont soumises à des  
taches accidentelles de liquides aqueux ou gras. Les  
10 moquettes à base polyamide, qui sont les plus répandues sur  
le marché, sont notamment très sensibles aux colorants  
acides, comme ceux présents dans les boissons sucrées, ou  
aux tanins, présents par exemple dans le vin. De même, la  
salissure, principalement amenée par les semelles des  
15 chaussures, s'accroche sur les poils de la moquette et  
ternit celle-ci. Là encore, la faible conductivité des  
fibres de polyamide entraîne une fixation plus facile de la  
poussière et un changement très rapide de couleur de celle-  
ci avec le temps.

20 Il est donc particulièrement important de traiter  
efficacement la moquette contre les taches et les salissures  
durant sa fabrication, et ceci à la fois de la manière la  
plus simple et la plus économique qui soit.

Les traitements chimiques anti-taches et anti-  
25 salissures peuvent s'effectuer à différents moments du  
processus de fabrication de la moquette : au moment de la  
fabrication de la fibre elle-même ou au moment de la  
fabrication de la moquette, pendant la teinture ou après  
celle-ci, ou encore lorsque la moquette est déjà fabriquée  
30 et posée.

Les moquettes sont en majorité fabriquées à l'aide  
des fibres de polyamide (Nylon 6 et Nylon 6,6), qui ont  
notamment les avantages d'être facilement teintées et d'avoir  
une excellente résilience et une excellente résistance à  
35 l'abrasion. En revanche, elles sont très sensibles aux  
taches acides en raison des groupements amines terminaux  
présents sur les fibres.

Des traitements chimiques anti-taches efficaces des fibres de polyamide sont connus ; on se reportera, par exemple, aux articles intitulés "Stain Blockers for Nylon fibres" de T.C. Cooke et H.D. Weigmann, 1990, Rev. Prog. Coloration, vol. 20 pages 10-18, et "Stain resist chemistry for Nylon 6 carpet" de P.W. Harris et D.A. Hangey, Text. Chem. Color, 1989, Vol 21, pages 25-30. Les produits les plus souvent utilisés sont des résines aromatiques sulfonées issues de la condensation de formaldéhydes et de dérivés phénoliques sulfonés, communément appelées résines Novolaques sulfonées. Le principe de base de ce type de traitement est de saturer chimiquement les sites amines terminaux afin d'éviter la fixation ultérieure de colorants acides. En revanche, ces résines présentent l'inconvénient de jaunir sous l'action des UV.

Le brevet européen EP-B-0 329 899 (ou son équivalent américain US-A-5 001 004) décrit le traitement efficace de fibres de polyamide à l'aide de copolymères de faibles masses à base d'anhydride maléique et de monomères ethyléniques insaturés aromatiques. Ce type de composé chimique ne présente pas de phénomène de jaunissement. Il en est de même pour les copolymères à base d'acide méthacrylique ou les copolymères à base d'acide polycarboxylique de façon générale. Ces composés doivent en revanche être appliqués à pH très acide, typiquement inférieur à 3 et à une température élevée pour être efficaces. La demande internationale PCT WO-91-02116 souligne également que ces composés doivent être stabilisés avec un tensio-actif sulfoné à ces pH très acides (compris entre 1,5 et 3) afin d'éviter leur précipitation. Cela est particulièrement crucial lors de procédés continus d'application de ces composés, procédés de type Flexnip® ou Fluidyer®, qui sont actuellement couramment utilisés dans l'industrie de la moquette.

Il est également à noter que l'addition d'un sel divalent, comme le  $MgSO_4$ , améliore la fixation sur les fibres. Ce sel est donc couramment utilisé pour améliorer les performances anti-taches. L'addition d'un cation

divalent peut cependant poser des problèmes de stabilité des résines anioniques.

Le traitement chimique à l'aide de composés fluorés est également très répandu et très bien connu de l'homme du métier depuis de nombreuses années. L'enrobage des fibres par un composé fluoré permet de protéger celles-ci et de réduire leur affinité pour les taches grasses et les salissures. Ces composés fluorés peuvent avoir des formes physiques et chimiques très diverses : solutions ou émulsions, composés acryliques, dérivés uréthanes, esters fluorés, etc. En revanche, ces composés fluorés ne sont pas efficaces vis-à-vis des colorants acides, et le traitement anti-tache décrit ci-dessus reste nécessaire pour avoir une protection totale.

Les traitements par un agent anti-taches et par une résine fluorée se font préférentiellement de manière séparée. L'homme du métier veut en effet éviter tout problème d'incompatibilité ou de compétition au niveau de l'adsorption sur les fibres de ces deux produits. De plus, les pH très acides utilisés lors des traitements chimiques anti-taches sont en général incompatibles avec les domaines de stabilité des composés fluorés.

Il est cependant souhaitable pour des raisons économiques et de simplicité d'utilisation de pouvoir réaliser un traitement simultané anti-taches et fluoré en une seule étape. De nombreuses tentatives ont été entreprises par le passé afin de réaliser ce traitement unique à diverses étapes de la fabrication de la fibre.

Une première voie consiste à utiliser un produit pouvant remplir à la fois les deux fonctions. Ainsi, la demande internationale PCT WO-97-11218 souligne, par exemple, que l'application simultanée des deux produits donne en général des résultats moins bons que l'application séparée, et elle propose l'utilisation de copolymères à base d'anhydride maléique estérifiés avec des alcools ou des thiols perfluorés. L'application de ce type de composés permet d'obtenir un procédé en une seule étape apportant à la fibre une résistance anti-taches et anti-salissures.

Toutefois ce type de composé ne remplit pas pleinement son rôle et les résultats escomptés sont médiocres. L'état antérieur de la technique propose donc plus couramment d'utiliser un mélange de plusieurs

5 produits :

- 10 - le brevet américain US-A-4 680 212 décrit le traitement par un ou plusieurs agents anti-taches en association éventuelle avec un ou des produits fluorés, tous les deux anioniques, sur la fibre pendant le procédé de filage en milieu fondu de celle-ci ;
- 15 - les brevets américains US-A-4 925 707 et US-A-5 252 232 décrivent l'application sur des moquettes d'un mélange constitué d'un agent anti-taches, comme un copolymère de styrène et d'anhydride maléique, et d'une dispersion d'un ester d'alkyle perfluoré. Il s'agit de traitement sur des moquettes déjà installées, avec un mélange qui présente la particularité d'avoir une bonne stabilité gel-dégel à un pH compris entre 4,2 et 4,4 ;
- 20 - le brevet américain US-A-5 073 442 décrit l'application d'une solution contenant des résines sulfonées, des dérivés fluorés, ainsi que des émulsions de cire, des acryliques et des acides organiques de faible poids moléculaire afin d'améliorer les propriétés anti-taches et anti-salissures des moquettes ;
- 25 - la demande internationale PCT WO-98-50619 décrit un procédé d'application sur substrat fibreux apportant des propriétés anti-taches et anti-salissures : l'application se fait à l'aide d'un produit fluoré, d'un produit hydrocarboné ou d'une combinaison des deux, d'un agent anti-taches et éventuellement d'une solution d'un sel métallique polyvalent, comme  $MgSO_4$  par exemple ; les composés fluorés ou hydrocarbonés sont de préférence vitreux, sans pégosité et non cationiques ; la solution est appliquée à un pH inférieur à 2 ou à un pH compris entre 2 et 5 après un traitement du substrat à la vapeur.
- 30
- 35

Aucune des solutions connues ne donne entièrement satisfaction. Cherchant à résoudre ce problème, la Société

déposante a découvert une composition pour le traitement anti-taches et anti-salissures des moquettes, qui peut être appliquée par un procédé très simple en une seule étape, par exemple par foulardage, par injection ou pulvérisation, et qui consiste en le mélange d'une solution de polymère contenant des groupements sel d'acide carboxylique et d'une émulsion acrylique fluorée cationique. Ce mélange, sous certaines proportions des deux composants est, de façon surprenante, très stable quel que soit le pH compris entre 3 et 10 et l'utilisation combinée de ces deux produits présente un effet de synergie, ce qui conduit à des performances améliorées par rapport aux performances individuelles de chaque produit. Cette synergie permet, entre autres, d'obtenir de bonnes performances applicatives sans avoir recours à des pH très acides (typiquement pH inférieurs à 3).

La présente invention a donc d'abord pour objet une composition pour le traitement des moquettes, en particulier des moquettes à base de polyamide, afin de leur conférer une résistance aux taches et aux salissures ainsi qu'aux solvants polaires et aux huiles, caractérisée par le fait qu'elle consiste en ou qu'elle comprend :

(A) une solution aqueuse comprenant au moins un polymère contenant des groupements d'acide carboxylique sous forme acide ou salifiée ; et

(B) une émulsion cationique d'un copolymère fluoré.

Conformément à une première variante, un polymère de la solution aqueuse (A) est un polymère obtenu par neutralisation partielle ou complète par une base des groupements acides d'un copolymère ou terpolymère constitué d'acide maléique et de respectivement un ou deux monomères hydrophobes choisis parmi les alpha-oléfines, les monomères aromatiques éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques et les éthers alkyliques.

En particulier, le polymère de la solution aqueuse (A) est un copolymère ou un terpolymère de styrène et d'acide maléique obtenu par hydrolyse d'un copolymère ou terpolymère de styrène et d'anhydride maléique le cas échéant partiellement estérifié.

Le copolymère de styrène et d'anhydride maléique est notamment choisi parmi ceux ayant un indice d'acide de 500 à 200 mg KOH/g.

Conformément à une seconde variante, un polymère de la solution aqueuse (A) est un homo- ou copolymère obtenu par neutralisation partielle ou complète par une base d'un homo- ou copolymère d'acide acrylique ou méthacrylique.

La base ayant été utilisée pour neutraliser le polymère de la solution aqueuse (A) est notamment choisie parmi un hydroxyde de métal alcalin, comme l'hydroxyde de sodium ou de potassium, l'ammoniaque ou une amine.

Par ailleurs, la masse moléculaire moyenne en nombre d'un polymère de la solution aqueuse (A) est en particulier de 500 à 100 000, de préférence de 2 000 à 5 000.

A titre d'exemples de solutions aqueuses (A) selon la présente invention, on peut citer les solutions aqueuses de copolymères styrène-acide maléique neutralisés par un sel de sodium ou par un sel d'ammonium, commercialisées par la Société "ELF ATOCHEM" pour les premières sous les dénominations :

- SMA® 1000 HNa, SMA® 2000 HNa, SMA® 3000 HNa et SMA® 4000 HNa,

et pour les secondes, sous les dénominations :

- SMA® 1000 H, SMA® 2000 H, SMA® 3000 H et SMA® 4000 H.

On peut également citer, comme copolymères de base devant subir l'hydrolyse, les copolymères styrène-anhydride maléique commercialisés par la Société "ELF ATOCHEM" sous les dénominations :

- SMA® 1000, SMA® 2000, SMA® 3000, SMA® EF 30 et SMA® EF 40,

et les copolymères styrène-anhydride maléique partiellement estérifiés, commercialisés par la Société "ELF ATOCHEM" sous les dénominations :

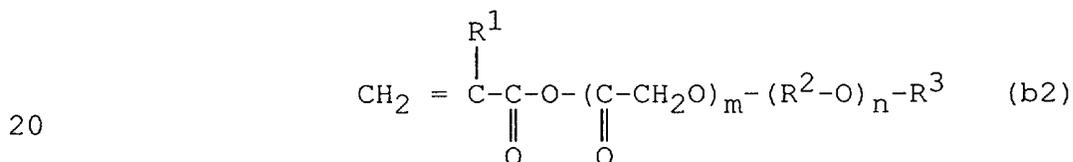
- SMA® 1440, SMA® 17352 et SMA® 2625,

5 tous ces copolymères ayant une masse moyenne en nombre en équivalent polystyrène mesuré en GPC de 2000 à 5000.

L'émulsion fluorée (B) est d'une manière générale obtenue par copolymérisation des monomères suivants, pour un total de 100 % en poids :

10 (B1) 30 à 80 % en poids d'au moins un monomère possédant une liaison éthylénique polymérisable et comportant un groupement perfluoralkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ;

15 (B2) 5 à 70 % en poids d'au moins un monomère acrylique ou méthacrylique à chaîne latérale alkyle ou alcoxyalkyle, de formule (b2) :



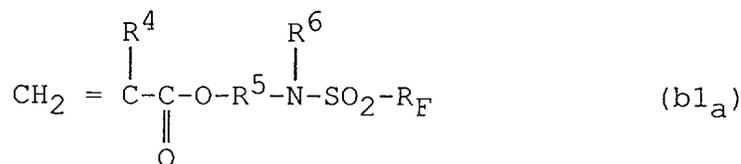
dans laquelle :

- R<sup>1</sup> représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- 25 - R<sup>2</sup> représente un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaire ou ramifié, les R<sup>2</sup>, s'ils sont plusieurs, peuvent être identiques ou différents les uns des autres ;
- R<sup>3</sup> représente un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> ;
- 30 - m vaut 0 ou est un nombre entier compris entre 1 et 10 ; et
- p vaut 0 ou 1 ;

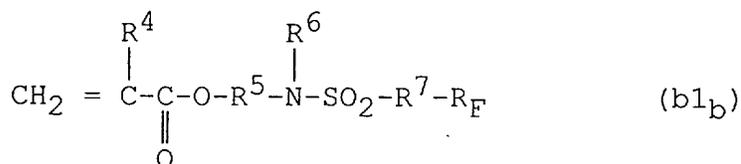
35 (B3) 0 à 10 % en poids d'au moins un monomère réactif ; et

(B4) 0 à 30 % en poids d'au moins un monomère de structure différente de celles des monomères (B1) à (B3).

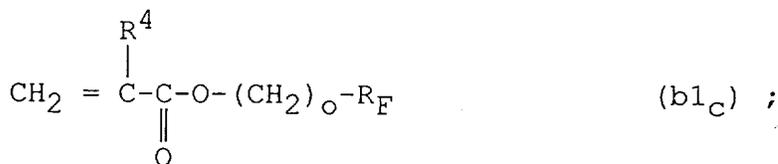
Les monomères (B1) peuvent notamment être choisis  
5 parmi ceux des formules suivantes (b1<sub>a</sub>), (b1<sub>b</sub>) et (b1<sub>c</sub>) :



10



15



20

dans lesquelles :

- R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R<sup>5</sup> représente un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ;
- 25 - R<sup>6</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ;
- R<sub>F</sub> représente une chaîne alkyle perfluorée droite ou ramifiée, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> ; et
- o est un nombre entier compris entre 1 et 11.

30

Des monomères (B1) dont la structure ne se différencie que par la longueur de la chaîne perfluorée R<sub>F</sub> peuvent être incorporés en mélange dans le copolymère.

Des composés de formule (b2) qui peuvent être cités en particulier sont ceux pour lesquels :

- 35 - R<sup>2</sup> représente -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- ;
- m est égal à 0 ou 1 ; et
- n est égal à 0.

Des monomères (B2) représentatifs sont choisis notamment parmi le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, les acrylates et méthacrylates de stéaryle et de béhényle, l'acrylate et le méthacrylate d'éthoxyéthyle.

Le ou les monomères (B3) sont des monomères comportant au moins un motif réactif capable de conduire à des réactions chimiques avec des mêmes motifs réactifs ou avec d'autres groupements chimiques présents au cours de l'application (sur le substrat traité par exemple) ; ils sont notamment choisis parmi les monomères qui comportent un groupement hydroxyle (N-méthylolacrylamide ou N-méthylol-méthacrylamide), ou un groupement époxy ou un groupement tri- ou dialcoxysilane ou un groupement isocyanate éventuellement bloqué. De tels monomères peuvent être utilisés en combinaison.

Les monomères (B4) sont choisis parmi les halogénures de vinyle ou de vinylidène tels que le chlorure de vinyle ou de vinylidène, le fluorure de vinyle ou de vinylidène ; les esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le méthacrylate de trifluoro-2,2,2-éthyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, l'acrylonitrile, le (méth)acrylate de dicyclopentanyloxyéthyle, le styrène et ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, le fluoroprène, l'isoprène et les monomères polaires tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, la vinylpyrrolidone, les acrylates et méthacrylates d'aminoalcools éventuellement salifiés ou quaternisés.

Pour faciliter la mise en émulsion des monomères, avant la phase de polymérisation, les monomères peuvent être mis en dispersion dans l'eau, en présence des tensio-actifs et d'un solvant organique éventuel à l'aide d'un disperseur "efficace", tel qu'un homogénéisateur à clapets du type Manton Gaulin, ou une sonde à ultra-sons.

Pour initier la réaction de polymérisation, on peut utiliser des catalyseurs capables de produire des radicaux libres, tels que des composés peroxygénés, comme le persulfate de sodium, d'ammonium ou de potassium, les

perborates alcalins, l'eau oxygénée, le peroxyde de sodium ou de baryum, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de butyle, le peroxyde de benzoyle, l'acide peracétique, les oxydes d'amines, le nitrate cérique et d'ammonium, des  
5 composés azoïques comme l'azo-2,2'-bis-isobutyronitrile, l'azo-2,2'-bis(diméthyl-2,4 méthoxy-4 valéronitrile), l'acide azo-4,4'-bis (cyano-4 pentanoïque) ou ses sels alcalins, le dichlorhydrate d'azo-2,2'-di-isobutyramidine. Les quantités à mettre en oeuvre peuvent varier entre 0,01  
10 et 5 % en poids par rapport au poids des monomères à copolymériser, de préférence de 0,1 à 1,5 % en poids. L'amorceur utilisé de manière préférentielle est le dichlorhydrate d'azo-2,2' di-isobutyramidine.

La copolymérisation est généralement effectuée à  
15 un pH allant de 2 à 9 et à une température comprise entre 40° et 100°C, de préférence entre 50° et 95°C. Cependant, il est possible d'opérer à des températures plus élevées ou plus basses. Par exemple, l'emploi de catalyseurs redox, comme les systèmes persulfates-sels ferreux, persulfate-  
20 hydroxy-méthanesulfinate de sodium, eau oxygénée-bisulfite, eau oxygénée-butane-dione-2,3, peut être utile pour activer la réaction ou abaisser la température de copolymérisation. La réaction peut également être amorcée sous radiation, par exemple, avec une lampe au mercure ou au sodium.

25 A la condition d'employer un appareillage adéquat, la copolymérisation peut être faite de manière discontinue ou continue.

Les copolymères fluorés obtenus en émulsion peuvent se présenter selon différents types de structure.  
30 Ils peuvent être homogènes ou avoir une forme segmentée ou hétérogène. Ils peuvent aussi être constitués de mélanges d'homopolymères ou de copolymères fluorés ou non-fluorés. Le terme de copolymère utilisé dans la présente invention englobe toutes ces structures, ainsi que tous les types de  
35 copolymères connus de l'homme du métier.

Afin de régler le poids moléculaire de ces copolymères fluorés, on peut utiliser des agents de transfert de chaîne, tels que les alkylmercaptans comme le

tertio-dodécyl-mercaptan, le N-dodécyl-mercaptan, le N-octyl-mercaptan, le tétrachlorure de carbone, le tétrabromure de carbone, le chloroforme, le triphénylméthane. Les quantités à mettre en oeuvre peuvent varier de 5 0,01 % à 3 % en poids par rapport au poids des monomères, et préférentiellement, entre 0,05 % et 0,5 % en poids. Le N-dodécylmercaptan est préférentiellement utilisé.

La mise en oeuvre de la polymérisation en émulsion nécessite, en général, l'utilisation d'un ou plusieurs 10 solvants organiques compatibles avec l'eau. Les solvants organiques utilisables sont des composés polaires, tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, l'éthyl glycol, le méthoxypropanol, l'éthylène carbonate, le propylène carbonate, l'éther éthylique de l'éthylène glycol, l'éther 15 méthylique du propylène glycol (1-méthoxy-2-propanol), la N-méthylpyrrolidone, l'acétone, la méthyl éthyl cétone, l'acide acétique et l'acide propionique, le tétrahydrofuranne, le diacétone alcool, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, la  $\gamma$ -butyro- 20 lactone. Les quantités à mettre en oeuvre dans le mélange eau/solvant(s) peuvent varier entre 40 et 95 % en poids pour l'eau, et de 5 à 60 % en poids pour le mélange de solvants. Les co-solvants préférés sont l'acétone et le 1-méthoxy-2-propanol. Dans le cas de l'acétone, la polymérisation est 25 suivie d'une distillation pour éliminer l'acétone de manière que le latex final obtenu ne présente pas de point éclair entre 0 et 100°C.

L'émulsion (B) est une émulsion cationique. La cationicité peut par exemple être apportée par la présence 30 d'un monomère cationique dans (B). Les agents tensio-actifs utilisables pour la copolymérisation des monomères en émulsion aqueuse ont notamment un caractère cationique ou non ionique. A titre d'exemples de tensio-actifs cationiques, on peut citer des composés comme l'acétate de 35 dodécyltriméthylammonium, le chlorure d'octadécylméthylbis-(polyoxyéthyl)ammonium, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium, le chlorure de triméthyloléylammonium, le chlorure de triméthyl-octadécylammonium, le chlorure de benzyldodécyl-

diméthylammonium et le chlorhydrate de N-[2-(diéthylamino)-éthyl]-oléamide. À titre d'exemples d'agents tensio-actifs non ioniques, on peut citer les produits obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène avec des composés comme  
5 l'hexylphénol, l'isooctylphénol, le nonylphénol, l'hexadécanol, l'acide oléique, les C<sub>12-15</sub> alcanethiols et les C<sub>12-18</sub> alkylamines.

Le taux de matières sèches des dispersions de copolymères selon l'invention peut varier dans de très  
10 larges limites. Il est cependant avantageux d'utiliser des latex dont le taux de matières sèches est compris entre 15 et 45% en poids, de préférence entre 15 et 30 % en poids.

Des exemples de telles émulsions fluorées sont commercialisées par la Société "ELF ATOCHEM" sous les  
15 dénominations de Foraperle 501, Foraperle 503 et Foraperle 505.

Conformément à un mode de réalisation particulier de la composition selon l'invention, le rapport en matière sèche des deux composants (A) et (B) est compris entre 0,5  
20 et 2.

Par ailleurs, la teneur en matière sèche du composant (A) de la composition peut être comprise entre 10 et 50% en poids, et celle du composant (B), entre 10 et 50% en poids. La quantité de base utilisée pour neutraliser le  
25 polymère de la solution aqueuse (A) est ajustée pour avoir un pH de ladite solution compris entre 3 et 11. Le mélange final (non dilué) des deux composants (A) et (B) présente lui-aussi généralement un pH de 3 à 11, et, conformément à  
30 une caractéristique surprenante de la présente invention, ce mélange est stable quel que soit le pH de départ de la solution aqueuse (A), et il n'évolue pas au cours du temps, conservant ses performances applicatives.

La présente invention porte également sur un procédé de traitement des moquettes, en particulier des  
35 moquettes à base de polyamide, afin de leur conférer une résistance aux taches et aux salissures ainsi qu'aux solvants polaires et aux huiles, caractérisé par le fait que l'on applique sur la moquette en une seule étape une

composition telle que définie ci-dessus, le cas échéant après dilution à l'eau, à une température comprise entre 20 et 70°C et à un pH compris entre 3 et 11, de préférence entre 3 et 6, le pH étant ajusté par ajout d'un acide ou  
5 d'une base.

Une température la plus élevée possible et un pH le plus faible possible sont préférables sur les substrats difficiles à traiter (grande densité de fibre au m<sup>2</sup>, fibre peu ou non teintée, moquette à base de Nylon 6). Les  
10 concentrations de mise en oeuvre sont de l'ordre de 0,1 à 2% en poids de matière sèche par rapport à la masse de fibres sèches pour chacun des composants (A) et (B), de préférence entre 0,25% et 0,75% en poids. Il est également préférable de garder un rapport matière sèche de polymère / matière  
15 sèche d'émulsion fluorée de 0,5 à 2.

La composition peut être appliquée directement sur la moquette après dilution du mélange et mise au pH désiré par ajout d'un acide ou d'une base. Dans un aspect préféré de l'invention, le mélange est réalisé à pH neutre ou  
20 basique et acidifié à l'aide d'un acide faible ou fort. Comme indiqué, ce mélange peut aussi être conservé car il n'évolue pas au cours du temps.

L'application se fait par immersion, foulardage, injection ou application mousse, dans un procédé continu ou  
25 non, par exemple à l'aide d'un équipement Flexnip® ou Fluidyer®.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces Exemples, les pourcentages sont en poids, sauf indication  
30 contraire. La comparaison des résultats montre les très bonnes performances du mélange en termes de résistance aux salissures et aux taches ainsi qu'à l'huile et aux solvants polaires.

I. Formulation des bains de traitement :

Mode opératoire général

Pour formuler les bains de traitement, on a  
5 utilisé les composants (A) et/ou (B) ci-après :

Composant (A) : Solution aqueuse de sel de sodium d'un  
copolymère styrène/anhydride maléique (SMA)  
présentant une masse moléculaire moyenne en  
10 nombre de 1000, commercialisée par la  
Société "ELF ATOCHEM" sous la dénomination  
"SMA 1000 HNa" ; cette solution a un extrait  
sec de 40% et contient :

- 30% en poids de copolymère SMA ;  
- 10% en poids de soude ; et  
15 - 60% en poids d'eau de ville,  
ce qui correspond à une neutralisation  
complète de l'acide maléique par la soude ;  
le pH de cette solution commerciale est  
compris entre 8 et 11.

20 Composant (B) : Emulsion cationique fluorée, commercialisée  
par la Société "ELF ATOCHEM" sous la  
dénomination "Foraperle 503" ; cette  
solution a un pH de 6 et un extrait sec de  
20% et sa mobilité mesurée par  
25 électrophorèse est positive +  $4.10^6$  cm/Vs à  
une concentration de 0,5% en solution  
aqueuse.

Les différents mélanges utilisés dans les Exemples  
sont réalisés avec les quantités de (A) et (B) indiquées,  
30 puis ils sont dilués à l'eau et mis au pH indiqué, puis  
appliqués comme indiqué.

Des formulations sont préparées avec (A) seul ou  
(B) seul pour servir de référence.

## II. Traitement des moquettes

### IIa- Par immersion de celles-ci dans les bains de traitement :

- Mode opératoire général

5 On a utilisé une moquette bouclée rasée sans dossier venant d'Imperial Tufting Company (Belgique), réalisée à partir de Nylon 6, 500 g/m<sup>2</sup>, teinte beige clair.

Des morceaux de moquette de 40 grammes environ sont immergés pendant 3 minutes dans 250 grammes de solution de traitement à 50°C, puis foulardés (exprimés) à une 10 pression de 7000 Pa/cm de façon à obtenir un emport de 100% environ. On a fait varier la quantité de traitement, laquelle est calculée théoriquement à l'aide de l'emport, en changeant la concentration du bain. La moquette est ensuite 15 séchée à 160°C pendant 7 minutes.

On a ensuite évalué la résistance aux taches acides à l'aide du test standard AATCC 175, lequel consiste à appliquer sur la moquette une solution diluée d'un colorant rouge (FD & C Red 40) à un pH de 2,8 et à la 20 laisser sécher 24 heures, la cotation se faisant de 1 à 10 suivant l'échelle AATCC Red 40 Stain Scale.

- Exemples 1 à 4 (Référence) et 5 à 7 (Invention)

On a utilisé les formulations indiquées dans le Tableau 1 ci-après, (A) et/ou (B) étant ajoutés dans le bain 25 juste avant l'application, et le bain étant mis au pH désiré avec de l'acide sulfamique à 10%. Les mélanges des Exemples 5 à 7 contiennent un rapport (A)/(B) de 1/1 en sec/sec.

On a ensuite traité la moquette comme indiqué ci-dessus à raison de 0,3% de matière sèche de chaque composant 30 A et B / fibre sèche.

Les résultats en termes de performances au test AATCC 175 sont rapportés dans le Tableau 1 ci-après.

TABLEAU 1

Traitement de la moquette par immersion dans le bain de traitement à raison de 0,3% de matière sèche/fibre sèche

Exemple	1 (Référence)	2 (Référence)	3 (Référence)	4 (Référence)	5 (Invention)	6 (Invention)	7 (Invention)
Formulation du bain avant dilution (parties en poids)							
(A) Solution aqueuse de sel de sodium de copolymère SMA	-	100	100	100	40	40	40
(B) Emulsion cationique fluorée	100	-	-	-	60	60	60
pH du bain après dilution	6	10,4	5,5	3,1	10,3	5,5	3,1
Résultats	1	2	3	4,5	2	3	7
. Note AATCC 175							

5

10

15

La comparaison des résultats montre la synergie de l'application simultanée des deux produits concernant l'effet antitache, ainsi que les conditions optimales en termes de pH.

5 . Exemples 8 à 11 (Invention)

On a utilisé les mélanges (A) et (B) dans les quantités indiquées dans le Tableau 2, (A) et (B) étant ajoutés dans le bain juste avant l'application, et le bain étant mis au pH désiré avec de l'acide sulfamique à 10%.

10 On a ensuite traité la moquette comme indiqué ci-dessus à raison de 0,6% de matière sèche de chaque composant A et B / fibre sèche.

Les résultats en termes de performances au test AATCC 175 sont rapportés dans le Tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2 (à compléter)

Traitement de la moquette par immersion dans le bain de traitement  
à raison de 0,6% de matière sèche/fibre sèche

Exemple	8 (Invention)	9 (Invention)	10 (Invention)	11 (Invention)
5 Formulation du bain avant dilution (parties en poids)				
(A) Solution aqueuse de sel de sodium de copolymère SMA	40		40	
(B) Emulsion cationique fluorée	60		60	
10 Rapport (A) / (B) en sec/sec	1/1	2/1	1/1	2/1
Extrait sec (%) du bain avant dilution	28		28	
pH du bain après dilution	5,5	5,5	3,1	3,1
Résultats	7,5	7	10	7,5
15 . Note AATCC 175				

La comparaison des résultats montre les très bonnes performances de résistance aux taches acides de l'application simultanée de (A) et (B) ainsi que l'influence du rapport des deux composants du mélange.

5 Par ailleurs, la formulation de l'Exemple 8 ou 10 à 28% d'extrait sec a été soumise à un test de stabilité. Différentes fractions de celles-ci ont été stockées à 50°C pendant des laps de temps déterminés respectifs, à savoir 1 jour, 1 mois et 3 mois. Chacune d'elles, une fois écoulé  
10 le laps de temps prévu, a été diluée à l'eau et ajustée à un pH de 3,1 (comme à l'Exemple 10) avec de l'acide sulfamique à 10% en vue d'effectuer le traitement de la moquette à raison de 0,6% de matière sèche de chacun des deux composants/fibre sèche.

15 Aucun changement d'aspect visuel, ni aucun changement de viscosité du produit n'est noté après trois mois de stockage ; la note au test AATCC 175 était de 10, quel que soit le temps de stockage (1 jour, 1 mois ou 3 mois)

20 IIb- Par pulvérisation à l'aide de bains dilués

• Mode opératoire général

On a utilisé une moquette tuftée coupée avec dossier venant de St Maclou (France), réalisée à partir de fibre de Nylon 66, de poids 430 g/m<sup>2</sup>, de teinte beige rosée.

25 On a pulvérisé le bain dilué de façon uniforme sur la moquette. On a ensuite séché la moquette pendant 5 minutes. La quantité de traitement a été mesurée par pesée avant séchage.

30 On a ensuite évalué la résistance aux taches acides à l'aide du test standard AATCC 175 tel qu'indiqué en IIa, ainsi que :

- la résistance du support aux solvants polaires à l'aide du test Eau/IPA décrit ci-après ;

- l'oléophobie du support à l'aide du test AATCC 118 modifié, décrit ci-après ; et
- la résistance à la salissure à l'aide du test AATCC 122 ou test "Walking on", décrit ci-après.

5 • Test Eau/IPa

Dans ce test, un échantillon de moquette est soumis à la pénétration de liquides de test. La mesure s'effectue à température et hygrométrie de la pièce où se trouve le support à tester. Ce dernier est stocké durant un  
 10 temps variable (minimum une nuit) dans ladite pièce aux conditions ambiantes existantes. On note le résultat du test après le dépôt de trois gouttes au minimum. Les liquides de test indiqués dans le Tableau 3 ci-après sont des mélange pondéraux d'eau déminéralisée et d'alcool  
 15 isopropylique ou propanol-2 (IPA), de pureté minimale 99%.

Tableau 3

Références des liquides tests	Composition pondérale	
	Eau déminéralisée	Alcool isopropylique
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90
10	0	100

Un liquide passe le test si les trois gouttes ne pénètrent pas après 10 secondes dans le support. La note reportée correspond à la référence la plus élevée du liquide qui passe le test.

5 • Test AATCC 118 modifié

La mesure se fait grâce à la dépose sur le support de différents liquides de test décrits dans la norme, sauf pour le liquide N°1 remplacé par l'huile de vaseline et le liquide N°2 remplacé par le mélange huile de vaseline-  
10 hexadécane (65/35 en poids).

• Test dit "Walking on"

Dans ce test standard, les échantillons de moquettes soumis à ce test sont collés sur une plaque de  
15 contreplaqué de faible épaisseur qui est placée dans un couloir subissant le passage fréquent de personnes. La plaque est tournée régulièrement afin d'éliminer l'effet de position de chaque échantillon. Les échantillons subissent en moyenne un total de 10 000 passages.  
20 Contrairement au test AATCC, l'évaluation n'est pas visuelle mais réalisée à l'aide d'un spectrocromimètre Minolta CM-500 I. La salissure relative par rapport à la moquette de départ est évaluée par la mesure de l'écart total de couleur  $\Delta E$ . La valeur reportée consiste en la moyenne de  
25 7 mesures effectuées sur le support.

• Exemples 12 (Référence) et 13 et 14 (Invention)

On a utilisé les formulations indiquées dans le Tableau 4 ci-après, (B) et (A)+(B) étant ajoutés dans le  
30 bain juste avant l'application, et le bain étant mis au pH désiré avec de l'acide acétique glacial. Les mélanges des Exemples 13 et 14 contiennent un rapport (A)/(B) de 1/1/ en sec/sec.

On a ensuite traité la moquette comme indiqué ci-dessus à l'aide des bains dilués à une concentration de 1%, à raison de 0,6% de matière sèche/fibre sèche.

Les résultats en termes de performances aux  
5 différents tests indiqués sont rapportés dans le Tableau 4  
ci-après.

Tableau 4

Application du bain de traitement par pulvérisation sur la moquette  
à raison de 0,6% de matière sèche sur fibre sèche

Exemple	12 (Référence)	13 (Invention)	14 (Invention)
Formulation du bain avant dilution (parties en poids)			
(A) Solution aqueuse de sel de sodium de copolymère SMA	100	40	40
(B) Emulsion cationique fluorée		60	60
pH du bain après dilution	6	10,4	6
Résultats			
. Note AATCC 175	2	5	6
. Note Test Eau/IPA	5	5	5
. Note AATCC 118 modifié	4	5	5
. Note Test "Walking on" ΔE :	10,5	8	7,5

5

10

15

## REVENDICATIONS

1 - Composition pour le traitement des moquettes, en particulier des moquettes à base de polyamide, afin de leur conférer une résistance aux taches et aux salissures, ainsi qu'aux solvants polaires et aux huiles, caractérisée par le fait qu'elle consiste en ou qu'elle comprend :

(A) une solution aqueuse comprenant au moins un polymère contenant des groupements d'acide carboxylique sous forme acide ou salifiée ; et

10 (B) une émulsion cationique de copolymère fluoré.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'un polymère de la solution aqueuse (A) est un polymère obtenu par neutralisation partielle ou complète par une base des groupements acides d'un copolymère ou terpolymère constitué d'acide maléique et de respectivement un ou deux monomères hydrophobes choisis parmi les alpha-oléfines, les monomères aromatiques éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques et les éthers alkyliques.

3 - Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le polymère de la solution aqueuse (A) est un copolymère ou un terpolymère de styrène et d'acide maléique obtenu par hydrolyse d'un copolymère ou terpolymère de styrène et d'anhydride maléique le cas échéant partiellement estérifié.

4 - Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le copolymère de styrène et d'anhydride maléique est choisi parmi ceux ayant un indice d'acide de 500 à 200 mg KOH/g.

5 - Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'un polymère de la solution aqueuse (A) est un homo- ou copolymère obtenu par neutralisation partielle ou complète par une base d'un homo- ou copolymère d'acide acrylique ou méthacrylique.

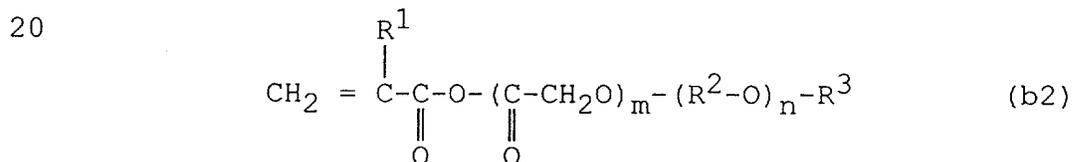
6 - Composition selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisée par le fait que la base ayant été utilisée pour neutraliser le polymère de la solution aqueuse (A) est un hydroxyde de métal alcalin, l'ammoniaque ou une amine.

5 7 - Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que la masse moléculaire moyenne en nombre d'un polymère de la solution aqueuse (A) est de 500 à 100 000, de préférence de 2 000 à 5 000.

10 8 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que l'émulsion fluorée (B) est obtenue par copolymérisation des monomères suivants, pour un total de 100 % en poids :

(B1) 30 à 80% en poids d'au moins un monomère possédant une liaison éthylénique polymérisable et comportant un groupement perfluoralkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ;

(B2) 5 à 70% en poids d'au moins un monomère acrylique ou méthacrylique à chaîne latérale alkyle ou alcoxyalkyle, de formule (b2) :



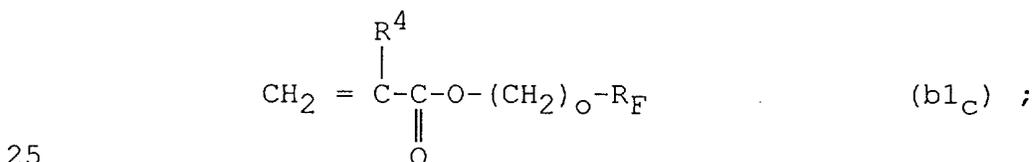
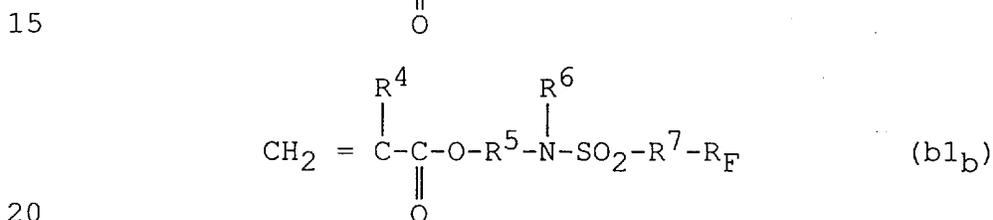
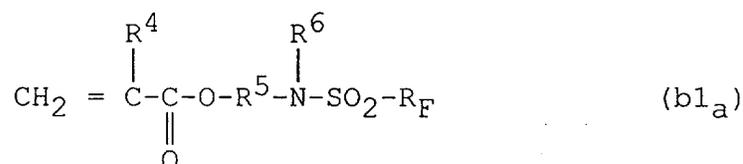
25 dans laquelle :

- R<sup>1</sup> représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
  - R<sup>2</sup> représente un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, linéaire ou ramifié, les R<sup>2</sup>, s'ils sont plusieurs, pouvant être identiques ou différents les uns des autres ;
  - R<sup>3</sup> représente un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, en C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> ;
  - m vaut 0 ou est un nombre entier compris entre 1 et 10 ; et
  - p vaut 0 ou 1 ;
- 35

(B3) 0 à 10% en poids d'au moins un monomère réactif ;  
et

(B4) 0 à 30% en poids d'au moins un monomère de  
5 structure différente de celles des monomères (B1)  
à (B3).

9 - Composition selon la revendication 8,  
caractérisée par le fait que le ou les monomères (B1) sont  
choisis parmi ceux des formules suivantes (b1<sub>a</sub>), (b1<sub>b</sub>) et  
10 (b1<sub>c</sub>) :



dans lesquelles :

- R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R<sup>5</sup> représente un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ;
- 30 - R<sup>6</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ;
- R<sub>F</sub> représente une chaîne alkyle perfluorée droite ou ramifiée, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> ; et
- o est un nombre entier compris entre 1 et 11.

35 10 - Composition selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée par le fait que, dans la formule (b2) :

- R<sup>2</sup> représente -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- ;

- m est égal à 0 ou 1 ; et
- n est égal à 0.

11 - Composition selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée par le fait que le ou les monomères (B2) sont choisis parmi le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, les acrylates et méthacrylates de stéaryle et de béhényle, l'acrylate et le méthacrylate d'éthoxyéthyle.

12 - Composition selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisée par le fait que le ou les monomères (B3) sont choisis parmi les monomères qui comportent un groupement hydroxyle ou un groupement époxy ou un groupement tri- ou dialcoxysilane ou un groupement isocyanate éventuellement bloqué.

13 - Composition selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisée par le fait que les monomères (B4) sont choisis parmi les halogénures de vinyle ou de vinylidène tels que le chlorure de vinyle ou de vinylidène, le fluorure de vinyle ou de vinylidène ; les esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le méthacrylate de trifluoro-2,2,2-éthyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, l'acrylonitrile, le (méth)acrylate de dicyclopentanyloxyéthyle, le styrène et ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, le fluoroprène, l'isoprène et les monomères polaires tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, la vinylpyrrolidone, les acrylates et méthacrylates d'aminoalcools éventuellement salifiés ou quaternisés.

14 - Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que l'émulsion fluorée (B) est une émulsion qui a été stabilisée par des agents tensio-actifs cationiques ou non-ioniques.

15 - Composition selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que le rapport en matière sèche des deux composants (A) et (B) est compris entre 0,5 et 2.

16 - Composition selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que la teneur en matière sèche du composant (A) est comprise entre 10 et 50% en

poids, et la teneur en matière sèche du composant (B) est comprise entre 10 et 50% en poids.

17 - Composition selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait que la quantité de base  
5 utilisée pour neutraliser le polymère de la solution aqueuse (A) a été ajustée pour avoir un pH de ladite solution compris entre 3 et 11.

18 - Composition selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH  
10 compris entre 3 et 11.

19 - Procédé de traitement des moquettes, en particulier des moquettes à base de polyamide, afin de leur conférer une résistance aux taches et aux salissures ainsi qu'aux solvants polaires et aux huiles, caractérisé par le  
15 fait que l'on applique sur la moquette en une seule étape une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 18, le cas échéant après dilution à l'eau, à une température comprise entre 20 et 70°C et à un pH compris entre 3 et 11, le pH étant ajusté par ajout d'un acide ou  
20 d'une base.

20 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'on applique la composition à un pH compris entre 3 et 6.

21 - Procédé selon l'une des revendications 19 et  
25 20, caractérisé par le fait que l'on applique la composition de traitement à une concentration de 0,1 à 2% en poids de matière sèche par rapport à la masse de fibres sèches pour chacun des composants (A) et (B).

22 - Procédé selon la revendication 21,  
30 caractérisé par le fait que l'on applique la composition de traitement à une concentration de 0,25 à 0,75% en poids de matière sèche par rapport à la masse de fibres sèches pour chacun des composants (A) et (B).

23 - Procédé selon l'une des revendications 19 à  
35 22, caractérisé par le fait qu'on effectue l'application par immersion, foulardage, injection ou application mousse, dans un procédé continu ou non.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
X	US 5 948 480 A (MURPHY PETER MICHAEL) 7 septembre 1999 (1999-09-07) * colonne 5, ligne 49 - ligne 57 *	1,19,23	D06M15/21 D06M101/34	
Y	* colonne 6, ligne 20 - ligne 28 *	2-4, 6-13,17, 18,20		
Y	EP 0 329 899 A (DU PONT) 30 août 1989 (1989-08-30) * le document en entier *	2-4,6,7, 17,18,20		
Y	EP 0 572 269 A (HOECHST GOSEI KK) 1 décembre 1993 (1993-12-01) * page 3, ligne 32 - page 4, ligne 38 *	8,10-13		
Y	FR 2 727 417 A (ATOCHEM ELF SA) 31 mai 1996 (1996-05-31) * le document en entier *	8-13		
A	EP 0 090 788 A (MONSANTO CO) 5 octobre 1983 (1983-10-05) * page 3, dernier alinéa - page 4 *	1,19		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	US 5 753 569 A (MICHELS GISBERT ET AL) 19 mai 1998 (1998-05-19) * le document en entier *	1,19		D06M C08F C08L C09D
A	WO 93 01348 A (MINNESOTA MINING & MFG) 21 janvier 1993 (1993-01-21) * revendications *	1,19		
A	US 3 598 515 A (MOORE DONALD R ET AL) 10 août 1971 (1971-08-10) * le document en entier *	1,19		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
30 octobre 2000		Blas, V		
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS				
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		