



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 39650 A1** (51) Cl. internationale : **D06M 14/10; D04H 1/00**
- (43) Date de publication : **31.07.2018**

(21) N° Dépôt : **39650**

(22) Date de Dépôt : **30.12.2016**

(71) Demandeur(s) :

- **ECOLE SUPERIEURE DES INDUSTRIES DU TEXTILE ET DE L'HABILLEMENT (ESITH), KM 8 ROUTE D'EL JADIDA BP 7731 OULFA CASABLANCA (MA)**
- **UNIVERSITE HASSAN II, UNIVERSITE HASSAN II CASABLANCA- PRESIDENCE, 19 RUE TARIK BNOU ZIAD CASABLANCA (MA)**

(72) Inventeur(s) : **GMOUH SAID ; ESSAMMAR ADNANE ; KOUHALI MERIAM**

(74) Mandataire : **HANANE NAHID**

(54) Titre : **MATERIAU DE REFERENCE POUR DES MATRICES TEXTILES RENFERMANT DES MATIERES TOXIQUES ET SON PROCEDE D'ELABORATION**

(57) Abrégé : La présente invention concerne un matériau de référence pour la quantification de la teneur en certains métaux lourds au niveau des articles de textile. Selon l'invention le matériau de référence est composé d'un tissu en coton comme matériau de base sur lequel nous avons appliqué par enduction une couche d'une pâte choisie parmi ceux largement utilisées pour la sérigraphie du textile qui sont des pâtes qui servent à appliquer un motif sur le tissu. La dite pâte est dopée par l'ajout de métaux lourds (As, Cd, Cr, Pb et Sb). Le test se fait selon le mode opératoire suédois décrit dans la norme NF EN 16711-2.

**Matériau de référence pour des matrices textiles renfermant des métaux lourds toxiques
et son procédé d'élaboration**

5 **Abrégé :**

La présente invention concerne un matériau de référence pour la quantification de la teneur en certains métaux lourds au niveau des articles de textile. Selon l'invention le matériau de référence est composé d'un tissu en coton comme matériau de base sur lequel nous avons appliqué par enduction une couche d'une pâte choisie parmi ceux largement
10 utilisées pour la sérigraphie du textile qui sont des pâtes qui servent à appliquer un motif sur le tissu. La dite pâte est dopée par l'ajout de métaux lourds (As, Cd, Cr, Pb et Sb). Le test se fait selon le mode opératoire suédois décrit dans la norme NF EN 16711-2.

**Matériau de référence pour des matrices textiles renfermant des métaux lourds toxiques
et son procédé d'élaboration**

5 Domaine de l'invention :

La présente invention concerne le domaine des matériaux de référence dans le domaine du textile. En particulier elle se rapporte à un matériau de référence pour la quantification de la teneur en certains métaux lourds au niveau des articles de textile.

Etat de l'art :

10 Un matériau de référence (MR) est un matériau suffisamment homogène et stable en ce qui concerne ses propriétés spécifiées, qui a été préparé pour être utilisé pour un mesurage (exemple : étalonnage d'un appareil de mesure, évaluation d'une méthode de mesure, attribution de valeurs à d'autres matériaux)

15 Les laboratoires d'analyse textile sont soumis à des exigences pour assurer la fiabilité des résultats qu'ils fournissent aux clients.

Les outils les plus performants qui permettent de démontrer la fiabilité des résultats sont l'utilisation des matériaux de référence (MR) et la participation aux essais inter-laboratoires.

20 Toutefois, les MR textile et l'offre de campagnes d'essais inter-laboratoires ne sont pas souvent disponibles. De même, quand elles existent, le nombre des paramètres proposés par les organisateurs est limité et ne permet pas de couvrir l'ensemble des essais exigés par la réglementation en vigueur.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés au développement des MR pour les métaux toxiques qui représente un essai important pour s'assurer de la conformité des articles textile avant leur mise en vente sur le marché.

25

Description de l'invention :

Un des objectifs de l'invention est de combler ce vide en matière de disponibilité de MR pour l'analyse de la présence de métaux toxiques au niveau des articles textiles. Un autre objectif concerne la validation de tels matériaux.

5 La suite de la description sera basée sur les dessins annexés à la présente description donnés à titre d'exemple non limitatif, où :

La figure 1 représente le protocole d'application de la pâte sur le tissu

La figure 2 représente le tissu (prototype) devisé en plusieurs lots (différentes lignes de trame et différentes lignes de chaîne) pour le test d'homogénéisation.

10 **La figure 3** est un détail des opérations d'application de la pâte (enduction) sur tissu par la machine d'enduction marque « Mathis » d'enduction et de finissage équipée d'un four ventilé programmé à une température de 120 °C.

Premièrement, nous avons procédé par une étude de faisabilité de notre approche. Le but de cette partie est le développement d'un MR à petite échelle et la détermination de
15 l'ensemble des paramètres qui influencent son homogénéité et sa stabilité.

Pour ce faire, nous avons procédé comme suit :

- L'étude de l'effet de la nature de la pâte, du mode de dopage et le protocole d'homogénéisation.
- La caractérisation de la matière textile utilisée.
- 20 • L'optimisation des différents paramètres qui influencent le MR (épaisseur du film, température du séchage etc.)

Choix de la pâte :

Dans un premier temps, nous avons choisi une pâte à base de polyuréthane, puis nous l'avons dopée par une solution aqueuse de métaux lourds (ML).

25 L'ajout d'une solution aqueuse acide a provoqué une coagulation de la pâte et une hétérogénéité du milieu. Ce phénomène ne permet donc pas une distribution homogène des ML.

Afin de palier à ce problème, nous avons ajouté différents volumes d'un co-solvant organique (éthanol) pour une meilleure homogénéité. Malheureusement les différentes tentatives ont échoué. Nous avons donc opté pour écarter les pâtes à base de polyuréthane et les substituer avec des pâtes compatibles avec l'eau acide.

5 Le choix a été basé sur des pâtes utilisées pour la sérigraphie du textile qui sont des pâtes qui servent à appliquer un motif sur le tissu. A titre d'exemple la pâte à base acrylique, appropriée pour l'impression 3D sur divers tissus en coton dont les principaux composants sont une résine acrylique, de l'oxyde de titane TiO₂ et d'autres auxiliaires.

Après l'ajout des solutions aqueuses contenant les différents ML, nous avons constaté une solubilisation totale et nous avons obtenu un mélange parfaitement homogène.

10 L'ensemble des études ont donc été réalisées en utilisant cette pâte dopée à différentes concentrations aux moyens de solutions standards de ML raccordée au système international.

Préparation de la pâte :

15 La préparation de la pâte se fait selon le procédé ci-dessous.

- 50 g de pâte dopée par l'ajout de métaux lourds pour obtenir une teneur de 10 mg/kg de chaque élément (As, Cd, Cr, Pb et Sb) dans 50g de pâte

- Mélange par un agitateur mécanique à une vitesse de 700tr/min pendant 10 min

Etude de l'homogénéité de la pâte :

20 Cette étude a été réalisée sur trois pâtes dopées avec différentes concentrations en ML. Le tableau ci-dessous illustre les différentes concentrations utilisées :

Pâte N°	1	2	3
Teneur en dopage	Pâte non dopée	10 mg/kg de (As, Cd, Cr, Pb et Sb)	20mg /kg de (As, Cd, Cr, Pb et Sb)

Tableau N°1:Préparation de la pâte

25 Nous avons d'abord procédé à l'analyse des différentes pâtes selon le mode opératoire décrit dans le projet de norme NF EN 16711-2 qui est une norme européenne qui

spécifie un mode opératoire de dosage de l'antimoine (Sb), de l'arsenic (As), du cadmium (Cd), du chrome (Cr), du cobalt (Co), du cuivre (Cu), du plomb (Pb), du mercure (Hg), du nickel (Ni) dans les textiles naturels et synthétiques, y compris les tissus enduits et les composants de vêtements (par exemple, boutons, fermetures à glissière, etc.) après extraction au moyen d'une solution de sueur artificielle acide.

L'étude de l'homogénéité de la dispersion des métaux lourds au niveau de chaque pâte a été réalisée en effectuant des prises d'essai représentatives et en tenant compte des règles d'échantillonnages.

Afin de détecter la présence de résultats aberrants, nous avons procédé à l'application du test statistique de COCHRAN, qui consiste à l'analyse des résultats en termes de comparaison intra-échantillons.

Le test statistique COCHRAN est valide si :

- La statistique du test est inférieure ou égale à sa valeur critique à 5 %, l'individu testé est accepté comme étant correct.
- La statistique du test est supérieure à sa valeur critique à 5 % et inférieure ou égale à sa valeur critique à 1 %, l'individu testé est appelé « valeur isolée » et est signalé par un simple astérisque.
- La statistique du test est supérieure à sa valeur critique à 1 %, l'individu est appelé « valeur statistique aberrante » et est signalé par un double astérisque.

Les résultats : Les essais ont été analysés selon le test COCHRAN et regroupés dans les tableaux suivants :

Elément	Moyenne	Ecart-type	Variance	Somme des variances	Test de Cochran	Jugement	
As	0,360	0,047	0,002	NC	0,122	Acceptée	
	0,370	0,122	0,015		0,844	Acceptée	
	0,370	0,027	0,001		0,034	Acceptée	
Cd	<LQ	NC	NC		NC	NC	NC
	<LQ	NC	NC				
	<LQ	NC	NC				
Cr	ND	NC	NC				

	ND	NC	NC			
	ND	NC	NC			
Pb	ND	NC	NC			
	ND	NC	NC			
	ND	NC	NC			
Sb	ND	NC	NC			
	ND	NC	NC			
	ND	NC	NC			

Tableau 2 Pâte 1 non dopée

Élément	Moyenne	Ecart type	Variance	Somme des variances	Test de Cochran	Jugement
As	4,685	0,042	0,002	0,005	0,342	Acceptée
	4,813	0,053	0,003		0,545	Acceptée
	5,146	0,024	0,001		0,112	Acceptée
Cd	4,427	0,024	0,001	0,002	0,330	Acceptée
	4,624	0,013	0,000		0,100	Acceptée
	4,705	0,031	0,001		0,560	Acceptée
Cr	1,706	0,030	0,001	0,001	0,850	Acceptée
	1,787	0,006	0,000		0,034	Acceptée
	1,957	0,011	0,000		0,115	Acceptée
Pb	1,985	0,027	0,001	0,004	0,207	Acceptée
	2,057	0,024	0,001		0,164	Acceptée
	1,981	0,047	0,002		0,629	Acceptée
Sb	1,742	0,060	0,004	0,010	0,344	Acceptée
	1,713	0,056	0,003		0,300	Acceptée
	1,883	0,061	0,004		0,356	Acceptée

Tableau 3: Résultats pâte dopée 2

Élément	Moyenne	Ecart type	Variance	Somme des variances	Test de Cochran	Jugement
As	13,510	0,100	0,010	0,056	0,180	Acceptée
	13,950	0,170	0,029		0,518	Acceptée
	13,360	0,130	0,017		0,303	Acceptée
Cd	8,736	0,006	0,000	0,002	0,016	Acceptée
	8,925	0,017	0,000		0,133	Acceptée
	8,866	0,043	0,002		0,851	Acceptée
Cr	4,509	0,016	0,000	0,009	0,030	Acceptée
	4,824	0,041	0,002		0,194	Acceptée
	4,670	0,082	0,007		0,776	Acceptée
Pb	3,789	0,034	0,001	0,002	0,578	Acceptée
	3,748	0,019	0,000		0,180	Acceptée
	3,811	0,022	0,000		0,242	Acceptée
Sb	7,058	0,063	0,004	0,008	0,474	Acceptée
	7,269	0,037	0,001		0,164	Acceptée
	6,736	0,055	0,003		0,362	Acceptée

Tableau 4: Résultats pâte dopée 3

ND : non détecté

NC : non calculé

LQ : limite de quantification

5 **Conclusion :**

L'analyse des résultats relatifs à la pâte non dopée (Tableau 2) révèle la présence d'arsenic dans la pâte commerciale (la pâte non dopée) avec une teneur d'environ 0.37 mg/Kg.

Les résultats de chaque élément ont été jugés acceptables selon le test du Cochran ; donc la dispersion pour les trois pâtes est homogène.

Pâte N°	As	Cd	Cr	Pb	Sb
2	4,88± 0,05	4,58±0,03	1,82±0,01	2,01±0,05	1,78±0 ,06

3	13,61±0,17	8,84±0,04	4,67±0,08	3,78±0,00	7,02±0,06
---	------------	-----------	-----------	-----------	-----------

Tableau5: Concentration pâte 2et3

Elaboration des matériaux de référence

a) Choix des matrices

5 Pour la préparation des MRs, nous avons travaillé sur des matrices textiles à base de coton, en raison de ses excellentes propriétés, telles que sa douceur, son pouvoir hypoallergénique et sa perméabilité à l'air, mais aussi car il est largement utilisé pour la fabrication de produits textiles et plus particulièrement pour les vêtements de bébé. Par conséquent, il est souhaitable de développer des MR avec des matrices textiles à base du
10 coton pour la détection et la quantification des Métaux lourds.

- Caractéristique du tissu (matrice) :

- Matière : 100% Coton.
- Prétraitement : Débouilli et blanchi.
- Poids m² : 118,1g/m².
- 15 - Aucun des éléments n'a été détecté après analyse du tissu selon le procédé du projet norme PR16711-1.

b) Préparation de MR prototype:

Pour l'étude de faisabilité, nous avons réalisé l'étude sur des échantillons de petites tailles (prototype).

20 Des tissus de coton de dimension 10x30 (cm/cm) ont été couverts par raclage manuel utilisant une pâte préalablement préparée (paragraphe précédent : préparation de la pâte) selon le processus de la **figure 1**.

c) Enduction de la pâte :

25 L'étape essentielle de l'enduction de la pâte est le réglage de l'épaisseur. Cette opération est très importante car elle est considérée comme facteur majeur pour assurer l'homogénéité et pour l'ensemble des études. A cette fin, nous avons opté pour une épaisseur de 0,5 mm ; fixée au moyen d'une jauge.

d) Influence du temps de séchage

30 Pour évaluer l'impact du séchage à haute température sur les teneurs des métaux, nous avons réalisé l'étude de ce paramètre, en effectuant le séchage durant 3 et 120 minutes.

Pour réaliser cette étude, nous avons préparé deux tissus avec une pâte dopée à une concentration de 10 mg/Kg puis séchés à 3 et 120 minutes respectivement.

Trois prises d'essais ont été prélevées de chaque tissu, puis nous les avons analysées par ICP-AES après extraction à l'aide d'une solution sueur acide selon la norme PR EN16711 -2.

- 5 - Les résultats des moyennes obtenus sont regroupés dans le tableau 7 ci dessous :

Temps de séchage	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Sb (mg/kg)
3 min	4,29	5,828	0,86118	3,2384	2,981
120 min	3,53	5,79	1,071	2,89	2,52

Tableau N°6: Résultats temps de séchage

L'examen des tableaux montre que les teneurs obtenues sont de même ordre de grandeurs obtenues. Ce qui permet de conclure que le temps de séchage n'influence pas sur les teneurs en métaux.

- 10 e) Etude d'homogénéité.

Afin de réaliser l'étude de l'homogénéité sur la surface du tissu, nous avons divisé le tissu (prototype) en plusieurs lots (différentes lignes de trame et différentes lignes de chaîne), puis cinq zones ont été prélevées de chaque lot de façon aléatoire, dans le but d'obtenir des échantillons représentatifs comme illustrés sur la **figure 2**.

- 15 Les échantillons de 1 à 5 ont été analysés selon le projet de norme PR EN16711 -2. Puis nous avons effectué un test d'homogénéité des valeurs via le test de Cochran.

Elément	Moyenne	Ecart-type	Variance	Somme des variances	Test de Cochran	Jugement
As	3,720	0,006	0,0000	0,004	0,010	Acceptée
	4,400	0,045	0,0020		0,470	Acceptée
	4,290	0,021	0,0004		0,100	Acceptée
	4,420	0,034	0,0012		0,270	Acceptée
	4,620	0,026	0,0007		0,160	Acceptée
Cd	5,360	0,008	0,0001	0,001	0,050	Acceptée

	5,860	0,010	0,0001		0,080	Acceptée
	5,780	0,022	0,0005		0,410	Acceptée
	5,820	0,002	0,0000		0,000	Acceptée
	6,330	0,023	0,0005		0,450	Acceptée
Cr	0,710	0,011	0,0001	0,001	0,100	Acceptée
	0,900	0,003	0,0000		0,010	Acceptée
	0,870	0,014	0,0002		0,180	Acceptée
	0,850	0,001	0,0000		0,000	Acceptée
	0,990	0,020	0,0004		0,340	Acceptée
Pb	2,990	0,019	0,0004	0,004	0,310	Acceptée
	3,220	0,040	0,0016		1,350	Acceptée
	3,180	0,030	0,0009		0,760	Acceptée
	3,140	0,027	0,0007		0,620	Acceptée
	3,650	0,008	0,0001		0,050	Acceptée
Sb	2,690	0,028	0,0008	0,001	0,660	Acceptée
	2,980	0,005	0,0000		0,020	Acceptée
	3,000	0,014	0,0002		0,170	Acceptée
	3,040	0,018	0,0003		0,270	Acceptée
	3,200	0,008	0,0001		0,050	Acceptée

Tableau N°7: résultats de l'étude d'homogénéité 1

Conclusion :

Aucune valeur aberrante n'a été détectée. En effet, les résultats obtenus pour les différentes prises d'essais et pour les différents métaux (As, Cd, Cr, Pb et Sb) ont été jugés acceptables selon le test du Cochran.

Par contre, nous avons constaté que les teneurs en métaux sont différentes, alors que les teneurs des différents métaux au niveau de la pâte sont approximativement identiques (10mg/Kg). Ce résultat est probablement dû aux rendements de récupération des métaux qui ne sont pas identiques.

10 Suite à ce résultat, il nous a semblé pertinent de déterminer le taux de récupération (rendement) de chaque élément afin d'évaluer l'efficacité de la méthode d'extraction.

Détermination de taux de récupération (pâte)

Afin de déterminer le taux de récupération, nous avons procédé à la détermination de la teneur totale de chaque métal par la méthode de digestion selon le projet de norme PR EN16711-1.

✓ Mode opératoire :

La teneur totale en métal totale est déterminée après digestion à la micro-onde avec le solvant approprié puis déterminée quantitativement par ICP AES.

10 Les résultats obtenus pour chaque élément sont regroupés dans le tableau suivant :

Pâte	As	Cd	Cr	Pb	Sb
Pâte dopée (10ppm)	10	11,1	13,94	11,4	0,31

Tableau N°8: teneur en métaux lourds après digestion de la pâte

L'examen de ce tableau montre que dans le cas de l'As, Cr, Cd et Pb, les teneurs sont équivalentes à celles du dopage (10mg/Kg). En revanche dans le cas de Sb, la teneur mesurée est largement plus petite que celle de dopage (0.31 au lieu de 10mg/Kg). Ce qui est du probablement due à l'évaporation ou à la complexation du dit métal lors de l'étape de digestion

Parmi les causes probables du faible rendement de l'antimoine sont le procédé et/ou les produits chimiques utilisés pour la digestion. Pour cette raison, nous avons changé la méthode de digestion en passant à un autre procédé selon le projet de la norme PR16711-1.

a. Méthode :

Afin d'évaluer l'influence du protocole de digestion, nous avons appliqué la méthode de digestion décrite par le projet de la norme PR16711-1. Ce protocole consiste en une digestion par micro-onde selon la norme PR16711-1 en substituant l'acide nitrique par le mélange acide chlorhydrique/acide nitrique. Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus après digestion.

Élément	As	Cd	Cr	Pb	Sb
---------	----	----	----	----	----

Résultats	5,83	6,07	8,36	6,36	0,51
-----------	------	------	------	------	------

Tableau N°9: résultats de digestion (méthode)

Le constat est identique au premier cas.

b. **Matériau :**

- Nature de pâte

- 5 Dans le but de déterminer l'effet de la nature de la pâte sur la détermination de l'antimoine, nous avons réalisé le test en présence et en absence de la pâte

Élément	As	Cd	Cr	Pb	Sb
Résultats	8,32	10,61	12,2	11,18	0,52

Tableau N°10: résultats digestion (matière)

La teneur en Sb est de même ordre de grandeur que dans le premier cas et nous ne pouvons donc rien conclure quant à la cause de ce faible rendement.

- 10 ▪ Influence de la teneur de Sb Pâte :

Nous avons procédé au dopage de la pâte avec deux concentrations de Sb (30ppm, 10ppm), et et une solution en absence de pâte avec (0.5 et 0.58mg/Kg) :

- 1) Dopage de la pâte avec une concentration supérieure (30 ppm),
- 2) Elimination de la pâte et dopage par :

- 15 ○ 0,584 ppm de chaque élément (solution 1):
 ○ par 0,5 ppm de Sb (Solution 2).

Les résultats obtenus sont synthétisés dans le tableau suivant :

Paramètre	Résultats	Rendement par rapport à 10mg/kg
Pâte dopée par 10 mg/kg de Sb	0,59 ppm	2,95%
Pâte dopée par 30 mg/kg de Sb	0,35ppm	1,16%
Solution de digestion dopée par 0,584 mg/kg de chaque élément	0,527ppm	90,24%
Solution de digestion dopée par 0,5 mg/kg de Sb	0,5ppm	92%

Tableau N°11: Paramètre de dopage 1

Les résultats de ce tableau montrent qu'à la présence de la pâte le rendement est faible. Par contre en éliminant la pâte, le taux de récupération est voisin de 100%.

✓ Conclusion :

L'antimoine est donc complexé par le résidu après digestion

5 ✓ Calcul du taux de récupération

Le calcul de rendement se fait avec l'équation suivante :

$$TENEUR\ EXTRAITE / TENEUR\ TOTALE \times 100$$

Le tableau suivant regroupe les résultats de chaque métal :

10

Rendement en%	As	Cd	Cr	Pb	Sb
MR (prototype) : LEC	42,90	52,50	6,18	28,41	ND

Tableau N°12: Résultats rendement 1

D'après ce calcul, nous constatons que le rendement de récupération dépend de la nature de l'élément.

15 Le taux de récupération de As et Cd est moyen, et dans le cas de Pb faible, voir très faible dans le cas de Cr.

La même démarche a été suivie pour le calcul du rendement pour le MR (prototype).

Détermination de taux de récupération (prototype)

a. Traitement de MR par la méthode de digestion

20 Pour la détermination du taux de récupération sur les échantillons textile élaborés (Prototype) ; nous avons procédé de la même manière que pour la pâte seule.

Nous avons tout d'abord préparé un échantillon enduit par la pâte, puis nous l'avons analysé selon le mode opératoire décrit par la norme.

25 Quatre échantillons ont été prélevés de chaque tissu, puis nous avons déterminé les teneurs en métaux par ICP. Les résultats sont les suivants :

Élément	As	Cd	Cr	Pb	Sb
Pâte dopé	5,827	6,078	8,36575	6,3655	0,514

Tableau 13: Résultats digestion prototype 1

En comparant les rendements de chaque élément, on constate que :

- Les résultats des éléments de chaque métal sont très proches, sauf pour le cas du chrome.
- Les résultats de l'antimoine restent toujours faibles.
- La méthode de digestion n'est pas adéquate pour la quantification de la teneur de l'antimoine dans cette pâte.

b. Calcul de taux de récupération

Le calcul de rendement se fait avec l'équation suivante :

$$TENEUR\ EXTRAITE / TENEUR\ TOTALE \times 100$$

Le tableau suivant regroupe les résultats de chaque élément par comparaison avec les résultats de matériaux de référence cités par le projet de norme MR PR16711-1.

Rendement en %	As	Cd	Cr	Pb	Sb
MR (prototype) : LEC	73,62	95,89	10,29	50,87	ND *
MR PR16711-1	90	80	14	11	ND*

Tableau 14: tableau de comparaison MR

*ND : Non déterminé

Nous avons trouvé des rendements très proches des valeurs du matériau de référence cité dans la norme.

Pour le cas du plomb, le rendement de notre MR est le plus important (51 au lieu de 11) ; Par contre, nous n'avons pu définir le rendement de l'antimoine pour les raisons citées au préalable.

Conclusion :

Cette étude préliminaire nous a permis de préciser les étapes nécessaires pour le développement d'un MR à base d'une pâte dopée par des ML. Pour cela, nous avons déterminé le rendement de chaque élément en suivant deux méthodes d'analyse : l'extraction avec une sueur acide et la digestion totale avec micro onde.

- 5 Les résultats obtenus sont jugés satisfaisants et nous avons opté pour développer un MR à grande échelle (grand métrage).

Développement des matériaux de références

1. Calcul de concentration :

- 10 Pour le développement d'un MR à grande échelle, nous avons décidé de le préparer avec des concentrations proches des limites de conformité prescrites par la norme (ex. norme marocaine) :

Élément Analysé	As	Cd	Cr	Pb	Sb
Limite 1 en mg/Kg : Articles pour bébés	0.2	0.1	1.0	0.2	30 ¹⁵
Limite 2 en mg/Kg : Autres articles	1.0	0.1	2.0	1.0	30

Tableau 15 : Limites des conformités

- 20 En se basant sur les valeurs de ces limites ; nous avons fixé les concentrations suivantes pour chaque élément :

MR N°	Concentration en mg/Kg				
	As	Cd	Cr	Pb	Sb
1	0,3	0,15	0,7	0,7	5
2	2	0,5	1,2	3	10

Tableau 16: Concentrations fixées

La teneur du dopage des pâtes est définie d'après les calculs de la concentration de chaque métal, à partir de la valeur du rendement calculée précédemment et l'équation suivante :

$$100 * \frac{\text{VALEUR PARTIEL}}{\text{POURCENTAGE}}$$

Rendement en%	As	Cd	Cr	Pb
MR (prototype) : LEC	73,62	95,89	10,29	50,87

5 *Tableau 17: Rendement*

Pour le Sb, on s'est référé aux résultats du prototype analysé précédemment par la sueur acide et synthétisé dans le tableau suivant :

Concentration de dopage	Concentration après analyse
10 mg /Kg	2,98 mg/Kg

Tableau 18: Concentration Sb

10 Les résultats des calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

Elément	Concentration en mg/Kg				
	As	Cd	Cr	Pb	Sb
Pâte N°1	0	0,15	3,9	1,2	17
Pâte N°2	2,7	0,62	11,7	3,5	30

Tableau 19: Concentration dopage de la pâte

Pour le cas de Sb, nous ne pouvons pas atteindre les limites de conformité prescrites dans la réglementation, car notre pâte sera trop diluée.

2. Méthode et instrumentation:

15 Nous avons préparé deux tissus de coton (environ 5 mètre) comme matériau de base sur lequel nous avons appliqué par enduction une couche de nos pâtes (Tissu 1 enduit par la pâte N°1 et tissu 2 enduit par la pâte N°2).

Après le dopage et le mélange de la pâte avec un malaxeur à une vitesse de 700tr/min, la pâte obtenue a été appliquée sur le tissu à l'aide d'une machine d'enduction (ligne pilote

20 Mathis d'enduction et de finissage) équipée d'un four ventilé programmé à une température de 120 °C.

Les opérations d'application de la pâte (enduction) sont résumées dans la **figure 3**.

- *Réglage la tension du tissu*

La tension a été fixée à 90 N ; cette opération facilite l'enduction par l'élimination des plis.

- 5
- *Réglage de l'épaisseur*

Le réglage de l'épaisseur a été fait à l'aide d'une jauge d'épaisseur à 0,1 mm.

- *Déposition de la pâte sur le tissu*

La pâte obtenue doit être dispersée d'une quantité identique le long de la laize du tissu.

- *Séchage du tissu*

10 Le séchage du tissu se fait avec le four de la machine MATHIS à T=120°C.

3. Détermination de la teneur en métaux

a. Principe

Le MR est découpé en petits morceaux, puis extrait à l'aide d'une solution de sueur artificielle acide. Les déterminations des concentrations de As, Cd, Cr et Sb dans les deux MR
15 sont effectuées en utilisant la Spectrométrie d'Émission Optique Couplé au Plasma d'argon Inductif ICP-OES (iCAP 6000 series Thermo Fisher Scientific).

b. Mode opératoire :

Les échantillons sont analysés en suivant le mode opératoire du projet de norme Pr EN
16711-2

20 c. Etalonnage et contrôle qualité de l'analyse

L'appareil ICP-AES est étalonné par cinq solutions étalons : 0ppm (blanc), 0.05ppm, 0.1ppm,
0.25ppm & 0.5ppm.

Les solutions étalons sont élaborées à partir d'une solution mère préparée à partir de standards commerciaux.

25 Les résultats obtenus sont validés par un échantillon de contrôle qualité et analysés après une série de dix échantillons. La valeur de sa concentration est fixée à 0.125 ppm.

4. Etude d'homogénéité :

Pour étudier l'homogénéité de la dispersion des métaux lourds le long des matériaux élaborés, nous avons coupé les tissus en de petits morceaux d'environ 1 cm² en différentes
30 lignes de trame et différentes lignes de chaîne, puis bien mélangés et divisés en cinq parties, dans le but d'avoir des échantillons représentatifs.

Enfin, au hasard nous avons prélevé de chaque partie trois échantillons pour chaque concentration. Ces prélèvements ont ensuite été analysés selon le projet de norme PR EN16711 -2, afin de quantifier les métaux lourds voir annexe N°10,

Les résultats obtenus ont été traités sur le tableur Excel en utilisant le test statistique ANOVA : ANalysis Of VArience, qui consiste à analyser les résultats en terme de comparaison intra-échantillons et inter-échantillons, dans des conditions de répétabilité (même condition, opérateur et dans un temps court).

Nous avons choisi comme probabilité de risque $\alpha = 5\%$.

- **Résultats et discussion**

10 Après avoir analysé l'ensemble des échantillons, selon la norme EN16711, les résultats ont été regroupés dans les tableaux (20 et 21).

<i>Elément</i>	<i>N° de réplique</i>	<i>Ech N°1</i>	<i>Ech N°2</i>	<i>Ech N°3</i>	<i>Ech N°4</i>	<i>Ech N°5</i>
<i>As</i>	1	0,3755	0,2742	0,3834	0,3165	0,3302
	2	0,2238	0,2974	0,326	0,2984	0,261
	3	0,3843	0,3217	0,3029	0,3175	0,246
<i>Cd</i>	1	0,0993	0,0875	0,0602	0,0636	0,0951
	2	0,1082	0,0834	0,0579	0,089	0,083
	3	0,0923	0,0695	0,0729	0,1007	0,0609
<i>Cr</i>	1	0,7802	0,5777	0,9122	0,8611	0,7469
	2	0,9859	0,7313	0,9792	0,6644	0,673
	3	0,6371	0,8801	0,7917	0,8132	0,9238
	1	0,5605	0,4475	0,3283	0,313	0,4913

<i>Pb</i>	2	0,622	0,4812	0,3142	0,4589	0,4361
	3	0,5255	0,3429	0,4193	0,5351	0,3143
<i>Sb</i>	1	7,325	6,223	7,599	7,282	7,627
	2	8,59	7,285	7,526	6,583	6,68
	3	6,44	7,71	7,432	7,861	7,063

Tableau 20: Résultats obtenus pour l'étude de l'homogénéité

<i>Elément</i>	<i>N° de réplique</i>	<i>Ech N°1</i>	<i>Ech N°2</i>	<i>Ech N°3</i>	<i>Ech N°4</i>	<i>Ech N°5</i>
<i>AS</i>	1	1,96	1,625	1,806	1,634	1,878
	2	1,541	1,611	1,812	1,724	1,772
	3	1,737	1,741	1,668	1,595	1,868
<i>Cd</i>	1	0,2996	0,2821	0,3294	0,2752	0,2891
	2	0,2741	0,2772	0,2545	0,2313	0,3206
	3	0,3123	0,2658	0,2546	0,2525	0,2965
<i>Cr</i>	1	0,8459	0,8434	0,9774	0,9358	0,8023
	2	0,8088	0,9215	1,099	0,9637	0,9725
	3	0,8942	0,9696	0,8868	0,9131	1,145
<i>Pb</i>	1	1,714	1,656	1,906	1,523	1,682
	2	1,591	1,602	1,458	1,333	1,898

	3	1,789	1,645	1,511	1,451	1,751
<i>Sb</i>	1	11,22	9,687	11,49	10,23	10,27
	2	9,559	9,96	11,68	10,33	11,82
	3	10,06	11,06	9,845	9,002	10,86

Tableau 21 : Résultats obtenus pour l'étude l'homogénéité

Utilisant ces résultats, nous avons étudié l'homogénéité des 2 matériaux, à l'aide d'ANOVA (analyse des variances) qui se base sur le test d'hypothèses:

- Hypothèse nulle H_0 : Toutes les moyennes sont égales.
- Hypothèse alternative H_1 : Au moins deux moyennes sont différentes.

5

Le tableau 22 et 23 ci-dessous regroupe les résultats obtenus par l'analyse de variances dues aux différentes sources de variations dont notamment les erreurs dues à la liaison (inter-échantillons) et les erreurs résiduelles (intra-échantillons).

10

Elément	Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
<i>As</i>	Entre groupes	0,007	4	0,002	0,650	0,640	3,478
	A l'intérieur des groupes	0,025	10	0,003			
	Total	0,032	14				
<i>Cd</i>	Entre groupes	0,002	4	0,001	2,868	0,080	3,478
	A l'intérieur des groupes	0,002	10	0,000			
	Total	0,004	14				

Cr	Entre groupes	0,044	4	0,011	0,609	0,665	3,478
	A l'intérieur des groupes	0,180	10	0,018			
	Total	0,223	14				
Pb	Entre groupes	0,075	4	0,019	2,961	0,075	3,478
	A l'intérieur des groupes	0,064	10	0,006			
	Total	0,139	14				
Sb	Entre groupes	0,467	4	0,117	0,243	0,907	3,478
	A l'intérieur des groupes	4,795	10	0,480			
	Total	5,262	14				

Tableau 22: Résultats de l'étude d'homogénéité MR 1

	Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
As	Entre groupes	0,0735	4	0,018	1,448	0,289	3,478
	A l'intérieur des groupes	0,1270	10	0,013			
	Total	0,2005	14				
Cd	Entre groupes	0,004	4	0,001	1,797	0,206	3,478
	A l'intérieur des groupes	0,006	10	0,001			
	Total	0,011	14				
Cr	Entre groupes	0,047	4	0,012	0,869	0,515	3,478

	A l'intérieur des groupes	0,135	10	0,014			
	Total	0,183	14				
<i>Pb</i>	Entre groupes	0,192	4	0,048	2,604	0,100	3,478
	A l'intérieur des groupes	0,184	10	0,018			
	Total	0,376	14				
<i>Sb</i>	Entre groupes	3,061	4	0,765	1,115	0,402	3,478
	A l'intérieur des groupes	6,863	10	0,686			
	Total	9,924	14				

Tableau 23: Résultats de l'étude d'homogénéité MR2

Avec SC la somme des carrés, ddl le degré de liberté, MC la moyenne des carrés des écarts, F le facteur de Fischer snidecker et P-value la probabilité pour accepter ou rejeter une hypothèse.

- 5 D'après le test statistique ANOVA, pour les métaux lourds et dans les deux MR $F_{obs} < F_{crit}$, Par conséquent, nous acceptons l'hypothèse nulle avec une probabilité P-value allant de 0.08 à 0.9, qui est largement supérieure au seuil $\alpha = 0.05$. Ce qui veut dire que l'acceptation de H_0 n'est pas due au hasard.

Donc la dispersion des 5 métaux lourds est homogène le long des deux matériaux 1 et 2

10

5. Etude de stabilité :

La stabilité d'un MR dépend de plusieurs paramètres. Les conditions de stockages (température, lumières, interaction avec l'environnement ..etc) restent de loin les plus influentes. Afin de mieux conservé nos MR nous avons opté au stockage à l'abri de la

15 lumière et à température contrôlée (environ 20°C).

Pour confirmer que ces conditions sont bien adaptées, nous avons procédé à l'étude de la stabilité à court terme du MR1, car il a été choisi pour mener la première campagne des essais inter-laboratoire. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau 24 ci-dessous :

5

<i>Elément</i>	<i>N° de réplique</i>	S0	S1
<i>AS</i>	1	0,3755	0,2983
	2	0,2238	0,326
	3	0,3843	0,3201
	4	0,2742	0,3532
	5	0,2974	0,3391
<i>Cd</i>	1	0,0993	0,0985
	2	0,1082	0,1046
	3	0,0923	0,0909
	4	0,0875	0,1001
	5	0,0834	0,105
<i>Cr</i>	1	0,7802	0,6283
	2	0,9859	0,6192
	3	0,6371	0,619
	4	0,5777	0,6547
	5	0,7313	0,6238
<i>Pb</i>	1	0,5605	0,568
	2	0,542	0,5531
	3	0,5255	0,5489
	4	0,4475	0,5537

	5	0,4812	0,5591
Sb	1	7,599	7,753
	2	7,526	7,544
	3	7,432	7,718
	4	7,282	8,004
	5	7,861	7,842

Tableau 24: Résultats obtenus pour l'étude de stabilité MRI

Avant de procéder à l'analyse de variances, nous avons constaté qu'il y a une stabilité remarquable dans les conditions de stockage prédéfini. Cette étude a été prouvée par le test statistique ANOVA.

Le tableau 23 ci-dessous regroupe les résultats de l'analyse des sources de variations intra et inter-conditions.

	Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
As	Entre groupes	0,001	1,000	0,001	0,261	0,623	5,318
	A l'intérieur des groupes	0,020	8,000	0,003			
	Total	0,021	9,000				
Cd	Entre groupes	8,1E-05	1,0E+00	8,1E-05	1,2E+00	3,0E-01	5,3E+00
	A l'intérieur des groupes	5,2E-04	8,0E+00	6,5E-05			
	Total	6,0E-04	9,0E+00				

			0				
Cr	Entre groupes	0,032	1,000	0,032	2,575	0,147	5,318
	A l'intérieur des groupes	0,100	8,000	0,012			
	Total	0,132	9,000				
Pb	Entre groupes	0,002	1,000	0,002	0,909	0,368	5,318
	A l'intérieur des groupes	0,019	8,000	0,002			
	Total	0,021	9,000				
Sb	Entre groupes	0,135	1,000	0,135	3,607	0,094	5,318
	A l'intérieur des groupes	0,299	8,000	0,037			
	Total	0,434	9,000				

Tableau23: Résultats de l'étude de la stabilité

Résultats et discussion :

Pour l'ensemble des éléments $F_{crit} > F_{obs}$ avec une p-value $> \alpha$ ce qui nous permet de conclure que notre matériau MR1 est stable selon le test de Fisher Snidecker.

- 5 La dispersion des cinq métaux est stable dans les conditions de stockage appropriées.

6. Conclusion :

. Dans cette étude, nous avons développé un matériau de référence pour la détermination de l'As, Cr, Pb, et Sb dans les matrices textile. Nous avons prouvé que ces deux MR sont suffisamment homogènes et stables pour tous les éléments.

Revendications :

1. Matériau de référence pour des matrices textiles renfermant des métaux lourds toxiques **caractérisé en ce qu'il** est constitué d'une matrice textile enduit par une pate, ladite pate est dopée à différentes concentrations par des solutions standards de métaux lourds.
2. Matériau de référence selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** les métaux lourds sont choisis parmi {As, Cd, Cr, Pb, Sb},
3. Matériau de référence selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** la concentration des métaux lourds est comprise entre 0,01 et 10 mg/kg de chaque élément des métaux lourds.
4. Matériau de référence selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la matrice textile est à base de coton débouilli et blanchi,
5. Matériau de référence selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la pate est une pate utilisée en sérigraphie à base d'acrylique,
6. Matériau de référence selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** l'épaisseur d'enduction de la pate est comprise entre 0,1 à 10 mm.
7. Procédé d'élaboration de matériau de référence pour des matrices textiles renfermant des métaux lourds toxiques **caractérisé en ce qu'il** comprend :
 - La préparation d'une matrice textile,
 - La préparation d'une pate d'enduction en utilisant une pate de sérigraphie dopée à différentes concentrations aux moyens de solutions standards de métaux lourds, le mélange est homogénéisée par un agitateur mécanique,
 - L'application d'une épaisseur comprise entre 0,1 et 10mm de la pate d'enduction sur le tissu par une machine d'enduction avec réglage de la tension du tissu,
 - Séchage du tissu à 120°C.

1/2

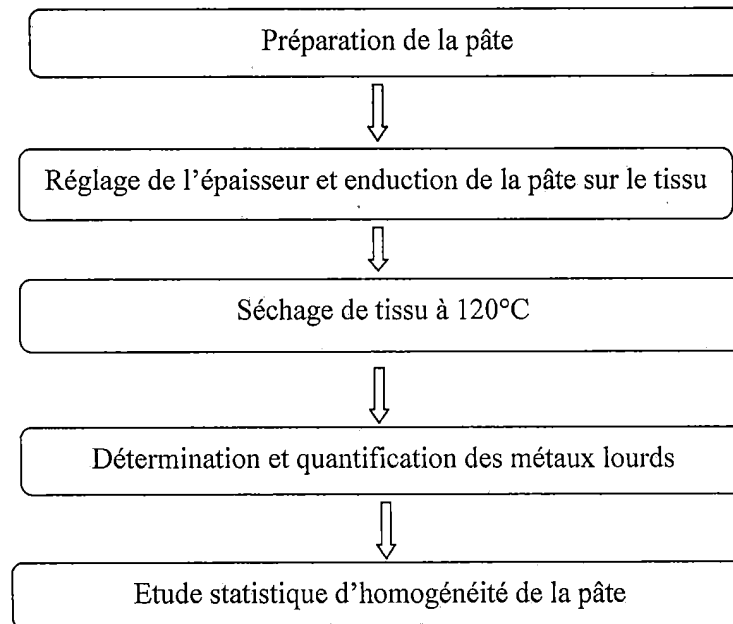


Fig. 1

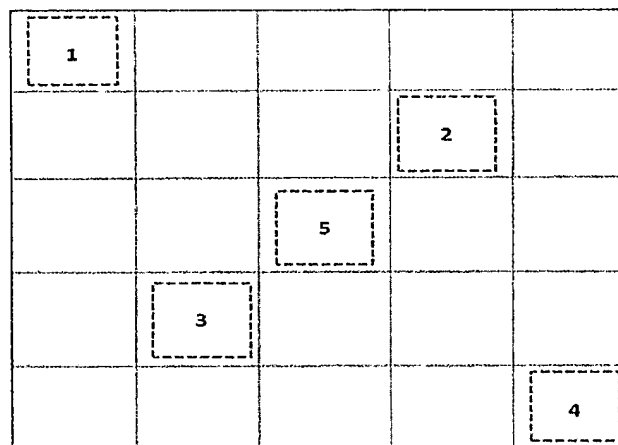


Fig.2

2/2

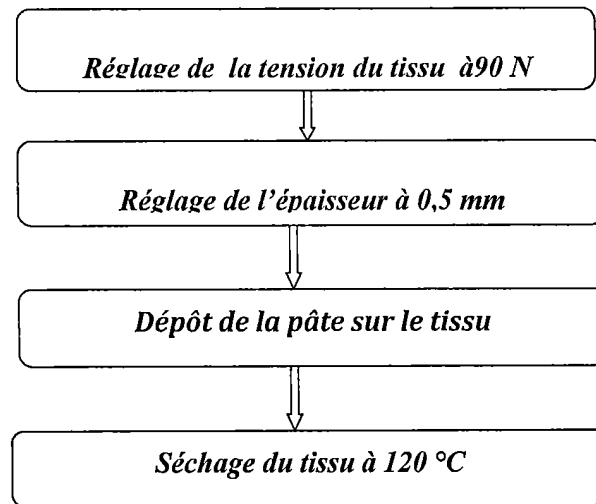


Fig. 3

ROYAUME DU MAROC

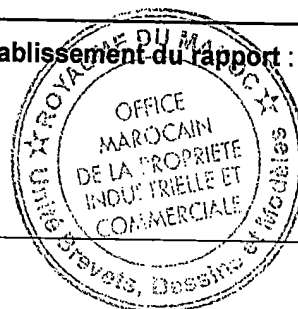
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 39650	Date de dépôt : 30/12/2016
Déposant : ECOLE SUPERIEURE DES INDUSTRIES DU TEXTILE ET DE L'HABILLEMENT (ESITH) and UNIVERSITE HASSAN II CASABLANCA	
Intitulé de l'invention : MATERIAU DE REFERENCE POUR DES MATRICES TEXTILES RENFERMANT DES MATIERES TOXIQUES ET SON PROCEDURE D'ELABORATION	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 10/10/2017
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
24 Pages
- Revendications
7
- Planches de dessin
2 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : D04H1/00, D06M14/10

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	DE202016001344U, KRAVAEV PLAMEN [DE], 2016/03/16	1-7
A	DE202013101668U, MATTES & AMMANN GMBH & CO KG [DE], 2014/04/22	1-7

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : DE202016001344U, KRAVAEV PLAMEN [DE], 2016/03/16

D2 : DE202013101668U, MATTES & AMMANN GMBH & CO KG [DE], 2014/04/22

1. Nouveauté (N) :

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-7, par conséquent, l'objet des revendications 1-7 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un matériau de référence à base de textile contenant une couche de fibre de carbone et une couche de renforcement.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le matériau de référence selon la demande contient une pâte dopée par une solution de métaux lourds.

Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture d'un matériau alternatif à celui de l'état de l'art D1- D2.

L'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. Etant donné que la caractéristique distinctive n'est pas divulguée dans l'état de l'art, et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de D1 ou/et de D2 pour arriver à un matériau de référence à base de textiles renfermant des métaux lourds.

Le même raisonnement s'applique à l'objet de la revendication 7 en tenant dûment compte de sa catégorie. L'objet des revendications dépendantes de la revendication 1 implique lui aussi un activité inventive.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-7 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.