

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 974 578**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **11 53636**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 F 289/00 (2012.01), C 08 L 91/00, 101/12**

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28.04.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.11.12 Bulletin 12/44.

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) : *RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : BALASTRE MARC et VUONG CHI-
THANH.

⑦3 Titulaire(s) : *RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée.*

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX LYON.

⑤4 **CORPS GRAS COPOLYMERISE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES APPLICATIONS.**

⑤7 La présente invention concerne un copolymère dont le squelette est obtenu par polymérisation radicalaire d'un corps gras (A) comprenant des insaturations et/ou des fonctions hydroxyles et d'au moins un monomère (B) comprenant au moins une fonction polymérisable par polymérisation radicalaire et comprenant soit au moins une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, avec ladite chaîne alkyle comprenant de préférence de 16 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 18 atomes de carbones, par exemple au moins 20 atomes de carbone, notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone, soit une fonction réactive.

L'invention concerne également un procédé de modification des propriétés rhéologiques d'un milieu non aqueux par addition d'un copolymère selon l'invention.

La présente invention concerne également une composition constituée en tout ou en partie d'un copolymère selon l'invention.

FR 2 974 578 - A1



Corps gras copolymérisé, son procédé de préparation et ses applications

La présente invention concerne la copolymérisation d'un corps gras pour notamment modifier ses propriétés rhéologiques ; le copolymère ainsi obtenu et son utilisation pour
5 modifier les propriétés notamment rhéologiques d'un milieu non-aqueux.

Les formulations à base de milieux non aqueux, notamment apolaires, par exemple d'huiles, sont utilisées dans de nombreux domaines tels que l'agrochimie, la cosmétique, l'industrie pétrolière, les compositions lubrifiantes, les compositions de revêtements, la pharmacie, etc.

10 Il est généralement nécessaire de modifier la rhéologie de ces milieux pour obtenir les propriétés recherchées. Contrairement aux formulations aqueuses pour lesquelles existent de nombreux agents rhéologiques performants (épaississant, dispersant...), il est plus difficile de trouver des additifs rhéologiques appropriés sur une large gamme de température pour des milieux non-aqueux.

15 Quelques technologies utilisant notamment des matériaux inorganiques (fumée de silice, argiles modifiées telles que les bentonites) sont déjà mises en œuvre pour modifier la rhéologie de milieux non aqueux, notamment apolaires, en particulier les huiles. De façon générale, selon la fonctionnalité recherchée et l'application visée il est nécessaire de mettre au point de façon très précise des produits issus de chacune de ces technologies.

20 Néanmoins, pour toutes ces applications, il serait utile de pouvoir proposer un produit aisé de mise en œuvre, ayant un prix raisonnable et conférant aux milieux non aqueux, notamment apolaires, en particulier aux huiles un comportement pseudo plastique avec présence d'un seuil rhéologique, et ce sur une large gamme de température (y compris dans des conditions de stockage drastique, notamment en termes de durée et de température).

25

Il y a donc un intérêt à fournir un composé et un procédé permettant de modifier la rhéologie des milieux non aqueux, notamment apolaires, en particulier des huiles, de mise en œuvre aisé, ayant un prix raisonnable et conférant audits milieux non aqueux, notamment apolaires, en particulier audites huiles un comportement pseudo plastique avec présence d'un seuil

30 rhéologique, et ce sur une large gamme de température.

Un objectif de la présente invention est de fournir un copolymère permettant notamment de modifier les propriétés, en particulier les propriétés rhéologiques (présence d'un seuil rhéologique et/ou modification de la viscosité, avantageusement augmentation de la
35 viscosité, et/ou modifications des propriétés de gélification), d'un milieu non aqueux, notamment apolaire, en particulier d'huiles.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé simple de modification de la rhéologie (présence d'un seuil rhéologique et/ou modification de la viscosité, notamment augmentation de la viscosité, et/ou modification des propriétés de gélification) de milieux non aqueux, notamment apolaires, en particulier d'huiles.

- 5** Un autre objectif de la présente invention concerne un procédé de modification des propriétés, notamment les propriétés rhéologiques (présence d'un seuil et/ou modification de la viscosité, notamment augmentation de la viscosité, et/ou modification des propriétés de gélification), d'un corps gras.

D'autres objectifs apparaîtront à la lecture de la description de la présente invention.

10

Dans le cadre de l'invention on entend par « corps gras », tout composé contenant une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 4 atomes de carbone, par exemple au moins 6 atomes de carbone, par exemple au moins 8 atomes de carbone, par exemple au moins 10 atomes de carbone. Il peut s'agir d'un composé lipophile ou amphiphile. Par exemple, le corps gras peut être choisi parmi les huiles, ou leurs dérivés, liquides à températures ambiantes, notamment entre 15 et 30°C, par exemple à 25°C ; les graisses, ou leurs dérivés, pâteuses ou solides à températures ambiantes, notamment entre 15 et 30°C, par exemple à 25°C ; les cires, ou leurs dérivés, solides à température ambiante, notamment entre 15 et 30°C, par exemple à 25°C.

- 15**
- 20** Le corps gras selon l'invention est généralement immiscible dans l'eau. Un composé est dit immiscible dans l'eau si moins de 3%, de préférence moins de 2%, par exemple moins de 1% en poids de ce composé est sous forme solubilisée dans l'eau.

Au sens de l'invention, un corps gras susceptible de se disperser dans l'eau, par exemple susceptible de générer des micelles dans l'eau, n'est pas considéré comme miscible à l'eau.

25

Dans le cadre de l'invention on entend par « milieu non aqueux » un milieu significativement exempt d'eau, notamment comprenant moins de 10% en poids d'eau, par exemple moins de 5% en poids d'eau, par exemple moins de 3 % en poids d'eau, de préférence moins de 1% en poids d'eau.

- 30** Le milieu non aqueux selon l'invention est notamment utilisable pour la préparation de compositions dans les domaines de la cosmétique, de l'agrochimie, de la pharmacie, de l'industrie pétrolière, de l'industrie automobile, dans le domaine des encres, des revêtements, etc.

Il doit être compris que le milieu non aqueux selon l'invention peut représenter tout ou partie des compositions dont on entend modifier les propriétés, en particulier rhéologiques.

35

Selon une première variante, la composition peut comprendre uniquement un milieu non aqueux selon l'invention, et être donc exempte d'une phase aqueuse. Dans ce cas, le milieu

non aqueux selon l'invention représente l'ensemble de la composition dont on entend modifier les propriétés, en particulier rhéologiques.

5 Selon une deuxième variante, la composition peut comprendre, outre le milieu non aqueux selon l'invention, une phase aqueuse ou un milieu non aqueux de nature différente du milieu non aqueux dont on entend modifier les propriétés, notamment rhéologiques. Cette variante correspond par exemple aux compositions de type émulsion (directe, inverse ou multiple). Dans ce cas, le milieu non aqueux selon l'invention représente une partie seulement de la composition dont on entend modifier les propriétés, en particulier rhéologiques. Bien entendu, selon cette deuxième variante, la modification des propriétés, notamment

10 rhéologiques, du milieu non aqueux selon l'invention peut induire une modification des propriétés, notamment rhéologiques, de l'ensemble de la composition incorporant ce milieu non aqueux. Par exemple, lorsque la composition dont on entend modifier les propriétés, en particulier rhéologiques, se présente sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile, la modification des propriétés, en particulier rhéologiques, du milieu non aqueux (huile) peut

15 avantageusement entraîner une modification des propriétés, en particulier rhéologiques, de l'ensemble de l'émulsion, c'est-à-dire du milieu continu non aqueux mais aussi du milieu aqueux émulsionné.

L'invention concerne ainsi un copolymère dont le squelette est obtenu par polymérisation

20 radicalaire :

- d'un corps gras (A) comprenant des insaturations et/ou des fonctions hydroxyles ; et
- d'au moins un monomère (B) comprenant au moins une fonction polymérisable par polymérisation radicalaire et comprenant soit au moins une chaîne alkyle,

25 linéaire ou ramifiée, avec ladite chaîne alkyle comprenant de préférence de 16 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 18 atomes de carbone, par exemple au moins 20 atomes de carbone, notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone, soit une fonction réactive.

30 Au sens de l'invention, la fonction réactive peut être de préférence une fonction susceptible de réagir par réaction de substitution. A titre d'exemples de telles fonctions réactives, on peut par exemple citer les halogènes, par exemple le chlore ; les alcools ; les amines ; les acides ; les amides ou encore les époxy.

Selon un mode de réalisation, le monomère (B) peut donc comprendre au moins une

35 fonction polymérisable par polymérisation radicalaire et une fonction réactive choisie parmi les halogènes, par exemple le chlore ; les alcools ; les amines ; les acides ; les amides et les époxy.

Dans le cas où le monomère B comprend au moins une fonction réactive, par exemple telle que définie ci-dessus, celle-ci est ensuite utilisée pour le greffage d'au moins une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, avec ladite chaîne alkyle comprenant de préférence de 16 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 18 atomes de carbones, par exemple

5

au moins 20 atomes de carbone, notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone.

Par exemple il peut s'agir d'une réaction de greffage réalisée par substitution entre d'une part un monomère (B) de type halogénure de vinylbenzyle et un composé de type amine grasse apte à introduire dans la structure du copolymère une chaîne alkyle telle que définie

10

précédemment.

Il est à noter que, dans le cadre de la présente invention, le monomère (B) peut comprendre plusieurs, notamment 2, chaînes alkyles telles que définies précédemment.

Par exemple, il est possible d'utiliser un monomère de type dialkylacrylamide, par exemple dioctylacrylamide, ou encore un dialkylstyrène.

15

Selon l'invention le corps gras (A) peut être choisi parmi les mono, di et triglycérides d'acides gras et leurs esters méthylique ou éthylique, tel quel ou modifié (hydrogénation, hydroxylation, alcoxylation, alkylation...); les hydrocarbures insaturés dont la chaîne carbonée comprend au moins une liaison double ou triple (ex. : les alcènes, les alcynes et les composés aromatiques) et/ou hydroxylés; les acides gras dont la chaîne carbonée comprend au moins une liaison double ou triple (ex. : les alcènes, les alcynes et les composés aromatiques) et/ou hydroxylés; les alcool gras ; les amines grasses... etc, les huiles animales ou d'origine animales, de préférence les huiles de poisson et notamment les huiles de poisson comprenant des acides gras oméga-3, par exemple l'huile de sardine et leurs dérivés ; les huiles silicones ; les composés terpéniques ; les résines synthétiques porteuses d'un proton labile (fonctions hydroxyles, amines primaires et secondaire, thiol...) et/ou d'au moins une insaturation comme par exemple les résines à base de polybutadiène (ex : les résines Krasol de Cary Valley) ou de polypropylène (ex : les résines Trilene de Lion Copolymer), les alcools (ex : les résine phénoliques Koresin de BASF), les esters (ex : les résines polyesters instaurées USP/PE de Dow), les éthers, les amides non aromatiques ou aromatiques, et leurs mélanges.

20

25

30

Le corps gras (A) est de préférence une huile végétale ou une huile d'origine végétale par exemple choisie parmi :

35

- les triglycérides d'acides gras saturés ou insaturés comprenant au moins 12 atomes de carbone et de préférence de 14 à 22 atomes de carbone ; il peut s'agir de triglycérides naturels, tels que les huiles végétales ou d'origine végétales du type huile de colza, huile de

soja, huile d'arachide, huile de beurre, huile de graine de coton, huile de lin, huile de noix de coco, huile d'olive, huile de palme, huile de pépin de raisin, huile de poisson, huile de ricin, huile de coprah ;

- les esters des triglycérides d'acides gras saturés ou insaturés comprenant au moins 12 atomes de carbone et de préférence de 14 à 22 atomes de carbone, en particulier tels que définis précédemment, et notamment leurs esters méthyliques et éthyliques ;
 - ou une huile animale ou d'origine animale, par exemple une huile de poisson ;
 - ou leurs mélanges.
- 5**
- 10** De manière avantageuse, le corps gras (A) peut être une huile végétale ou une huile d'origine végétale choisie par exemple parmi l'huile de colza, l'huile de soja, l'huile de maïs, l'huile de ricin, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile de noix de coco, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de coprah et leurs mélanges. L'huile de colza, notamment, est bien adaptée à l'invention, de même que les huiles de maïs et de soja.
- 15**

Pour les monomères (B) selon l'invention, on entend généralement par fonction polymérisable toute fonction susceptible de polymériser par voie radicalaire.

- Ces fonctions sont bien connues de l'homme du métier. A titre illustratif, il peut notamment s'agir d'une fonction choisie parmi les fonctions acrylate, méthacrylate, acrylamide, méthacrylamide, vinyl, notamment, allyle ou vinyléther, et styrène.
- 20**

En particulier, le monomère (B) peut être choisi parmi :

- les acrylates d'alkyle ;
 - les méthacrylates d'alkyle ;
 - les acrylamides d'alkyle ;
 - les méthacrylamides d'alkyle ;
 - les vinyliques d'alkyle, notamment les allyliques d'alkyles ou les vinyléthers d'alkyle ; et
 - les styrènes d'alkyle ;
- 25**
- 30** dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant de préférence de 16 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 18 atomes de carbones, par exemple au moins 20 atomes de carbone, notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone.
- 35** De préférence, le monomère (B) est choisi parmi :
- les acrylates d'alkyle ;
 - les méthacrylates d'alkyle ;

- les acrylamides d'alkyle ;
- les méthacrylamides d'alkyle ;

dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant de préférence de 16 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 18 atomes de carbones, par exemple au moins 20 atomes de carbone, notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone.

Plus préférentiellement, le monomère (B) est choisi parmi :

- les acrylates d'alkyle ;
- 10 - les méthacrylates d'alkyle ;

dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant de préférence de 16 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 18 atomes de carbones, par exemple au moins 20 atomes de carbone, notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone.

15

De manière préférée, le monomère (B) peut être choisi parmi :

- les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant de préférence de 16 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 18 atomes de carbones, par exemple au moins 20 atomes de carbone, notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone ; et en particulier parmi les acrylates ou méthacrylates d'alcool aliphatiques en C_3 - C_{30} poly(éthoxylés et/ou propoxylés), de préférence en C_{16} - C_{30} , plus préférentiellement au moins en C_{18} , par exemple au moins en C_{22} , dont la partie aliphatique est le cas échéant substituée par un ou plusieurs hydroxyle(s) de préférence en extrémité de groupe aliphatique ;
- 20
- 25 - les acrylamides ou méthacrylamide d'alkyle, dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant de préférence de 16 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 18 atomes de carbones, par exemple au moins 20 atomes de carbone, notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone; et en particulier choisi parmi les acrylamides ou méthacrylamide d'alcool aliphatiques en C_3 - C_{30} poly(éthoxylés et/ou propoxylés), de préférence en C_{16} - C_{30} , plus préférentiellement au moins en C_{18} , par exemple au moins en C_{22} , dont la partie aliphatique est le cas échéant substituée par un ou plusieurs hydroxyle(s) de préférence en bout extrémité de groupe aliphatique ;
- 30
- 35 - les styrènes d'alkyle, dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant de préférence de 16 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 18 atomes de carbone, par exemple au moins 20 atomes de carbone,

notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone et ses dérivés par exemple comprenant des fonctions halogénées et/ou des fonctions hydroxyles et/ou des fonctions amines ; de préférence le chlorure de vinyl benzyle, et le styrène comprenant une chaîne alkyle, ayant de préférence de 16 à 44 atomes de carbone, de préférence située en position para ;

5

- les vinyles d'alkyle, dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant notamment de 16 à 44 atomes de carbone, de préférence au moins 18 atomes de carbone, par exemple au moins 20 atomes de carbone ; et en particulier choisi parmi les esters d'alcool allylique dont la chaîne alkyle en extrémité de la

10

fonction ester comprend notamment de 16 à 44 atomes de carbone, de préférence au moins 18 atomes de carbone, par exemple au moins 22 atomes de carbone ; ou

- leurs mélanges.

Comme indiqué précédemment, le monomère (B) peut comprendre plusieurs, et notamment deux, chaînes alkyles, avec chacune des chaînes alkyles étant telle que définie ci-dessus.

15

De façon particulièrement préférée, le monomère (B) est choisi parmi un acrylate d'alkyle dans lequel la chaîne alkyle comprend 22 atomes de carbone, en particulier l'acrylate de béhényle ou un acrylate d'alkyle dans lequel la chaîne alkyle comprend 44 atomes de carbone.

20

De façon particulièrement préférée, le monomère B est l'acrylate de béhényle.

Selon l'invention au moins un monomère (C) peut en outre être mis en œuvre pour la préparation du copolymère selon l'invention. Le monomère (C) est choisi parmi les monomères C_N neutres ; les monomères C_A anioniques ou potentiellement anioniques ; les

25

monomères C_C cationiques ou potentiellement cationiques ; les monomères C_Z zwitterioniques ; les monomères C_p hydrophobes ; leurs mélanges.

On entend par « monomères anioniques ou potentiellement anioniques » des monomères qui comprennent au moins un groupe anionique ou potentiellement anionique. Les groupes

30

anioniques sont des groupes qui présentent au moins une charge négative (généralement associée à un ou plusieurs cations comme des cations de composés alcalins ou alcalino-terreux, par exemple le sodium, ou à un ou plusieurs composés cationiques comme l'ammonium), quel que soit le pH du milieu où est présent le copolymère. Les groupes potentiellement anioniques sont des groupes qui peuvent être neutres ou présenter au moins

35

une charge négative selon le pH du milieu où est présent le copolymère.

On entend par « monomères cationiques ou potentiellement cationiques » des monomères qui comprennent au moins un groupe cationique ou potentiellement cationique. Les groupes

cationiques sont des groupes qui présentent au moins une charge positive (généralement associée à un ou plusieurs anions comme l'ion chlorure, l'ion bromure, un groupe sulfate, un groupe méthylsulfate), quel que soit le pH du milieu où est présent le copolymère. Les groupes potentiellement cationiques sont des groupes qui peuvent être neutres ou présenter

5 au moins une charge positive selon le pH du milieu où est présent le copolymère.

Par « groupes neutres » on entend des groupes qui ne présentent pas de charge quel que soit le pH du milieu où est présent le copolymère.

Les monomères C_N neutres peuvent notamment être choisis parmi les monomères suivants :

- 10**
- les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés de préférence l'acrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle et l'acrylate d'hydroxypropyle ;
 - les amides α - β éthyléniquement insaturés de préférence l'acrylamide, le méthacrylamide, le diméthylacrylamide et l'acrylamide d'hydroxyméthyle ;
 - les monomères α - β éthyléniquement insaturés comportant un segment
- 15**
- polyoxyalkylène hydrosoluble avec ou sans une chaîne alkyle de préférence l'acrylate ou le méthacrylate de polyéthylène glycol, avec ou sans chaîne alkyle, de masse moléculaire comprise entre 350 à 5 000 g/mol (étant entendu que cette valeur ne tient pas compte de la chaîne alkyle éventuelle) ;
 - l'alcool vinylique ;
- 20**
- les vinyl-lactames ;
 - les monomères α - β éthyléniquement insaturés uréido de préférence le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle ;
 - la vinylpyrrolidone ;
 - leurs mélanges.

25

De préférence les monomères C_N sont choisis parmi les (meth)acrylamides, notamment l'acrylamide, le méthacrylamide, le diméthylacrylamide et l'acrylamide d'hydroxyméthyle, la vinylpyrrolidone, l'acrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate de polyéthylène glycol, avec ou sans chaîne alkyle, de masse moléculaire comprise entre 350 à 5 000g/mol (étant

30 entendu que cette valeur ne tient pas compte de la chaîne alkyle éventuelle).

Les monomères C_A anioniques ou potentiellement anioniques peuvent être choisis parmi les monomères suivants :

- des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, par exemple les
- 35**
- acides carboxyliques α , β éthyléniquement insaturés, les anhydrides correspondants et leurs sels hydrosolubles de préférence les acides ou anhydrides acrylique,

méthacrylique, maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacryloyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles ;

- 5
- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate ou une fonction acide correspondante de préférence le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoethyle, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles ;
 - des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate ou une fonction acide correspondante, de préférence l'acide vinylphosphonique, les esters de phosphates éthyléniquement insaturés ;
- 10
- leurs mélanges.

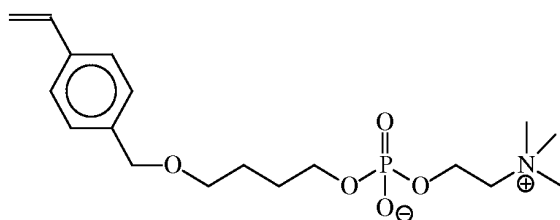
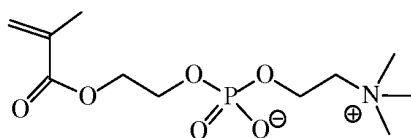
Les monomères C_A particulièrement préférés sont l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

- 15
- Les monomères C_C cationiques ou potentiellement cationiques peuvent être choisis parmi :
- les monomères avec une fonction amines secondaires, tertiaires ou quaternaires de préférence méthacrylamide de propyldiméthylamine, la 4-vinyl aniline et le chlorure de diallyldiméthylamonium (DADMAC) ;
 - leurs mélanges.

20

Les monomères C_Z zwitterioniques c'est-à-dire des monomères comportant deux charges opposées peuvent être choisis parmi :

- les alkylsulfonates ou carboxylates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl acrylates ou méthacrylates, acrylamido ou méthacrylamido ;
- 25
- les monomères bétaines hétérocycliques ;
 - les alkylsulfonates ou carboxylates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl allyliques ;
 - les phosphobétaines de formules :



30

- les bétaines issues d'acétals cycliques.

De façon particulièrement préférée, les monomères C_z sont choisis parmi la diméthyl(méthacrylamidopropyl)(3-sulfopropyl)ammonium bêtaïne (SPP) et le 1-(3-sulfopropyl)-2-vinyl-pyridinium-bêtaïne (SPV) .

5

Les monomères C_p sont choisis parmi :

- les acrylates d'alkyle ;

- les méthacrylates d'alkyle ;

- les acrylamides d'alkyle ;

10

- les méthacrylamides d'alkyle ;

- les vinyles d'alkyle, notamment les allyles d'alkyles ou les vinyléthers d'alkyle ; et

- les styrènes d'alkyle ;

dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant de préférence de 1 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 22 atomes de carbone.

15

De préférence les monomères C_p sont choisis parmi :

- les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant de préférence de 1 à 44 atomes de carbone, de préférence de 1 à 22 atomes de carbone ; et en particulier parmi les acrylates ou méthacrylates d'alcool aliphatiques en C_3 - C_{30} poly(éthoxylés et/ou propoxylés), de préférence en C_{16} - C_{30} , plus préférentiellement au moins en C_{18} , par exemple au moins en C_{22} , dont la partie aliphatique est le cas échéant substituée par un ou plusieurs hydroxyle(s) de préférence en extrémité de groupe aliphatique ;

20

- les acrylamides ou méthacrylamide d'alkyle, dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant de préférence de 1 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 22 atomes de carbone ; et en particulier choisi parmi les acrylamides ou méthacrylamide d'alcool aliphatiques en C_3 - C_{30} poly(éthoxylés et/ou propoxylés), de préférence en C_{16} - C_{30} , plus préférentiellement au moins en C_{18} , par exemple au moins en C_{22} , dont la partie aliphatique est le cas échéant substituée par un ou plusieurs hydroxyle(s) de préférence en bout extrémité de groupe aliphatique ;

25

30

- les styrènes d'alkyle, dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant de préférence de 1 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 22 atomes de carbone et ses dérivés par exemple comprenant des fonctions halogénées et/ou des fonctions hydroxyles et/ou des fonctions amines ; de préférence le chlorure de vinyl benzyle, et le styrène comprenant une chaîne alkyle, ayant de préférence de 1 à 44 atomes de carbone, de préférence de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence située en position para ;

35

- les vinyles d'alkyle, dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée, comprenant notamment de 1 à 44 atomes de carbone, de préférence de 1 à 22 atomes de carbone ; et en particulier choisi parmi les esters d'alcool allylique dont la chaîne alkyle en extrémité de la fonction ester comprend notamment de 1 à 44 atomes de carbone, de préférence de 1 à 22 atomes de carbone ;
- leurs mélanges.

Les monomères Cp préférés sont l'acrylate de 2-éthylhexyle et le styrène.

- 10 Selon l'invention, le taux de greffage du corps gras (A) dans le copolymère peut atteindre 100%, de préférence être compris entre 5 et 60%. Le taux de greffage est calculé selon l'une des formules suivantes (eq1), (eq2) ou (eq3) selon que le corps gras (A) comprend respectivement uniquement des insaturations (eq1), uniquement des fonctions hydroxyles (eq2) ou à la fois des insaturations et des fonctions hydroxyles (eq3):

$$\text{taux de greffage} = \left(\frac{A2}{A1} \right) \text{ (eq1)}$$

15
$$\text{taux de greffage} = \left(\frac{B2}{B1} \right) \text{ (eq2)}$$

$$\text{taux de greffage} = \left(\frac{A2}{A1} \right) + \left(\frac{B2}{B1} \right) \text{ (eq3)}$$

dans laquelle :

$$\left(\frac{A2}{A1} \right) = \left(\frac{\text{nombre d'insaturations polymérisées}}{\text{nombre d'insaturations initiales}} \right)$$

$$\left(\frac{B2}{B1} \right) = \left(\frac{\text{nombre de fonctions hydroxyles substituées}}{\text{nombre de fonctions hydroxyles initiales}} \right)$$

20

Les nombres d'insaturations et de fonctions hydroxyles sont généralement connus et fonctions du corps gras considéré, ils peuvent également être calculés par RMN.

- 25 Le copolymère de l'invention présente avantageusement une masse moléculaire comprise entre 10 000 et 1.10^6 g/mol, de préférence comprise entre 15 000 et 500 000 g/mol, plus préférentiellement comprise entre 20 000 et 250 000 g/mol, par exemple entre 25 000 et 80 000 g/mol.

Ces masses moléculaires peuvent être calculées notamment par chromatographie en phase gazeuse (GPC) avec du THF à chaud.

30

De façon surprenante, il a été montré par les inventeurs qu'il était possible, grâce au copolymère selon l'invention, de modifier les propriétés, notamment la rhéologie d'un milieu non aqueux avec des polymères de masse moléculaire bien plus faible que celle des polymères usuellement utilisés pour modifier les propriétés, notamment la rhéologie de tels milieux non aqueux.

5

Selon un mode de réalisation, le copolymère de l'invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire d'un corps gras (A), d'au moins un monomère (B) et éventuellement d'au moins un monomère (C) tels que définis précédemment, dans des proportions telles que :

10

- la quantité molaire dudit monomère (B) par rapport audit monomère (C) varie de 10 à 100%, par exemple de 25 à 100%,
- la quantité molaire dudit monomère (B) par rapport audit corps gras (A) varie de 1 à 99%, par exemple de 10 à 99%,

15

- la quantité molaire du mélange dudit monomère (B) et dudit monomère (C) par rapport audit corps gras (A) varie de 1 à 99%, par exemple de 10 à 99%.

Le copolymère selon l'invention peut se trouver sous forme liquide ou sous forme solide.

20

Le copolymère selon l'invention présente des propriétés, notamment des propriétés rhéologiques modifiées, par rapport au corps gras (A), notamment présence d'un seuil rhéologique et/ou modification de la viscosité, et/ou modifications des propriétés de gélification.

25

De façon avantageuse, le copolymère de l'invention présente un seuil rhéologique identifiable sur la courbe représentant la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte appliquée. Ainsi, la valeur de la vitesse de cisaillement demeure nulle (ou sensiblement nulle) jusqu'à application d'une contrainte minimale, désignée par "valeur seuil de la contrainte". Sans vouloir être lié à une théorie particulière, les travaux réalisés par les inventeurs dans le cadre de l'invention permettent d'avancer que c'est au moins en partie ce comportement rhéologique particulier qui permettra de maintenir en suspension des composés, par exemple des composés actifs solides ou liquides, par exemple des actifs phytosanitaires, dans des dispersions mettant en œuvre le copolymère de l'invention.

30

Dans le cadre de l'invention, la valeur seuil de la contrainte, en deçà de laquelle la vitesse de cisaillement reste nul ou sensiblement nul, est généralement d'au moins 0,01 Pa, de préférence d'au moins 0,1 Pa, par exemple d'au moins 0,5 Pa et ce dans une large gamme de température, notamment aussi bien à température ambiante, notamment de 10 à 30°C, qu'à des températures plus élevées par exemple entre 35 et 60°C, notamment à 45 et à

35

54°C, et également dans le temps, notamment aussi bien pendant au moins 3 jours, de préférence pendant au moins 7 jours, par exemple pendant au moins 15 jours.

La détermination des seuils peut être réalisée à partir de tests de fluage sur un rhéomètre
5 AR2000ex (TA Instruments) notamment à 25 et à 54 °C. Une géométrie cône-plan est utilisée avec un cône en aluminium d'angle 1deg 59min 2sec, de 60 mm de diamètre et de tronçature 57 µm.

Un pré-cisaillement de 10 s⁻¹ pendant 10 s est effectué et l'échantillon est alors laissé au repos pendant 2 min. Des contraintes successives de 1,4 ; 1,6 ; 1,8 ; 2 ; 2,3 ; 2,5 ; 2,8 et 3

10 Pa à 25°C et de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1 ; 1,2 et 1,5 Pa à 54°C sont chacune appliquées pendant 2 min. Pendant ce temps, la déformation du fluide qui en résulte est mesurée. Des tests de recouvrance de 6 min sont réalisés à l'issue de chaque contrainte appliquée. Les résultats obtenus permettent de tracer une courbe de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement. la vitesse de cisaillement pour chaque contrainte
15 appliquée est alors évalué en prenant la pente de la droite entre 80 et 120 s.

La contrainte seuil, correspond à l'intersection des deux droites caractéristiques de la rupture de pente.

De façon avantageuse, le copolymère de l'invention a une viscosité modifiée, notamment
20 une viscosité plus importante, par rapport au corps gras (A).

De façon avantageuse, le copolymère de l'invention présente des propriétés de gélification et/ou de viscosité modifiées par rapport au corps gras (A), et notamment une viscosité plus importante et/ou une meilleure aptitude à la gélification.

25

L'invention concerne également un procédé (P1) de préparation d'un copolymère par polymérisation radicalaire d'un corps gras (A) comprenant des insaturations et/ou des fonctions hydroxyles avec au moins un monomère (B) comprenant au moins une fonction polymérisable par polymérisation radicalaire et comprenant soit au moins une chaîne alkyle,
30 linéaire ou ramifiée, avec ladite chaîne comprenant de préférence de 16 à 44 atomes de carbone, plus préférentiellement au moins 18 atomes de carbones, par exemple au moins 20 atomes de carbone, notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone, soit une fonction réactive.

35

Pour le procédé (P1) selon l'invention, les monomères (B) et le corps gras (A) sont tels que définis pour le copolymère selon l'invention.

En outre, selon l'invention, au moins un monomère (C) choisi parmi les monomères C_N neutres ; les monomères C_A anioniques ou potentiellement anioniques ; les monomères C_C cationiques ou potentiellement cationiques ; les monomères C_Z zwitterioniques ; les monomères C_p hydrophobes ; leurs mélanges ou association, peut être mis en œuvre pour la

5 préparation du copolymère.

Les monomères (C) sont tels que définis pour le copolymère selon l'invention.

Selon l'invention, le procédé (P1) est avantageusement mis en œuvre à une température comprise entre 50 et 150°C, de préférence entre 60 et 120°C.

10

Selon l'invention, la polymérisation radicalaire est mise en œuvre en présence d'un initiateur de radicaux qui peut être choisi parmi les radicaux connus de l'homme du métier. A titre d'exemple, on peut citer les peroxydes et les azoïques, de préférence le peroxyde de lauryle et le tertiobutylperoxybenzoate. Il peut notamment être utilisé en une quantité molaire allant

15 de 0,1 à 50%, par exemple de 1 à 20% par rapport au monomère (B).

De préférence, pour le procédé (P1) de l'invention, le ratio molaire B/A correspondant au ratio molaire monomère (B)/corps gras (A) est compris entre 0,1/9,9 et 9,9/0,1, de préférence entre 2/8 et 9/1.

20

De préférence, pour le procédé (P1) de l'invention, la quantité molaire du monomère (C) par rapport au monomère (B) varie de 0 à 90%, de préférence de 0 à 75%.

25

La mise en œuvre du procédé (P1) selon l'invention permet de modifier les propriétés, notamment les propriétés rhéologiques, du corps gras (A). Il permet avantageusement d'apporter un seuil rhéologique et/ou de modifier la viscosité (notamment d'augmenter la viscosité) et/ou de modifier les propriétés de gélification.

30

La présente invention concerne également un procédé (P2) de modification des propriétés, notamment des propriétés rhéologiques, d'un milieu non aqueux par addition dans ce milieu d'au moins un copolymère selon l'invention.

35

Le milieu non aqueux selon l'invention est notamment utilisable pour la préparation de compositions dans les domaines de la cosmétique, de l'agrochimie, de la pharmacie, de l'industrie pétrolière, de l'industrie automobile, dans le domaine des encres, des revêtements, etc.

Il doit être compris que le milieu non aqueux selon l'invention peut représenter par exemple tout ou partie de la phase huileuse d'une émulsion, notamment d'une émulsion inverse ou multiple.

- Le milieu non aqueux est notamment utilisable dans les formulations agrochimiques par exemple pour réaliser des dispersions en huile (ou « Oil Dispersions » en langue anglaise), les émulsions inverses ; dans les solvants tels que les diesters et leurs dérivés, le DMSO, les alcools et leurs dérivés, les éthers et leurs dérivés) ; les compositions issues de l'industrie pétrolière tel que dans le domaine des huiles pétrolières aromatiques, les fluides de forage à base d'huile ; dans les compositions cosmétiques par exemple dans les émulsions inverses, les crèmes, les rouges à lèvres, les déodorants, les vernis ; dans les compositions industrielles telles que les compositions de lubrification, les compositions de revêtements, les peintures, les compositions de décapage, les encres, les graisses ; dans les compositions pharmaceutiques notamment dans les supports de libération de médicament, dans les compositions d'actifs en suspension dans une huile, etc.
- De préférence, le milieu non-aqueux est utilisable pour préparer des compositions agrochimiques telles que les dispersions huileuses ou les émulsions inverses ou multiples.

Selon l'invention, le milieu non aqueux peut en outre comprendre des agents complémentaires notamment choisies parmi :

- des agents émulsifiants ;
- des agents épaississants ;
- des agents actifs, notamment agents actifs phytosanitaires, cosmétiques, pharmaceutiques, de préférence des agents phytosanitaires ;
- des polymères hydrosolubles ;
- des polysaccharides, notamment des gommes de guar, xanthane, etc. ; ou
- des agents de formulation.

- L'addition du copolymère selon l'invention au milieu non aqueux permet de modifier les propriétés, notamment rhéologiques, de celui-ci, notamment d'apporter un seuil rhéologique et/ou de modifier sa viscosité (notamment augmenter sa viscosité) et/ou de modifier ses propriétés de gélification.

L'ajout du copolymère selon l'invention permet notamment l'apport d'un seuil rhéologique qui permettra de préparer des compositions stables comportant des particules solides en suspension vis-à-vis de la sédimentation des particules solides.

- Dans le cadre de l'invention, on entend par « composition stable comportant des particules solides en suspension » une composition qui ne présente sensiblement pas de sédimentation et/ou de séparation de phase du composé dispersé et ce dans une large

gamme de température, notamment aussi bien à température ambiante, notamment entre 10 et 30 °C, qu'à des températures plus élevées par exemple entre 35 et 60 °C, notamment à 45 et 54 °C, notamment au moins 16 jours à température ambiante et au moins 15 jours à 54 °C.

- 5** L'ajout du copolymère selon l'invention peut également permettre de modifier la viscosité du milieu non aqueux de départ (notamment d'augmenter sa viscosité), notamment pour limiter les éclaboussures ou l'écoulement lors de l'utilisation des compositions, notamment des produits cosmétiques.
- 10** L'ajout du copolymère selon l'invention peut également permettre de modifier les propriétés de gélification du milieu non aqueux, ce qui peut notamment s'avérer utile pour la préparation de compositions qui soient solides mais faciles à étaler, par exemple dans le cadre de composition cosmétique tel que les sticks.
- 15** Selon les propriétés rhéologiques qu'il souhaite obtenir, l'homme du métier est à même de déterminer la quantité de copolymère à ajouter au milieu non aqueux.
De préférence dans le procédé (P2), c'est-à-dire lorsque le copolymère est présent à titre d'additif dans le milieu non aqueux, le copolymère est ajouté dans une proportion comprise entre 0,1 et 20 % en poids, par exemple entre 0,5 et 15% en poids, de préférence entre 1 et
- 20** 7% en poids par rapport au poids total du milieu non aqueux.

Selon une autre variante de réalisation, le copolymère selon l'invention peut être présent à titre principal dans le milieu non aqueux dont on entend modifier les propriétés, notamment rhéologiques, et en particulier le copolymère peut représenter plus de 40% en poids, par

25 exemple plus de 50% en poids, par exemple plus de 60% en poids, par exemple plus de 70% en poids, par exemple plus de 80% en poids, par exemple plus 90% en poids, voire représenter 100% en poids dudit milieu non aqueux.

La présente invention concerne également une composition constituée en tout ou en partie du copolymère selon l'invention.

30

Ainsi, l'invention concerne une composition totalement constituée d'un copolymère selon l'invention. Dans ce cas la composition pourra être utilisée en tant qu'additif à ajouter dans un milieu non aqueux pour en modifier les propriétés, notamment ses propriétés rhéologiques. Il n'est pas exclu qu'une fraction minoritaire de la composition soit constituée

35 d'autres substances, notamment des agents actifs, des agents d'émulsification, des agents de formulation, des polymères hydrosolubles, des polysaccharides, notamment des gommés

de guars, xanthane, à l'exception des milieux non aqueux, sans que ces autres substances ne modifient, ni ne perturbent les propriétés, notamment rhéologiques de cette composition.

L'invention concerne également une composition comprenant au moins un copolymère selon
5 l'invention en mélange avec un milieu non aqueux. Une telle composition présente des propriétés rhéologiques modifiées par rapport à celles du milieu non aqueux permettant ainsi l'utilisation de la composition en tant que base de formulation notamment pour la préparation de compositions dans les domaines de la cosmétique, de l'agrochimie, de la pharmacie, de l'industrie pétrolière, de l'industrie automobile, dans le domaine des encres, des
10 revêtements, etc. Notamment pour la préparation de composition agrochimiques par exemple pour réaliser des dispersions en huile (Oil Dispersion), des émulsions inverses ; dans les solvants tels que les diesters et leurs dérivés, le DMSO, les alcools et leurs dérivés, les éthers et leurs dérivés ; les compositions issues de l'industrie pétrolière tel que dans le domaine des huiles pétrolières aromatiques, les fluides de forage à base d'huile ; dans les
15 compositions cosmétiques par exemple dans les émulsions inverses, les crèmes, les rouges à lèvres, les déodorants, les vernis ; dans les compositions industrielles telles que les compositions de lubrification, les compositions de revêtements, les peintures, les compositions de décapage, les encres, les graisses ; dans les compositions pharmaceutiques notamment dans les supports de libération de médicament, dans les
20 compositions d'actifs en suspension dans une huile, etc.

Les propriétés rhéologiques du milieu non aqueux modifiées par le copolymère vont permettre de préparer des dispersions de composés solides dans le temps et dans une large gamme de température. Notamment, la dispersion pourra être stable après un stockage de 14 jours à 54 °C et même après un stockage de 8 semaines à 45 °C.

25

La composition peut également comprendre d'autres substances telles que notamment :

- des agents actifs, par exemple agents actifs phytosanitaires, pharmaceutiques cosmétiques, de préférence des agents actifs phytosanitaires ;
- des agents émulsifiant ;
- 30 - des agents épaississant ;
- des polymères hydrosolubles ;
- des polysaccharides, notamment des gommes de guars, xanthane etc. ; et/ou
- des agents de formulation.

35 La présente invention va maintenant être décrite à l'aide d'exemples non limitatifs.

La figure 1 représente l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement d'une huile de colza à 25 et 54 °C et d'une composition d'huile de colza et d'un copolymère selon l'invention à 25 et 54 °C.

5 Exemple 1 : Préparation d'un copolymère selon l'invention

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique (ancres), d'un bullage d'azote et d'un bain d'huile chauffant, on introduit 20g d'acrylate d'alkyle C₁₈-C₂₂ (acrylate de béhényle à 70%) et 16,4g d'huile de ricin. L'ensemble est chauffé à 80 °C puis la température est maintenue pendant 4h. A 80 °C on ajoute 1,29g de peroxyde de lauryle.

10 Après 2h à 80 °C on rajoute 0,65g de peroxyde de lauryle.

Les caractéristiques du corps gras copolymérisé obtenu sont les suivantes :

- taux de greffage de l'huile de ricin : 12,4% ;
- taux de conversion en polyacrylate de béhényle : 100% ;
- Mw (mesurée par GPC relative) : 66150g/mol.

15

Exemple 2 : Préparation d'un copolymère selon l'invention

Dans un ballon tricol de 100ml équipé d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique (ancres), d'un bullage d'azote et d'un bain d'huile chauffant, on introduit 20g d'acrylate d'alkyle C₁₈-C₂₂ (acrylate de béhényle à 70%), 21,4g d'huile de colza et 1,29g de peroxyde de lauryle.

20 L'ensemble est chauffé à 90 °C pendant 4h.

Les caractéristiques du corps gras copolymérisé obtenu sont les suivantes :

- taux de greffage de l'huile de colza : 42,3% ;
- taux de conversion en polyacrylate de béhényle : 100% ;
- Mw (mesurée par GPC relative) : 16230g/mol.

25

Exemple 3 : Préparation d'un copolymère selon l'invention

Dans un ballon tricol de 100ml équipé d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique (ancres), d'un bullage d'azote et d'un bain d'huile chauffant, on introduit 20g d'acrylate d'alkyle C₁₈-C₂₂ et 6,88g d'acide oléique. L'ensemble est chauffé à 80 °C puis la température est maintenue pendant 4h. A 80 °C on ajoute 1,29g de peroxyde de lauryle. Après 2h à 80 °C on rajoute 0.65g de peroxyde de lauryle.

30

Les caractéristiques du corps gras copolymérisé obtenu sont les suivantes :

- taux de greffage de l'acide oléique : 50,5% ;
- taux de conversion en polyacrylate de béhényle : 98,5%

35

Exemple 4 : Evaluation de la rhéologie des copolymères obtenus

Préparation des échantillons :

Dans un flacon de 50 mL muni d'un barreau aimanté de 25mm*8mm, 1,1g du copolymère de l'exemple 1 (soit 5,5% en masse) sont pesés, puis 18,9g d'huile de colza ajoutés (soit 94,5% en masse). Le mélange précédent est chauffé et est maintenu à une agitation de 300 tr/min. La solubilisation du copolymère de l'exemple 1 s'effectue à une température de $60 \pm 2^\circ\text{C}$. La solution obtenue est alors limpide et jaunâtre. Celle-ci est alors refroidie jusqu'à température ambiante sous agitation à 300 tr/min. La solution précédemment limpide s'épaissit. L'échantillon est alors stocké à température ambiante avant la réalisation de mesures rhéologiques.

Mesure du seuil par essai de fluage

La détermination des seuils à 25 et 54 °C du mélange est réalisée à partir de tests de fluage sur un rhéomètre AR2000ex (TA INSTRUMENTS). Une géométrie cône-plan est utilisée avec un cône en aluminium d'angle 1deg 59min 2sec, de diamètre 60mm et de troncature 57µm.

Pour chacune des deux températures, un pré-cisaillement de 10s^{-1} pendant 10s est effectué et l'échantillon est alors laissé au repos pendant 2 minutes. Des contraintes successives de 1,4 ; 1,6 ; 1,8 ; 2 ; 2,3 ; 2,5 ; 2,8 et 3 Pa à 25°C et de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1 ; 1,2 et 1,5 Pa à 54°C sont chacune appliquée pendant 2min. Pendant ce temps, la déformation du fluide qui en résulte est mesurée. Des tests de recouvrances de 6min sont réalisés à l'issue de chaque contrainte appliquée. Le taux de cisaillement pour chaque contrainte appliquée est alors obtenu en prenant la pente de la droite entre 80 et 120s.

La courbe donnant la contrainte versus le taux de cisaillement est alors tracée (Figure 1). La contrainte seuil, lorsqu'il y en a une, correspond à l'intersection des deux droites caractéristiques de la rupture de pente et est reportée dans le tableau 1 aux températures de 25°C et 54°C.

En complément, des mesures de viscosité à des vitesses de cisaillement de 1, 10 et 100 s^{-1} ont également été réalisées avec le même cône que précédemment, ce qui permet d'évaluer l'augmentation de la viscosité du système à différents cisaillement et sa coulabilité à différentes températures.

Tous les résultats sont conciliés dans le tableau 1 suivant.

Valeur de cisaillement	Température 25 °C				Température 54 °C			
	1s ⁻¹	10s ⁻¹	100s ⁻¹	Seuil (Pa)	1s ⁻¹	10s ⁻¹	100s ⁻¹	Seuil (Pa)
Système	Viscosité (Pa.s)			Seuil (Pa)	Viscosité (Pa.s)			Seuil (Pa)
Huile de colza	0,06	0,06	0,06		0	0,02	0,02	
Huile de colza additivée de 5,5% du copolymère de l'exemple 1	5,70	0,97	0,36	2,5	0,71	0,15	0,08	0,8

Tableau 1

L'huile de colza seule ne présente aucun seuil, aussi bien à 25 qu'à 54 °C, et présente une viscosité constante à 1, 10 et 100s⁻¹ (comportement Newtonien). L'ajout du copolymère de l'exemple 1 à l'huile de colza à hauteur de 5,5% en masse permet l'obtention d'un seuil important de l'ordre de 2,5 Pa à 25°C et surtout fait état de la présence d'un seuil important de 0,8Pa à la température de 54°C. La présence de tels seuils sur cette large gamme de températures permet avantageusement, dans des dispersions de composés solides dans l'huile le maintient en suspension d'actifs solides ainsi que et le maintien de la stabilité de la composition. De plus, l'addition du copolymère de l'exemple 1 fait état d'une augmentation significative de la viscosité du système à différents gradients de cisaillement, sans pour autant empêcher la « coulabilité » du système confirmant ainsi le comportement pseudo plastique du copolymère selon l'invention ; ce qui présente un avantage pour la préparation de diverses compositions, notamment des compositions cosmétiques.

15

Exemple 5 : Evaluation de la stabilité d'une formulation complète

Dans un bécher Pyrex de 250 ml, sont ajoutés à la spatule 6,6 g d'huile modifiée à base d'acrylate de béhényle et d'huile de ricin (exemple 1) et à la pipette 24 g d'Alkamuls VO2003 et 84,36 g d'huile de colza. Ce mélange est alors chauffé sous une agitation de 300 tour/min jusqu'à solubilisation complète de l'huile modifiée, puis refroidi sous la même agitation jusqu'à température ambiante. 5,04 g de Nicosulfuron (actif solide) sont ensuite ajoutés puis s'en suit une homogénéisation à la spatule. Le mélange est ensuite passé 3 minutes à l'Ultra Turax T50 avec une pale double effet de D = 45 mm, à 6000 rpm avant d'être soumis à un broyage humide dans un MiniMotor Mill de marque Eiger Torrance LTD de 50 ml de capacité.

20

38 ml de billes SEPR ER 120 A, ZrO₂/SiO₂ de 0,8 à 1,25 mm de diamètre sont utilisées pour le broyage qui dure 10 mn à 3300 t/mn (graduation 7).

Il est contrôlé au microscope optique que toutes les particules sont de taille inférieure à 10 µm.

25

Formulation	Teneur en % massique
Nicosulfuron	4,20
Copolymère de l'exemple 1	5,50
Alkamuls VO2003	20,00
Huile de colza	70,30

Tableau 2

- Différents tests métiers « types » de formulations agrochimiques sont réalisés sur cette formulation selon le tableau 2, pour s'assurer de la qualité et de la stabilité de cette dernière.
- 5 On s'intéresse particulièrement à la stabilité de la dispersion en huile (séparation de phase : synérèse et/ou sédimentation) lors de tests de vieillissement (température ambiante ; -10°C pendant 7 jours, 54°C pendant 15 jours) ainsi qu'à sa viscosité. On s'intéresse également au comportement de la dispersion en huile lors de son basculement dans l'eau (pH, résidu
- 10 tamis humide, mousse et stabilité de l'émulsion générée à différents temps (0 ; 0,5h ; 24h et redispersion à 24h puis attente 0,5h).

Les résultats sont présentés dans le tableau 3 :

		Composition du tableau 2		
Stockage		20 jours à température ambiante	7 jours à -10°C	15 jours à 54°C
Synérèse		0%	0%	5,0%
Coulabilité		Coulable	Non coulable à -10°C	Difficilement coulable à 54°C Légèrement jaune
Viscosité (mPas-1)	Viscosité Brookfield (20rpm)	1540(25°C)	1860(24°C)	2500(24°C)
pH (à 5 %)	pH	6,9	6,9	6,9
Résidu tamis humide (inspiré de MT 185)	Rétention sur tamis 80 µm pour 5 % de composition diluée dans de l'eau de ville après agitation magnétique	0 %	0 %	0 %

Mousse (inspiré de MT 47.2)	Utilisation d'une éprouvette de 100 ml, ajout de 2 ml de composition à l'eau de ville, 30 inversions et observation de la quantité de mousse	0 immédiat	0 immédiat	0 immédiat	
Stabilité de la dispersion (inspiré de MT 180) Formulation diluée à 2 %, à 30+/- 2°C, dans de l'eau de ville. Epreuve de 100 ml utilisée, inversion 10 fois puis observation après :	Temps d'attente avant caractérisation				
	0 h	Aspect de l'émulsion	Emulsion blanche. Un peu de gras collé en surface	Emulsion blanche. Un peu de gras collé en surface	Emulsion très légèrement jaune. Quelques objets gras collés en surface
	0,5 h	Crème (mm)	traces	0,5	0,5
		Huile (mm) Sédiment (mm)	0 0	0 0	0 0
	24 h	Crème (mm) Huile (mm) Sédiment (mm)	traces 0 0	0,5 0 0	0,5 0 0
Re-dispersion		Un peu de gras collé en surface.	Un peu de gras collé en surface.	Quelques objets gras collés en surface.	
24,5 h	Crème (mm) Huile (mm) Sédiment (mm)	0,5 0 0	0,5 0 0	0,5 0 0	

Tableau 3

Les résultats font état d'une formulation parfaitement stable à température ambiante après 20 jours et à -10°C après 7 jours puisqu'aucune séparation de phase n'apparaît (ni synérèse, ni sédimentation). Le test de vieillissement accéléré (15 jours à 54°C) fait état d'une faible synérèse (5%) et de légères traces d'huile au fond sont observées. La formulation est coulable à température ambiante et difficilement coulable à -10 et 54°C même après retour à température ambiante.

5

Un pH de 6,9 est mesuré après dilution de 1% en masse de la composition dans de l'eau de ville. Le test de résidu tamis humide est bon, puisque aucun résidu n'est retenu sur le tamis.

10

Le test de mousse est excellent, puisqu'aucune mousse résiduelle n'est présente après 30 inversions de l'éprouvette.

Les tests de stabilité de la dispersion est bon, avec obtention d'une émulsion stable, puisqu'aucune trace d'huile en surface, ni de sédiment n'est présent aux différents temps d'observation indiqués et un léger crémage de 0,5 ml maximum.

15

Cette crème est partiellement redispersable.

Ces résultats montrent que l'utilisation du copolymère selon l'invention permet de préparer des compositions comprenant une dispersion d'actifs phytosanitaires stables dans le temps et à température.

5 Bien évidemment ces résultats ne sauraient limiter l'invention à ce type d'actifs.

Ces résultats démontrent en effet, de manière plus générale, que les copolymères de l'invention permettent de préparer des compositions de tous types (agrochimiques, cosmétiques, pharmaceutiques, ...) comprenant au moins un actif, qui soient stables dans le temps et sur une large gamme de températures.

Revendications

- 5** 1. Copolymère dont le squelette est obtenu par polymérisation radicalaire :
- d'un corps gras (A) comprenant des insaturations et/ou des fonctions hydroxyles ; et
 - d'au moins un monomère (B) comprenant au moins une fonction polymérisable par polymérisation radicalaire et comprenant soit au moins une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, soit une fonction réactive.
- 10**
2. Copolymère selon la revendication 1, pour lequel le monomère (B) comprend une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, comprenant de 16 à 44 atomes de carbone, par exemple au moins 18 atomes de carbone, par exemple au moins 20 atomes de carbone, notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone.
- 15**
3. Copolymère selon les revendications 1 à 2 obtenu par polymérisation entre un corps gras (A), au moins un monomère (B) et au moins un monomère (C) choisi parmi :
- des monomères C_N neutres ;
 - des monomères C_A anioniques ou potentiellement anioniques,
- 20**
- des monomères C_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - des monomères C_Z zwitterioniques,
 - des monomères C_p hydrophobes, ou
 - leurs mélanges.
- 25**
4. Copolymère selon les revendications 1 à 3, pour lequel le corps gras (A) est choisi parmi les mono, di et triglycérides d'acides gras et leurs esters méthylique ou éthylique; les hydrocarbures insaturés dont la chaîne carbonée comprend au moins une liaison double ou triple, , et/ou hydroxylés; les acides gras dont la chaîne carbonée comprend au moins une liaison double ou triple, et/ou hydroxylés; les alcool gras ; les amines grasses, les huiles animales ou d'origine animales, , et leurs dérivés ; les huiles silicones ; les composés terpéniques ; les résines synthétiques porteuses d'un proton labile par exemple les fonctions hydroxyles, les amines primaires et secondaire, les thiol et/ou d'au moins une insaturation comme par exemple les résines à base de polybutadiène, ou de polypropylène, les alcools, les esters, les éthers, les amides non aromatiques ou aromatiques, et leurs mélanges.
- 30**
- 35**
5. Copolymère selon les revendications 1 à 4, pour lequel le corps gras (A) est choisi parmi les huiles végétales ou les huiles d'origine végétales choisies parmi :

- les triglycérides d'acides gras saturés ou insaturés comprenant au moins 12 atomes de carbone et de préférence de 14 à 22 atomes de carbone ;

- les esters des triglycérides d'acides gras saturés ou insaturés comprenant au moins 12 atomes de carbone et de préférence de 14 à 22 atomes de carbone, et notamment leurs

5 esters méthyliques et éthyliques ;

ou les huiles animale ou d'origine animales, par exemple les huiles de poissons ;

ou leurs mélanges.

10 6. Copolymère selon la revendication 5, pour lequel le corps gras (A) est choisi parmi l'huile de colza, l'huile de soja, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile de noix de coco, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de poisson, l'huile de ricin, l'huile de coprah et leurs mélanges.

7. Copolymère selon les revendications 1 à 6, pour lequel le monomère (B) est choisi parmi :

15 - les acrylates d'alkyle ;

- les méthacrylates d'alkyle ;

- les acrylamides d'alkyle ;

- les méthacrylamides d'alkyle ;

- les vinyliques d'alkyle, notamment les allyliques d'alkyles ou les vinyléthers d'alkyle ; et

20 - les styrènes d'alkyle ;

dans lesquels l'alkyle est une chaîne, linéaire ou ramifiée.

25 8. Copolymère selon la revendication 7, pour lequel ladite chaîne alkyle comprend de 16 à 44 atomes de carbone, par exemple au moins 18 atomes de carbones, par exemple au moins 20 atomes de carbone, notamment 22 atomes de carbone ou 44 atomes de carbone.

30 9. Copolymère selon la revendication 7 ou 8, pour lequel le monomère (B) est choisi parmi les acrylates ou méthacrylates d'alcool aliphatiques en C₃-C₃₀ poly(éthoxylés et/ou propoxylés), de préférence en C₁₆-C₃₀, plus préférentiellement au moins en C₁₈, par exemple au moins en C₂₂, dont la partie aliphatique est le cas échéant substituée par un ou plusieurs hydroxyle(s) de préférence en extrémité de groupe aliphatique.

35 10. Copolymère selon la revendication 7 ou 8, pour lequel le monomère (B) est choisi parmi les acrylamides ou méthacrylamide d'alcool aliphatiques en C₃-C₃₀ poly(éthoxylés et/ou propoxylés), de préférence en C₁₆-C₃₀, plus préférentiellement au moins en C₁₈, par exemple au moins en C₂₂, dont la partie aliphatique est le cas échéant substituée par un ou plusieurs hydroxyle(s) de préférence en bout extrémité de groupe aliphatique.

11. Copolymère selon la revendication 7 ou 8, pour lequel le monomère (B) est choisi parmi les styrènes d'alkyle, et ses dérivés comprenant des fonctions halogénées et/ou des fonctions hydroxyles et/ou des fonctions amines ; de préférence le chlorure de vinyl benzyle.

5

12. Copolymère selon la revendication 7 ou 8, pour lequel le monomère (B) est choisi parmi les esters d'alcool allylique dont la chaîne alkyle en extrémité de la fonction ester comprend notamment de 16 à 44 atomes de carbone, de préférence au moins 18 atomes de carbone, par exemple au moins 22 atomes de carbone.

10

13. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dont le taux de greffage du corps gras (A) est compris entre 5 et 60%, selon l'une des formules suivantes (eq1), (eq2) ou (eq3) selon que le corps gras (A) comprend respectivement uniquement des insaturations (eq1), uniquement des fonctions hydroxyles (eq2) ou à la fois des insaturations et des

15 fonctions hydroxyles (eq3):

$$\text{taux de greffage} = \left(\frac{A2}{A1} \right) \quad (\text{eq1})$$

$$\text{taux de greffage} = \left(\frac{B2}{B1} \right) \quad (\text{eq2})$$

$$\text{taux de greffage} = \left(\frac{A2}{A1} \right) + \left(\frac{B2}{B1} \right) \quad (\text{eq3})$$

dans laquelle :

20
$$\left(\frac{A2}{A1} \right) = \left(\frac{\text{nombre d'insaturations polymérisées}}{\text{nombre d'insaturations initiales}} \right)$$

$$\left(\frac{B2}{B1} \right) = \left(\frac{\text{nombre de fonctions hydroxyles substituées}}{\text{nombre de fonctions hydroxyles initiales}} \right)$$

14. Copolymère selon les revendications 1 à 13, dont la masse moléculaire est comprise entre 10 000 et 1.10^6 g/mol, de préférence comprise entre 15 000 et 500 000 g/mol, plus

25

préférentiellement comprise entre 20 000 et 250 000 g/mol, par exemple entre 25 000 et 80 000 g/mol.

15. Procédé de préparation d'un copolymère par polymérisation radicalaire d'un corps gras (A) comprenant des insaturations et/ou des fonctions hydroxyles avec au moins un

30

monomère (B) comprenant au moins une fonction polymérisable par polymérisation

radicalaire et comprenant soit au moins une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, soit une fonction réactive.

- 5** 16. Procédé de modification des propriétés rhéologiques d'un milieu non aqueux par addition dans ce milieu d'un copolymère selon les revendications 1 à 14.
17. Procédé selon la revendication 16, pour lequel les propriétés rhéologiques modifiées sont la présence d'un seuil rhéologique et/ou la viscosité, et/ou les propriétés de gélification.
- 10** 18. Procédé selon la revendication 17, pour lequel le copolymère est ajouté en une proportion comprise entre 0,1 et 20 % en masse, par exemple entre 0,5 et 15% en masse, de préférence entre 1 et 7% en masse par rapport à la masse totale du milieu non aqueux.
- 15** 19. Procédé selon la revendication 17, pour lequel le copolymère est ajouté en une proportion supérieure à 40% en poids, par exemple supérieure à 50% en poids, par exemple supérieure à 60% en poids, par exemple supérieure à 70% en poids, par exemple supérieure à 80% en poids, par exemple supérieure à 90% en poids dudit milieu non aqueux.

1/1

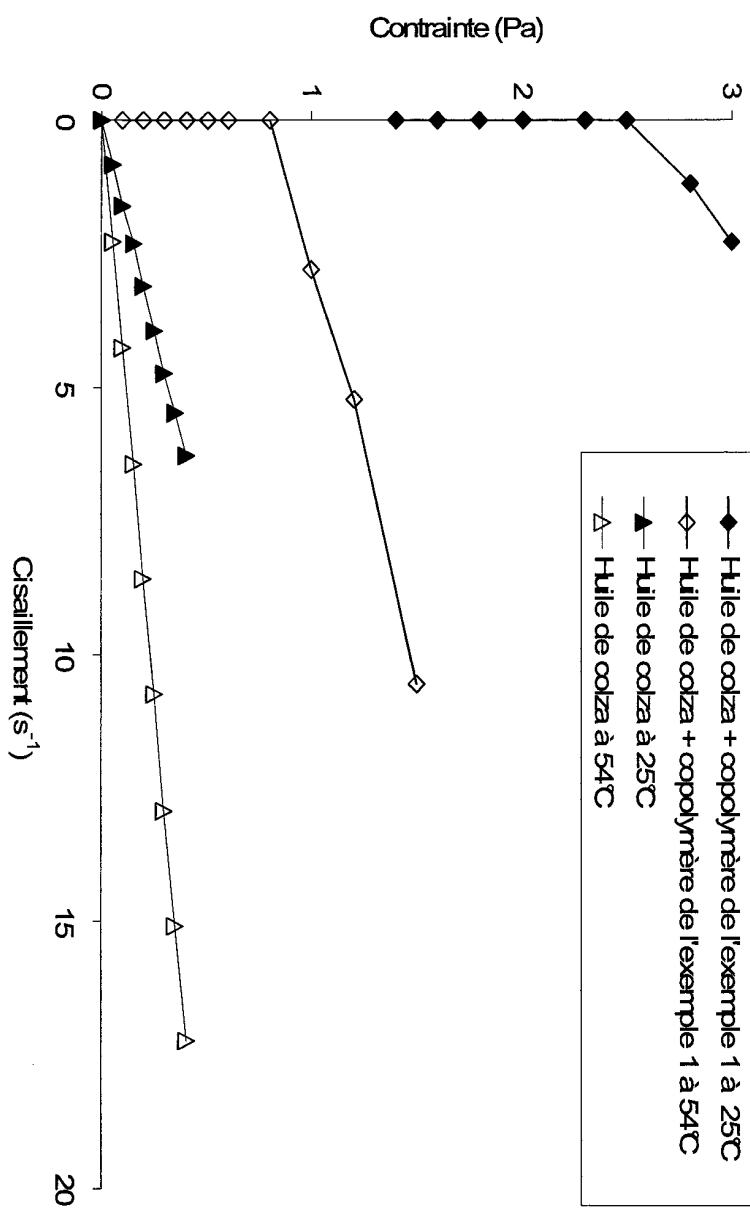


Figure 1



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche
voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 751130
FR 1153636

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DE 42 24 456 A1 (BASF AG [DE]) 27 janvier 1994 (1994-01-27) * exemples 4,5 *	1,3-7, 14-19	C08F289/00 C08L91/00 C08L101/12
X	FR 2 455 478 A1 (OREAL OREAL [FR]) 28 novembre 1980 (1980-11-28) * exemple 7 *	1,3-7, 14-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C08L
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		27 juillet 2011	Rouault, Yannick
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 751130
FR 1153636

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1, 3-7, 14-19(toutes en partie)

Copolymère selon la revendication 1, le corps gras (A) comprenant des insaturations et le monomère (B) comportant une fonction réactive

2. revendications: 1-19(en partie)

Copolymère selon la revendication 1, le corps gras (A) comprenant des insaturations et le monomère (B) comprenant au moins une chaîne alkyle

3. revendications: 1-19(en partie)

Copolymère selon la revendication 1, le corps gras (A) comprenant des fonctions hydroxyles et le monomère (B) comprenant au moins une chaîne alkyle

4. revendications: 1, 3-7, 14-19(toutes en partie)

Copolymère selon la revendication 1, le corps gras (A) comprenant des fonctions hydroxyles et le monomère (B) comportant une fonction réactive

La première invention a été recherchée.

Les documents cités détruisent la nouveauté de la présente demande lorsque le corps gras (A) est choisi parmi les corps gras comprenant des insaturations et lorsque le monomère (B) comporte une fonction réactive. Ces documents ne détruisent pas la nouveauté de la présente demande lorsque

- le corps gras (A) comprend des insaturations et le monomère (B) comprend au moins une chaîne alkyle
- le corps gras (A) comprend des fonctions hydroxyles et le monomère (B) comprend au moins une chaîne alkyle
- le corps gras (A) comprend des fonctions hydroxyles et le monomère (B) comporte une fonction réactive.

Ces trois groupes d'inventions ne sont pas liés au premier ni entre eux par une caractéristique inventive commune.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1153636 FA 751130**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-07-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4224456	A1	27-01-1994	AU 662071 B2	17-08-1995
			AU 4567993 A	14-02-1994
			WO 9402650 A1	03-02-1994
			EP 0607388 A1	27-07-1994
			ES 2108289 T3	16-12-1997
			JP 6511284 T	15-12-1994
			US 5620748 A	15-04-1997

FR 2455478	A1	28-11-1980	BE 883107 A1	05-11-1980
			CA 1155059 A1	11-10-1983
			DE 3017017 A1	20-11-1980
			GB 2050393 A	07-01-1981
			IT 1131110 B	18-06-1986
			JP 55152796 A	28-11-1980
			US 4366099 A	28-12-1982
