

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/207945 A1

(43) Date de la publication internationale
07 décembre 2017 (07.12.2017)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 220/06 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/051396

Publiée:
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(22) Date de dépôt international :
02 juin 2017 (02.06.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1655077 03 juin 2016 (03.06.2016) FR

(71) Déposant : COATEX [FR/FR] ; 35 rue Ampère, 69730 Genay (FR).

(72) Inventeurs : CHAMPAGNE, Clémentine ; 46 rue de Margnolles, 69300 Caluire-et-Cuire (FR). SUAU, Jean-Marc ; 60 chemin Perrault, 69480 Lucenay (FR).

(74) Mandataire : BALMEFREZOL, Ludovic ; 35 rue Ampère, 69730 Genay (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: COPOLYMER HAVING THICKENING AND SUSPENSION PROPERTIES

(54) Titre : COPOLYMÈRE ÉPAISSISSANT ET SUSPENSIF

(57) Abstract: The invention relates to the field involved in the production of aqueous compositions comprising rheology modifying agents, in particular the production of aqueous detergent or cosmetic compositions having improved thickening and clarity properties, as well as good suspension properties. In particular, the invention relates to a rheology modifying agent which is a copolymer obtained by means of polymerisation of at least one crosslinking monomer with at least one anionic monomer comprising at least one polymerisable ethylenic unsaturation and at least one hydrophobic non-ionic monomer comprising at least one polymerisable ethylenic unsaturation.

(57) Abrégé : L'invention concerne le domaine de la préparation de compositions aqueuses comprenant des agents modificateurs de rhéologie, notamment la préparation de compositions aqueuses cosmétiques ou détergentes possédant des propriétés d'épaississement et de clarté améliorées ainsi que de bonnes propriétés suspensivantes. En particulier, l'invention concerne un agent modificateur de rhéologie qui est un copolymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère réticulant avec au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable et au moins un monomère non ionique hydrophobe comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable.



WO 2017/207945 A1

COPOLYMÈRE ÉPAISSISSANT ET SUSPENSIF

DESCRIPTION

L'invention concerne le domaine de la préparation de compositions aqueuses comprenant
5 des agents modificateurs de rhéologie, notamment la préparation de compositions aqueuses cosmétiques ou détergentes possédant des propriétés d'épaississement et de clarté améliorées ainsi que de bonnes propriétés suspensivantes.

En particulier, l'invention concerne un agent modificateur de rhéologie qui est un
10 copolymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère réticulant avec au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable et au moins un monomère non ionique hydrophobe comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable.

On connaît des agents modificateurs de rhéologie, également appelés agents épaississants
15 ou agents de viscosité. Généralement, ils sont présents dans les compositions nettoyantes, par exemple dans des compositions de soin ou d'hygiène de la personne, notamment des compositions cosmétiques, ou dans des compositions d'entretien, notamment dans des produits détergents. De manière habituelle, ces compositions sont riches en composés tensioactifs.

Ces agents influencent les propriétés rhéologiques de la formulation, en particulier la
20 viscosité ainsi que les propriétés optiques ou esthétiques telles que la clarté. Ces agents influencent également la capacité à suspendre et à stabiliser des particules au sein de la formulation.

Parmi les agents modificateurs de rhéologie couramment utilisés dans les formulations
25 aqueuses, on peut citer les copolymères solubles ou gonflables en milieu alcalin (polymères ASE pour Alkali-Soluble Emulsions ou Alkali-Swellable Emulsions). On peut également citer les copolymères solubles ou gonflables en milieu alcalin et modifiés hydrophobiquement (polymères HASE pour Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions ou Hydrophobically modified Alkali-Swellable Emulsions).

On connaît également des compositions aqueuses comprenant des copolymères ASE ou
30 des copolymères HASE comme agents modificateurs de rhéologie.

Pour ces compositions aqueuses, on cherche notamment à améliorer leurs propriétés ou leurs performances pour une large gamme de pH. En particulier, on cherche à obtenir des compositions aqueuses possédant une clarté élevée, de bonnes propriétés en termes d'effet épaississant ainsi que de bonnes propriétés suspensivantes.

Le contrôle de la viscosité et l'obtention de compositions aqueuses sous la forme d'une phase continue et limpide sont particulièrement recherchés, en particulier pour une large gamme de pH.

Ainsi, les propriétés et les performances des compositions aqueuses doivent pouvoir être mises en œuvre tant à des valeurs de pH acide qu'à des valeurs de pH neutre ou basique.

Une composition aqueuse possède de bonnes propriétés suspensivantes ou un bon pouvoir suspensif lorsqu'elle est capable de maintenir en suspension des particules dans sa phase continue. Cette capacité doit pouvoir durer dans le temps afin d'obtenir des compositions aqueuses stables, par exemple lors de leur stockage.

Généralement, les propriétés suspensivantes sont évaluées par application d'un test applicatif de suspension qui permet de déterminer la valeur du module d'élasticité G' et la valeur de $\tan(\delta)$ de la composition aqueuse comprenant un agent modificateur de rhéologie.

De manière générale, les particules à suspendre dans la phase continue de la composition aqueuse sont des corps solides, pleins ou creux. Ces particules à suspendre peuvent également être des entités liquides non miscibles avec la phase continue de la composition aqueuse ou encore des corps encapsulés ou des corps gazeux qui peuvent être caractérisés par des formes, des textures, des structures, des compositions, des couleurs et des propriétés finales différentes.

À titre indicatif, on peut citer les particules exfoliantes, par exemple les particules de polyéthylène, les coquilles de fruits pilées, les pierres ponce. On peut également citer les particules nourrissantes, par exemple les sphères de collagène, ainsi que les particules nacrant, par exemple le mica titane, les glycols distéarates, ou encore les particules esthétiques, par exemple les bulles d'air, les paillettes, les pigments éventuellement colorés.

Habituellement, les particules à suspendre peuvent être de taille assez variable. Par exemple, les bulles d'air peuvent avoir une taille de 1 mm, 2 mm ou 3 mm.

La clarté ou la limpidité des compositions aqueuses peut être évaluée par mesure de leur transmittance, généralement exprimée en pourcentage. Une composition est considérée claire ou limpide si elle présente une transmittance, pour une longueur d'onde de 500 nm, d'au moins 60 %, de préférence d'au moins 70 % et plus préférentiellement encore d'au moins 80 %.

Le document FR 3000085 divulgue la préparation d'une composition aqueuse pour gel douche comprenant des particules en suspension dans une phase continue limpide. Le

composé réticulant utilisé est le diméthacrylate d'éthylène glycol (EDMA) ou bien le triméthacrylate de triméthylolpropane (TMP-TMA). Les documents FR 1363955 et FR 1329008 décrivent la préparation d'esters de monoacides aliphatiques carboxyliques α,β -éthyléniques et d'alcool homopérillique. L'article de Ferret *et al.* intitulé *Acryloxy and methacryloxy palladation of alkenes* divulgue une méthode de préparation à partir

5

d'acrylates ou de méthacrylates avec des alcènes dont un dérivé périllyle. Les agents modificateurs de rhéologie de l'état de la technique et les compositions aqueuses de l'état de la technique les comprenant ne donnent pas toujours satisfaction et conduisent à des problèmes liés à ces nombreuses propriétés recherchées.

10

Il existe donc un besoin pour l'homme du métier de disposer d'agents modificateurs de rhéologie possédant des propriétés améliorées, en particulier des propriétés présentes au sein de compositions aqueuses.

L'invention permet d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes rencontrés avec les agents modificateurs de rhéologie de l'état de la technique.

15

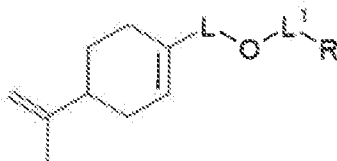
Ainsi, l'invention fournit un copolymère (P1) obtenu par réaction de polymérisation :

(a) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable,

(b) d'au moins un monomère non ionique hydrophobe comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable et

20

(c) d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- L¹ représente une liaison directe ou C(O),
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH, Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et

30

- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

De préférence selon l'invention, un groupement monoalkoxylé ou polyalkoxylé comprend un ou plusieurs groupements alkoxy, en particulier oxyéthylène ou oxypropylène ou leurs
5 combinaisons. Un tel nombre peut aller de 1 à 50, de préférence de 1 à 10, groupements oxyéthylènes ou oxypropylènes ou leurs combinaisons.

Selon l'invention, lors de la réaction de polymérisation, les monomères peuvent être introduits séparément ou bien sous la forme d'un ou plusieurs mélanges de ces monomères. De manière préférée, les monomères sont introduits sous la forme d'un mélange.

10 De manière préférée selon l'invention, le monomère anionique (a) est un monomère anionique comprenant une fonction vinylique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique. De manière plus préférée, il s'agit d'un monomère choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique, un sel d'acide maléique, un sel
15 d'acide itaconique, un sel d'acide crotonique, un sel d'acide cinnamique et leurs mélanges.

De manière plus préférée selon l'invention, le monomère anionique (a) est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique et leurs mélanges. De manière encore plus préférée selon l'invention, le monomère anionique (a) est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs
20 mélanges. Le monomère (a) plus particulièrement préféré est l'acide méthacrylique.

De manière également préférée selon l'invention, le monomère anionique (a) est mis en œuvre en une quantité d'au moins 20 % molaire, de préférence de 25 à 60 % molaire, en particulier de 30 à 55 % molaire, par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

De manière préférée selon l'invention, le monomère non ionique hydrophobe (b) est un
25 monomère non ionique hydrophobe comprenant une fonction vinylique polymérisable.

De manière avantageuse, le monomère non ionique hydrophobe (b) est choisi parmi les esters d'acide acrylique, les esters d'acide méthacrylique, les amides d'acide acrylique, les amides d'acide méthacrylique, les nitriles d'acide acrylique, les nitriles d'acide méthacrylique ou encore parmi l'acrylonitrile, le styrène, le méthylstyrène et le
30 diisobutylène.

De préférence, le monomère non ionique hydrophobe (b) est choisi parmi les acrylates de C₁-C₈-alkyle, les méthacrylates de C₁-C₈-alkyle, les maléates de C₁-C₈-alkyle, les itaconates de C₁-C₈-alkyle, les crotonates de C₁-C₈-alkyle, les cinnamates de C₁-C₈-alkyle et leurs mélanges, de préférence l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de

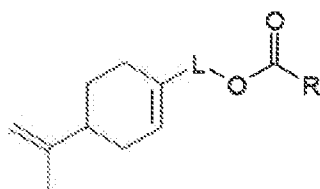
butyle, l'acrylate de 2-éthyle-hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et leurs mélanges. De manière particulièrement préférée, le monomère non ionique hydrophobe (b) est choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle et leurs mélanges. Le monomère non ionique hydrophobe (b) plus particulièrement préféré est l'acrylate d'éthyle.

De manière également préférée selon l'invention, le monomère non ionique hydrophobe (b) est mis en œuvre en une quantité de 30 à 80 % molaire, de préférence de 35 à 75 % molaire, plus préférentiellement de 45 à 70 % molaire, par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

De manière particulièrement préférée, le copolymère (P1) peut être préparé à partir de monomère anionique (a) choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs mélanges, préférentiellement l'acide méthacrylique, et de monomère non ionique hydrophobe (b) choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle et leurs mélanges, préférentiellement l'acrylate d'éthyle.

Outre les monomères (a) et (b), la préparation du copolymère (P1) selon l'invention met en œuvre au moins un monomère de formule (I). Ce monomère de formule (I) comprend au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables qui sont de natures différentes. Le monomère de formule (I) est avantageusement un monomère réticulant. De manière particulièrement essentielle, le monomère de formule (I) est un monomère réticulant dont les deux insaturations éthyléniques polymérisables ont des propriétés différentes qui confèrent des propriétés réticulantes spécifiques au monomère de formule (I).

De manière préférée selon l'invention, le monomère (c) est un composé de formule (I-A) :



(I-A)

dans laquelle :

- L représente CH_2 , CH_2 monoalkoxylé ou CH_2 polyalkoxylé,
- R représente $-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OH}$,
 $-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OH}$,
 $\text{Q}^3\text{OQ}^4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ou $\text{Q}^3\text{OQ}^4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$,

- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

De manière plus référée selon l'invention, le monomère (c) est un composé de formule (I-A) dans laquelle :

- L représente CH₂ et
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH.

De manière également plus préférée selon l'invention, le monomère (c) est un composé de formule (I-A) dans laquelle :

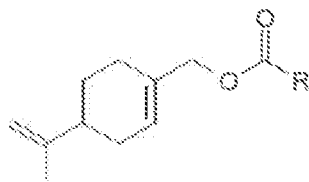
- L représente CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- R représente Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

Ainsi, l'invention fournit un copolymère (P1) obtenu par réaction de polymérisation :

(a) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable,

(b) d'au moins un monomère non ionique hydrophobe comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable et

(c) d'au moins un monomère de formule (I-A) :



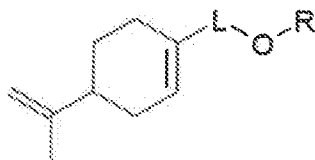
(I-A)

dans laquelle R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH.

De manière particulièrement préférée selon l'invention, le monomère (c) est un composé choisi parmi :

- un composé (c1) de formule (I-A) dans laquelle L représente CH_2 et R représente $-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$ et
- un composé (c2) de formule (I-A) dans laquelle L représente CH_2 et R représente $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

5 De manière également préférée selon l'invention, le monomère (c) est un composé de formule (I-B) :



(I-B)

dans laquelle :

- L représente CH_2 , CH_2 monoalkoxylé ou CH_2 polyalkoxylé,
- 10 - R représente $-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $\text{Q}^3\text{OQ}^4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ou $\text{Q}^3\text{OQ}^4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$,
- Q^3 représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
- 15 - Q^4 représente CH_2 , CH_2-CH_2 , CH_2 monoalkoxylé, CH_2-CH_2 monoalkoxylé, CH_2 polyalkoxylé ou CH_2-CH_2 polyalkoxylé.

De manière plus préférée selon l'invention, le monomère (c) est un composé de formule (I-B) dans laquelle :

- 20 - L représente CH_2 ,
- R représente $-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $\text{Q}^3\text{OQ}^4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ou $\text{Q}^3\text{OQ}^4\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$,
- Q^3 représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
- 25 - Q^4 représente CH_2 , CH_2-CH_2 , CH_2 monoalkoxylé, CH_2-CH_2 monoalkoxylé, CH_2 polyalkoxylé ou CH_2-CH_2 polyalkoxylé.

De manière également plus préférée selon l'invention, le monomère (c) est un composé de formule (I-B) dans laquelle :

- 30 - L représente CH_2 monoalkoxylé ou CH_2 polyalkoxylé,

- R représente $-C(H)=CH_2$, $-C(CH_3)=CH_2$, $-C(H)=C(H)C(O)OH$,
 $-C(H)=C(H)CH_3$, $-C(=CH_2)CH_2C(O)OH$, $-CH_2C(=CH_2)C(O)OH$,
 $Q^3OQ^4OC(O)C(CH_3)=CH_2$ ou $Q^3OQ^4OC(O)C(H)=CH_2$,
- Q^3 représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de
 5 préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate
 (IPDI) et
- Q^4 représente CH_2 , CH_2-CH_2 , CH_2 monoalkoxylé, CH_2-CH_2 monoalkoxylé, CH_2
 polyalkoxylé ou CH_2-CH_2 polyalkoxylé.

De manière également préférée selon l'invention, le monomère (c) est mis en œuvre en
 10 une quantité de moins de 5 % molaire, de préférence de 0,01 à 5 % molaire et plus
 préférentiellement de 0,02 à 4 % molaire ou de 0,02 à 2 % molaire ou encore de 0,04 à
 0,5 % molaire, par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

Ces composés de formules (I), (I-A) ou (I-B) selon l'invention peuvent être préparés selon
 un procédé comprenant la réaction selon le Schéma 1 au cours de laquelle la température
 15 est généralement comprise entre 50°C et 250°C et qui peut mettre en œuvre un agent
 inhibiteur de radicaux.

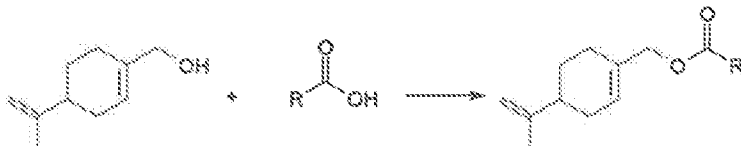


Schéma 1

Selon l'invention, le copolymère (P1) est préparé par une réaction de polymérisation
 20 comprenant la mise en œuvre de monomères (a) et (b) et de monomère (c) de formules (I),
 (I-A) ou (I-B). Le copolymère (P1) peut donc être préparé à partir de ces seuls monomères
 (a), (b) et (c) de formules (I), (I-A) ou (I-B).

Le copolymère (P1) peut également être préparé à partir de ces trois types de monomères
 associés à d'autres monomères. Ainsi, outre les monomères (a) et (b) et le monomère (c)
 25 de formules (I), (I-A) ou (I-B), la réaction de polymérisation pour préparer le copolymère
 (P1) peut mettre en œuvre un ou plusieurs autres monomères.

De manière avantageuse, le copolymère (P1) peut être préparé par une réaction de
 polymérisation mettant également en œuvre au moins un monomère non ionique (d),
 différent du monomère (b), comprenant une fonction vinylique polymérisable et une
 30 chaîne hydrocarbonée comprenant au moins 10 atomes de carbone. Selon l'invention, le
 monomère non ionique (d) est, de préférence, choisi parmi :

- un monomère (d1) comprenant une fonction vinylique polymérisable et une chaîne hydrocarbonée en C₁₂-C₃₆ et
- un monomère (d2) comprenant une fonction vinylique polymérisable, une chaîne hydrocarbonée en C₁₂-C₃₆ et de 1 à 150, de préférence de 15 à 50 et plus

5

préférentiellement de 20 à 30, groupements alkylène-oxy.

Pour le monomère non ionique (d2), les groupements oxy-alkylènes préférés sont les groupements ethoxy (OE), propoxy (PO) et butoxy (BO), en particulier le groupement ethoxy (OE). Un monomère non ionique (d2) préféré est un composé de formule (II) :



10

dans laquelle :

- R¹ représente indépendamment une fonction vinylique polymérisable,
- R² représente indépendamment :
 - o une chaîne hydrocarbonée comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence une chaîne hydrocarbonée en C₁₂-C₃₆ ou
 - o une chaîne hydrocarbonée comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence une chaîne hydrocarbonée en C₁₂-C₃₆ et au moins un hétéroatome choisi parmi O, S, N et P et
- m, p et q, identiques ou différents, représentent indépendamment un nombre entier ou décimal allant de 0 à 150, la somme de m, p et q étant non nulle.

15

De manière préférée, R¹ représente une fonction vinylique polymérisable choisie parmi un groupement vinyl, un groupement méthylvinyl, un groupement acrylate, un groupement méthacrylate, un groupement allyl, un groupement méthallyl.

20

Comme composé (d2) particulier, on peut citer le composé (d2-1) de formule (II) dans laquelle R¹ représente un groupement -OC(O)C(CH₃)=CH₂, R² représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée comportant 16 atomes de carbone (2-hexyldécanyl), m représente

25

25 et p et q représentent 0.

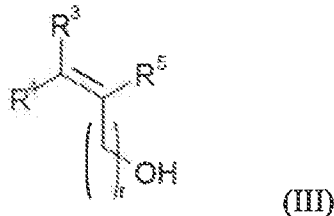
30

De manière également avantageuse, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre de 0,01 à 10 % molaire de monomère (d), par rapport à la quantité molaire totale de monomères. De manière préférée, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre de 0,02 à 5 % molaire ou de 0,02 à 2 % molaire de monomère (d), par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

De manière avantageuse, le copolymère (P1) peut être préparé par une réaction de polymérisation mettant également en œuvre au moins un monomère ionique ou non

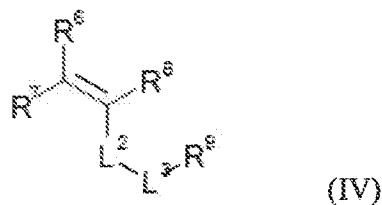
ionique (e), différent du monomère (a) et du monomère (b). De préférence selon l'invention, le monomère ionique ou non ionique (e) est choisi parmi :

- l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ou un de ses sels,
- les télomères, de préférence les dimères, les trimères ou les tétramères insaturés de l'acide acrylique,
- 5 - les monomères de formule (III) :



dans laquelle :

- R^3 , R^4 et R^5 , identiques ou différents, représentent indépendamment H ou CH_3 et
- r représente indépendamment 1, 2 ou 3 et
- les monomères de formule (IV), notamment HEMA, HPMA et HPA :



dans laquelle :

- 15 - R^6 , R^7 et R^8 , identiques ou différents, représentent indépendamment H ou CH_3 ,
- R^9 représente H ou CH_3 ,
- L^2 représente indépendamment une liaison directe ou un groupement choisi parmi O, $C(=O)O$, CH_2CH_2 et CH_2 et
- L^3 représente indépendamment une liaison directe ou de 1 à 150, de préférence
- 20 de 15 à 100 et plus préférentiellement de 25 à 75 groupements alkylène-oxy.

Pour le monomère ionique ou non ionique (e), les groupements oxy-alkylènes préférés sont les groupements ethoxy (OE), propoxy (PO) et butoxy (BO), en particulier le groupement ethoxy (OE).

- 25 Selon l'invention, un groupement ethoxy (OE) est un résidu $-CH_2-CH_2-O$, un groupement propoxy (PO) est un groupement ethoxy substitué par un radical méthyle sur l'un des atomes de carbone en remplacement d'un atome d'hydrogène et un groupement butoxy

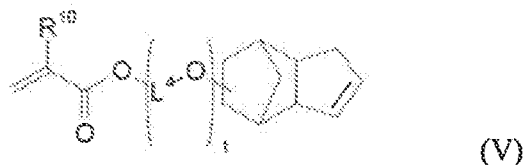
(BO) est un groupement ethoxy substitué par un radical éthyle sur l'un des atomes de carbone en remplacement d'un atome d'hydrogène.

Selon l'invention, parmi les monomères (e) de formule (IV) préférés, on connaît :

- 5 - HEMA ou hydroxyéthyl méthacrylate qui est un composé de formule (IV) dans laquelle R^6 , R^7 et R^9 représentent H, R^8 représente CH_3 , L^2 représente $C(O)O$ et L^3 représente un groupement éthylène-oxy,
- HPMA ou hydroxypropyl méthacrylate qui est un composé de formule (IV) dans laquelle R^6 , R^7 et R^9 représentent H, R^8 représente CH_3 , L^2 représente $C(O)O$ et L^3 représente un groupement propylène-oxy et
- 10 - HPA ou hydroxypropyl acrylate qui est un composé de formule (IV) dans laquelle R^6 , R^7 , R^8 et R^9 représentent H, L^2 représente $C(O)O$ et L^3 représente un groupement propylène-oxy.

De manière également avantageuse, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre de 0,01 à 25 % molaire de monomère (e), par rapport à la quantité molaire totale de monomères. De manière préférée, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre de 0,02 à 15 % molaire ou de 0,02 à 10 % molaire de monomère (e), par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

De manière avantageuse, le copolymère (P1) peut être préparé par une réaction de polymérisation mettant également en œuvre au moins un autre monomère (f). Le monomère (f) est avantageusement un monomère réticulant, hydrophile, hydrophobe ou amphiphile et il est généralement un composé comprenant plusieurs insaturations éthyléniques. Il est distinct du monomère de formule (I) selon l'invention. Le monomère (f) peut être un composé de formule (V) :



25 dans laquelle :

- R^{10} représente indépendamment H ou CH_3 ,
- L^4 représente indépendamment un groupement C_1 - C_{20} -alkylène linéaire ou ramifié et
- t représente indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30, par exemple
- 30 de 1 à 20, en particulier de 1 à 15, notamment de 1 à 10.

Le monomère (f) peut également être choisi parmi les di(méth)acrylates comme le di(méth)acrylate de polyalkylène glycol, notamment le di(méth)acrylate de polypropylène glycol, le di(méth)acrylate d'éthylène glycol, le di(méth)acrylate de polyéthylène glycol, le di(méth)acrylate de triéthylène glycol, le di(méth)acrylate de 1,3-butylène glycol, le di(méth)acrylate de 1,6-butylène glycol, le di(méth)acrylate de 1,6-hexanediol, le di(méth)acrylate de néopentyl glycol, le di(méth)acrylate de 1,9-nonanediol, mais aussi le 2,2'-bis(4-(acryloxypropyloxy)-phényl)propane, le 2,2'-bis(4-(acryloxydiéthoxy)-phényl)propane et l'acrylate de zinc ; les composés tri(méth)acrylates tels que le tri(méth)acrylate de triméthylolpropane et le tri(méth)acrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le tri(méth)acrylate triméthyloléthane, le tri(méth)acrylate pentaérythritol et le tri(méth)acrylate de tétraméthylolméthane ; les composés tétra(méth)acrylates tels que le tétra(méth)acrylate de ditriméthylolpropane, le tétra(méth)acrylate de tétraméthylolméthane et le tétra(méth)acrylate de pentaérythritol ; les composés hexa(méth)acrylates tels que l'hexa(méth)acrylate de dipentaérythritol ; les composés penta(méth)acrylates tels que le penta(méth)acrylate de dipentaérythritol ; les composés allyls tels que l'allyl (méth)acrylate, le diallylphthalate, l'itaconate de diallyl, le fumarate de diallyl, le maléate de diallyl ; les éthers polyallyls du sucrose ayant de 2 à 8 groupes par molécule, les éthers polyallyls du pentaérythritol tels que le pentaérythritol diallyl éther, le pentaérythritol triallyl éther et le pentaérythritol tetraallyl éther ; les éthers polyallyls du triméthylolpropane tels que l'éther diallyl triméthylolpropane et l'éther triallyl triméthylolpropane. D'autres composés polyinsaturés incluent le divinyl glycol, le divinyl benzène, le divinylcyclohexyl et le méthylènebisacrylamide.

Le monomère (f) peut également être préparé par une réaction d'estérification d'un polyol avec un anhydride insaturé tel que l'anhydride acrylique, l'anhydride méthacrylique, l'anhydride maléique ou l'anhydride itaconique . Pour obtenir le monomère (f), on peut également utiliser des composés choisis parmi polyhaloalkanoles tels que le 1,3-dichloroisopropanol et le 1,3-dibromoisopropanol ; haloépoxyalkanes tels que l'épichlorohydrine, l'épibromohydrine, le 2-méthyl épichlorohydrine et l'épiiodohydrine ; polyglycidyls éthers tels que le 1,4-butanediol diglycidyl éther, glycérine-1,3-diglycidyl éther, éthylène glycol diglycidyl éther, propylène glycol diglycidyl éther, diéthylène glycol diglycidyl éther, néopentyl glycol diglycidyl éther, polypropylène glycol diglycidyl éther, bisphénol A-épichlorohydrine époxy résine et des mélanges.

Le monomère (f) peut également être choisi parmi les réticulants trifonctionnels. Il peut s'agir en particulier du tri(méth)acrylate de triméthylolpropane (TMPTA) ou du tri(méth)acrylate de triméthylolpropane éthoxylé (tel que par exemple le TMPTA 3OE).

Le monomère (f) peut également être choisi parmi tri(méth)acrylate de triméthylolpropane, tri(méth)acrylate de triméthylolpropane éthoxylé, di(méth)acrylate d'éthylène glycol, méthylènebisacrylamide, diallylphthalate, diallylmaléate et leurs mélanges.

Le monomère (f) peut également être un mélange de deux monomères distincts, par exemple EGDCPEA (éthylène glycol dicyclopentényl éther acrylate) et TMPTA ou encore EGDCPEA et TMPTA 3OE.

Selon l'invention, le monomère (f) est, de préférence, choisi parmi un composé de formule (V), le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diacrylate d'éthylène glycol, le méthylènebisacrylamide, le diallylphthalate, le diallylmaléate et leurs mélanges.

De manière également avantageuse, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre moins de 5 % molaire, de préférence de 0,01 à 4 % molaire, en particulier de 0,02 à 2 % molaire, notamment de 0,04 à 1 % molaire de monomère (f), par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

De manière également avantageuse, le copolymère (P1) peut être préparé par une réaction de polymérisation mettant également en œuvre au moins un monomère (g). Le monomère (g) est avantageusement un monomère réticulant, hydrophile, hydrophobe ou amphiphile et il est généralement un composé comprenant plusieurs insaturations éthyléniques. Il est distinct du monomère de formule (I) selon l'invention. Le monomère (g) peut être un composé de formule (VI) :



(VI)

dans laquelle :

- R¹¹ représente indépendamment H ou CH₃,
- R¹² représente indépendamment -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH,
- L^S représente indépendamment un groupement éthylène, propylène ou butylène et
- u représente indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal allant de 1 à 30.

De manière préférée selon l'invention, le monomère (g) est un composé de formule (VI) dans laquelle u représente un nombre entier ou décimal allant de 1 à 18, de 1 à 15 ou de 2 à 16 ou encore de 2 à 12.

De manière particulièrement préférée selon l'invention, le monomère (g) est un composé (g1) de formule (VI) dans laquelle R¹¹ représente H, R¹² représente -C(H)=CH₂, L⁵ représente CH₂-CH₂ et u représente 10 (numéro CAS 99742-80-0). De manière également particulièrement préférée selon l'invention, le monomère (g) est un composé (g2) de formule (VI) dans laquelle R¹¹ représente H, R¹² représente -C(CH₃)=CH₂, L⁵ représente CH₂-CH₂ et u représente 3,5 (numéro CAS 121826-50-4). De manière également particulièrement préférée selon l'invention, le monomère (g) est un composé (g3) de formule (VI) dans laquelle R¹¹ représente H, L⁵ représente CH₂-CH₂, R¹² représente -C(CH₃)=CH₂ et u représente 10 (numéro CAS 121826-50-4).

Ces composés de formule (VI) sont connus en tant que tels et peuvent être préparés selon les méthodes décrites dans l'état de la technique ou selon des méthodes pouvant être adaptées des méthodes décrites dans l'état de la technique. Le monomère (g) est généralement connu en tant que tel ou bien il peut être préparé à partir des méthodes de préparation décrites dans la demande de brevet US 2006-0052564.

De manière également avantageuse, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre moins de 5 % molaire, de préférence de 0,01 à 4 % molaire, en particulier de 0,02 à 2 % molaire, notamment de 0,04 à 1 % molaire de monomère (g), par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

Outre les différents monomères, la préparation du copolymère (P1) met également en œuvre au moins un agent de transfert de chaînes, de préférence choisi parmi les composés mercaptans, en particulier les composés mercaptans comprenant au moins quatre atomes de carbone tels que le butylmercaptan, le n-octylmercaptan, le n-dodécylmercaptan, le *tert*-dodécylmercaptan.

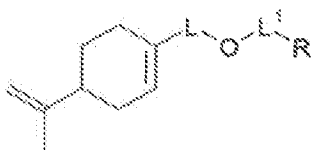
Le copolymère (P1) préparé selon l'invention est donc obtenu par une réaction de polymérisation. Cette réaction peut être une réaction de polymérisation radicalaire, par exemple une réaction de polymérisation en émulsion, en dispersion ou en solution. La polymérisation peut être conduite dans un solvant, en présence d'au moins un composé initiateur. Comme exemples de composés initiateurs, on connaît les sels de persulfate, notamment le persulfate d'ammonium.

De préférence, la réaction est une réaction de polymérisation radicalaire en émulsion. La polymérisation radicalaire en émulsion peut être réalisée en présence d'au moins un

composé tensioactif et éventuellement d'au moins un agent de transfert de chaînes permettant généralement de réguler la masse moléculaire des chaînes produites lors de la polymérisation. Comme composés tensioactifs susceptibles d'être utilisés, on connaît :

- les tensioactifs anioniques, par exemple un sel d'acide gras, un sel alkylsulfate comme le laurylsulfate de sodium, un sel d'alkyléther sulfate comme le lauryl éther sulfate de sodium, un sel alkylbenzènesulfonate comme le dodécylbenzènesulfonate de sodium, un sel alkylphosphate ou un sel sulfosuccinate diester, un sel cocoamphoacétate comme le sodium cocoamphoacétate, un sel cocoamphodiacétate comme le sodium cocoamphodiacétate, un sel lauroyl glutamate comme le sodium lauroyl glutamate, un sel cocoyl isethionate comme le sodium cocoyl isethionate, un sel lauroyl méthyl isethionate comme le sodium lauroyl méthyl isethionate, un sel méthyl cocoyl taurate comme le sodium méthyl cocoyl taurate, un sel méthyl oleyl taurate comme le sodium méthyl oleyl taurate, un sel lauroyl sarcosinate comme le sodium lauroyl sarcosinate, un sel laureth 3 sulfosuccinate comme le sodium laureth 3 sulfosuccinate, un sel cocoyl apple amino acide comme le sodium cocoyl apple aminate, un sel cocoyl oat amino acide comme le sodium cocoyl oat aminate,
- les tensioactifs non ioniques, par exemple un polyoxyéthylène alkyléther ou un ester d'acide gras polyoxyéthylène,
- les tensioactifs cationiques, par exemple les halogénures d'alkyl-ammoniums quaternaires et les halogénures d'aryl-ammoniums quaternaires,
- les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères, par exemple les tensioactifs comprenant un groupe bétaïne et
- leurs mélanges.

L'invention concerne également l'utilisation, pour la préparation d'un copolymère, de moins de 5 % molaire, par rapport à la quantité molaire totale de monomères mis en œuvre, d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

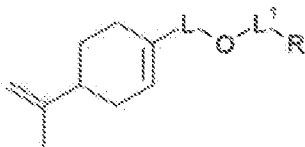
dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- L¹ représente une liaison directe ou C(O),

- R représente $-C(H)=CH_2$, $-C(CH_3)=CH_2$, $-C(H)=C(H)C(O)OH$,
 $-C(H)=C(H)CH_3$, $-C(=CH_2)CH_2C(O)OH$, $-CH_2C(=CH_2)C(O)OH$,
 $Q^3OQ^4OC(O)C(CH_3)=CH_2$ ou $Q^3OQ^4OC(O)C(H)=CH_2$,
- Q^3 représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de
 5 préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate
 (IPDI) et
- Q^4 représente CH_2 , CH_2-CH_2 , CH_2 monoalkoxylé, CH_2-CH_2 monoalkoxylé, CH_2
 polyalkoxylé ou CH_2-CH_2 polyalkoxylé.

L'invention concerne également l'utilisation, pour la préparation d'un copolymère, de
 10 moins de 5 % molaire, par rapport à la quantité molaire totale de monomères mis en œuvre,
 d'au moins un monomère de formule (I-A) ou de formule (I-B) selon l'invention.

De même, l'invention concerne l'utilisation, pour la réticulation d'un polymère ou d'un
 mélange de monomères, de moins de 5 % molaire, par rapport à la quantité molaire totale
 de monomères mis en œuvre, d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

15

dans laquelle :

- L représente CH_2 , CH_2 monoalkoxylé ou CH_2 polyalkoxylé,
- L^1 représente une liaison directe ou $C(O)$,
- R représente $-C(H)=CH_2$, $-C(CH_3)=CH_2$, $-C(H)=C(H)C(O)OH$,
 20 $-C(H)=C(H)CH_3$, $-C(=CH_2)CH_2C(O)OH$, $-CH_2C(=CH_2)C(O)OH$,
 $Q^3OQ^4OC(O)C(CH_3)=CH_2$ ou $Q^3OQ^4OC(O)C(H)=CH_2$,
- Q^3 représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de
 préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate
 (IPDI) et
- Q^4 représente CH_2 , CH_2-CH_2 , CH_2 monoalkoxylé, CH_2-CH_2 monoalkoxylé, CH_2
 25 polyalkoxylé ou CH_2-CH_2 polyalkoxylé.

Également, l'invention concerne l'utilisation, pour la réticulation d'un polymère ou d'un
 mélange de monomères, de moins de 5 % molaire, par rapport à la quantité molaire totale
 de monomères mis en œuvre, d'au moins un monomère de formule (I-A) ou de formule
 30 (I-B) selon l'invention.

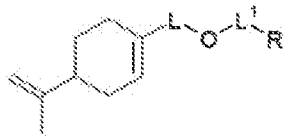
Ces utilisations selon l'invention peuvent également être définies selon les caractéristiques de préparation du copolymère (P1) selon l'invention.

Outre ce copolymère (P1) et son utilisation, l'invention concerne également un procédé de préparation de ce copolymère selon l'invention. Ainsi, l'invention fournit un procédé (1) de préparation d'un copolymère (P1) obtenu par réaction de polymérisation :

(a) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant une fonction vinylique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique,

(b) d'au moins un monomère non ionique hydrophobe comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable, de préférence un monomère non ionique hydrophobe comprenant une fonction vinylique polymérisable et

(c) d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- 15 - L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- L¹ représente une liaison directe ou C(O),
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH, Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- 20 - Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

25 L'invention fournit également un procédé (1) de préparation d'un copolymère (P1) obtenu par réaction de polymérisation :

(a) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant une fonction vinylique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique,

(b) d'au moins un monomère non ionique hydrophobe comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable, de préférence un monomère non ionique hydrophobe comprenant une fonction vinylique polymérisable et

5 (c) d'au moins un monomère de formule (I-A) ou de formule (I-B) selon l'invention.

Le procédé (1) selon l'invention est également défini par les monomères et par les conditions mis en œuvre pour la préparation du copolymère (P1) selon l'invention.

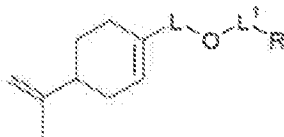
L'invention concerne également un procédé (2) de préparation d'un copolymère (P2) obtenu par réaction de polymérisation comprenant également la mise en œuvre lors de la réaction de polymérisation d'un copolymère (P1), obtenu préalablement lors de la réaction de polymérisation du procédé (1) selon l'invention.

Ainsi, le procédé (2) selon l'invention comprend la réaction de polymérisation d'un copolymère (P1) préparé préalablement selon l'invention avec :

15 (a) au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant une fonction vinylique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique,

(b) au moins un monomère non ionique hydrophobe comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable, de préférence un monomère non ionique hydrophobe comprenant une fonction vinylique polymérisable et

20 (c) au moins un monomère de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- L¹ représente une liaison directe ou C(O),
- 25 - R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH, Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate
- 30 (IPDI) et

- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

Le procédé (2) selon l'invention peut également comprendre la réaction de polymérisation d'un copolymère (P1) préparé préalablement selon l'invention avec :

5 (a) au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant une fonction vinylique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique,

(b) au moins un monomère non ionique hydrophobe comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable, de préférence un monomère non ionique hydrophobe comprenant une fonction vinylique polymérisable et

10 (c) au moins un monomère de formule (I-A) ou (I-B) selon l'invention.

Le procédé (2) selon l'invention est également défini par les monomères et par les conditions mis en œuvre pour la préparation du copolymère (P1) selon l'invention.

De manière avantageuse, le copolymère (P2) multiphasique selon l'invention peut être préparé de façon séquentielle, par polymérisation radicalaire en émulsion, en dispersion ou en solution. De préférence, au moins deux étapes consécutives sont mises en œuvre, une première étape permettant l'obtention d'un premier copolymère (P1), tandis qu'une deuxième étape de polymérisation met en œuvre un copolymère (P1).

Pratiquement, la première étape consiste à mettre en contact les monomères de préparation du copolymère (P1) avec un composé initiateur de polymérisation. Cette mise en contact peut être réalisée en mode discontinu, en mode batch, encore en mode semi-batch ou en mode semi-continu. Cette mise en contact peut être réalisée en une durée pouvant aller de plusieurs minutes à plusieurs heures.

La deuxième étape de préparation du copolymère (P2) peut comprendre :

- 25 - l'ajout des monomères de préparation du copolymère (P2) à un milieu de dispersion comprenant le copolymère (P1) déjà formé, par exemple selon un mode discontinu, un mode batch, un mode semi-batch ou un mode semi-continu, et selon une durée pouvant aller de plusieurs minutes à plusieurs heures et
- simultanément pour le mode semi-continu ou postérieurement pour le mode discontinu, l'introduction d'un composé initiateur de polymérisation.

30 Cette étape permet alors la formation d'un copolymère (P2) selon l'invention.

L'invention concerne donc également le copolymère (P2) pouvant être obtenu selon le procédé (2) selon l'invention.

De manière avantageuse, le copolymère (P2) selon l'invention est multiphasique. De manière également avantageuse, le copolymère (P2) selon l'invention comprend un cœur comprenant un premier copolymère (P1), totalement ou partiellement recouvert par un deuxième copolymère (P1), identique ou différent du premier copolymère (P1).

5 De manière préférée, le copolymère (P2) selon l'invention comprend un cœur comprenant un premier copolymère (P1), totalement ou partiellement recouvert par un deuxième copolymère (P1) pour lequel le rapport pondéral 1° copolymère (P1)/2° copolymère (P1) est compris entre 45/55 et 95/5, en particulier entre 60/40 et 90/10.

Les copolymères selon l'invention se révèlent particulièrement efficaces à titre d'agents
10 modificateurs de rhéologie dans une large gamme de compositions aqueuses ou encore en tant qu'agents épaississants et suspensifs. On peut citer les compositions aqueuses dans de nombreux domaines industriels et notamment les fluides de fracking en forage, les formulations pour la céramique, les sauces de couchage papetières. On cite en particulier des compositions lavantes renfermant des tensioactifs, telles que des compositions de soin
15 ou des compositions d'entretien («personal care» et «home care» en anglais) comprenant par exemple des compositions cosmétiques, d'hygiène de la personne, des produits de toilette et compositions nettoyantes pour une application sur le corps (incluant la peau, les cheveux, les ongles) des humains ou des animaux, par exemple des compositions de shampooing, ou encore des compositions utilisées pour le nettoyage ou le maintien des
20 conditions sanitaires, par exemple dans la cuisine, la salle de bain, les produits détergents, les produits de lessive, etc.

Les copolymères (P1) et (P2) selon l'invention possèdent des propriétés avantageuses. Ils peuvent donc être intégrés à des compositions aqueuses. Ainsi, l'invention fournit également une composition aqueuse comprenant au moins un copolymère (P1) selon
25 l'invention. L'invention fournit également une composition aqueuse comprenant au moins un copolymère (P2) selon l'invention. L'invention fournit également une composition aqueuse comprenant au moins un copolymère (P1) selon l'invention et au moins un copolymère (P2) selon l'invention.

De manière préférée, la composition aqueuse selon l'invention est une composition
30 cosmétique et peut comprendre :

- au moins un copolymère (P1) selon l'invention ou
- au moins un copolymère (P2) selon l'invention ou
- au moins un copolymère (P1) selon l'invention et au moins un copolymère (P2) selon l'invention.

Au sein de la composition selon l'invention, les copolymères (P1) et (P2) selon l'invention peuvent être présents en des quantités allant de 0,1 à 20 % en poids, en particulier de 0,5 à 12 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

5 Outre un copolymère selon l'invention, la composition selon l'invention peut comprendre une phase continue limpide et des particules en suspension réparties dans la phase continue. Le copolymère selon l'invention peut alors conférer à la composition, clarté et maintien en suspension des particules présentes.

10 Au moment de son utilisation, une telle composition selon l'invention ne nécessite généralement aucune étape de mélange, même si la composition a été stockée plusieurs semaines, voire plusieurs mois.

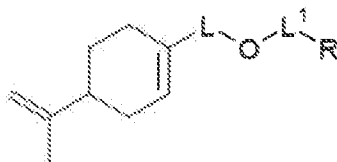
La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs composés tensioactifs, en particulier choisis parmi les tensioactifs anioniques, zwitterioniques ou amphotères, cationiques ou non ioniques et leurs mélanges. Elle peut également comprendre un ou plusieurs ingrédients actifs.

15 De manière plus préférée, la composition cosmétique selon l'invention a un pH allant de 3 à 9. De manière encore plus préférée, son pH va de 3 à 7. Encore plus préférentiellement, son pH va de 4 à 7.

L'invention concerne donc l'utilisation pour la préparation d'une composition aqueuse selon l'invention ou pour la préparation d'une composition cosmétique selon l'invention :

- 20
- d'au moins un copolymère (P1) selon l'invention ou
 - d'au moins un copolymère (P2) selon l'invention ou
 - d'au moins un copolymère (P1) selon l'invention et d'au moins un copolymère (P2) selon l'invention.

L'invention concerne également un composé de formule (I) :



(I)

25

dans laquelle :

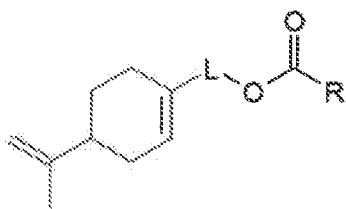
- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- L¹ représente une liaison directe ou C(O),
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH,
- 30 -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH,
- Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,

- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et

5 - Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé,

à l'exception des composés de formule (I) pour lesquels L représente CH₂, L¹ représente C(O) et R représente -C(H)=CH₂ ou -C(CH₃)=CH₂ ou -C(H)=C(H)CH₃.

De même, l'invention concerne également un composé de formule (I-A)



(I-A)

10 dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
 - R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH,
 -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH,
 Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,

15 - Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et

- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé,

20 à l'exception des composés de formule (I-A) pour lesquels L représente CH₂ et R représente -C(H)=CH₂ ou -C(CH₃)=CH₂ ou -C(H)=C(H)CH₃.

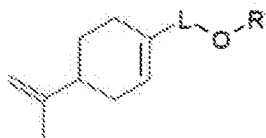
Des composés préférés selon l'invention sont des composé de formule (I-A) dans laquelle L représente CH₂ et R représente -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH ou -CH₂C(=CH₂)C(O)OH.

25 D'autres composés préférés selon l'invention sont des composés de formule (I-A) dans laquelle :

- L représente CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
 - R représente Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,

- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

De même, l'invention concerne également un composé de formule (I-B) :



(I-B)

dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH, Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

Des composés préférés selon l'invention sont des composés de formule (I-B) dans laquelle :

- L représente CH₂,
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH, Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

D'autres composés préférés selon l'invention sont des composés de formule (I-B) dans laquelle :

- L représente CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,

- R représente $-C(H)=CH_2$, $-C(CH_3)=CH_2$, $-C(H)=C(H)C(O)OH$,
 $-C(H)=C(H)CH_3$, $-C(=CH_2)CH_2C(O)OH$, $-CH_2C(=CH_2)C(O)OH$,
 $Q^3OQ^4OC(O)C(CH_3)=CH_2$ ou $Q^3OQ^4OC(O)C(H)=CH_2$,
- 5 - Q^3 représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de
préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate
(IPDI) et
- Q^4 représente CH_2 , CH_2-CH_2 , CH_2 monoalkoxylé, CH_2-CH_2 monoalkoxylé, CH_2
polyalkoxylé ou CH_2-CH_2 polyalkoxylé.

10

EXEMPLES

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les différents aspects de l'invention.

Les abréviations suivantes sont utilisées :

- AMA : acide méthacrylique,
- AE : acrylate d'éthyle,
- 15 - SR 351 de Sartomer : triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA),
- Polyglykol B11/50 de Clariant : éthylène oxide-propylène oxide-monobutyl éther,
- Empicol LXVN de Huntsmann : laurylsulfate de sodium (SDS),
- Texapon NS0 de BASF : laureth sulfate d'ammonium en solution à 28 % ou lauryl
éther sulfate d'ammonium en solution à 28 % (SLES),
- 20 - persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ et
- composé (d) : solution comprenant 45 % en poids d'acide méthacrylique, 5 % en
poids d'eau et 50 % en poids de composé (d2-1) de formule (II) dans laquelle R^1
représente un groupement $-OC(O)C(CH_3)=CH_2$, R^2 représente une chaîne
hydrocarbonée ramifiée comportant 16 atomes de carbone (2-hexyldécanyl), m
25 représente 25 et p et q représentent 0.

Préparation du monomère (c)

Dans un réacteur de 500 mL, on pèse 100 g d'alcool périllique (N° CAS 536-59-4) et
1,03 g d'hydroxy-toluène butylé (BHT) comme stabilisant.

30 On chauffe à 78°C sous agitation puis on ajoute 101,19 g d'anhydride méthacrylique. On
maintient sous agitation durant 2 heures à 80°C +/- 2°C.

On obtient un mélange comprenant 72 % massique de monomère (c2) réticulant et
28 % massique d'acide méthacrylique.

Préparation des polymères selon un procédé semi-batch

Les réactifs et quantités mis en œuvre sont présentés dans le Tableau 1.

Dans un réacteur de 1 L agité et chauffé à l'aide d'un bain d'huile, on prépare le mélange 1 en introduisant de l'eau désionisée et une solution contenant 28 % massique de lauryl éther sulfate de sodium (SLES) ou du laurylsulfate de sodium (SDS), et éventuellement éthylène oxide-propylène oxide-monobutyl éther.

On prépare dans un bécher un mélange 2 dit pré-mélange comprenant :

- acide méthacrylique,
- acrylate d'éthyle,
- 10 - composé (c) selon l'invention ou TMPTA,
- éventuellement composé (d),
- éventuellement eau désionisée,
- éventuellement solution à 28 % de lauryl éther sulfate de sodium (SLES) ou du laurylsulfate de sodium (SDS) et
- 15 - éventuellement éthylène oxide-propylène oxide-monobutyl éther.

Ce pré-mélange est agité afin de former un mélange monomérique.

De manière analogue, on prépare un pré-mélange comparatif ne comprenant pas de composé (c).

On prépare une solution d'initiateur 1 comprenant du persulfate d'ammonium et de l'eau désionisée. On prépare une solution d'initiateur 2 comprenant également du persulfate d'ammonium et de l'eau désionisée.

Dans le réacteur chauffé à la température de 85°C +/- 1°C, on injecte en parallèle durant 2 heures la solution d'initiateur 1 ainsi que le pré-mélange de monomères. Puis durant 1 heure, on injecte la solution d'initiateur 2 dans le réacteur chauffé à 85°C +/- 1°C.

25 On ajoute éventuellement de l'eau et on cuit 30 min à la température de 85°C +/- 1°C. L'ensemble est ensuite refroidi à température ambiante.

Les polymères selon l'invention et les polymères comparatifs ont été préparés dans ces conditions en faisant varier les compositions de monomères des pré-mélanges de monomères.

30 Les compositions des copolymères obtenus sont présentées dans le Tableau 1.

Exemples	1	2	3	4	5	6	7	8
	Selon l'invention				Comparatif			
Composé (c)	(c2)	(c2)	(c2)	(c2)	(c2)	TMPTA	0	TMPTA
Mélange 1	eau	400	432	432	432	400	432	432
	SDS	2,6	0	0	0	2,6	0	0
	SLES	0	9,29	9,29	9,29	0	9,29	9,29
	B11/50	1,1	0	0	0	1,1	0	0
Mélange 2	eau	173,7	172,5	172,5	172,5	173,7	26,06	172,5
	SDS	1,81	0	0	0	1,81	0	0
	SLES	0	6,47	6,47	6,47	0	0	6,47
	B11/50	1,04	0	0	0	1,04	0	0
Initiateur 1	composé (a) AMA	105,69	85,97	85,97	85,97	99,74	76,31	76,66
	composé (b) AE	191,28	185,76	185,76	185,76	191,28	196,1	196,82
	composé (c)	2,75	2,75	1,38	1,04	2,75	0	1
	composé (d2-1)	0	51,91	51,91	51,91	12,8	51,91	51,91
Initiateur 2	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,587	0,467	0,467	0,467	0,587	0,467	0,467
	eau	55	55	55	55	55	55	55
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,123	0,123	0,123	0,123	0,123	0,123	0,123
	eau	40	20	20	20	40	20	20
Rinçage ou ajustement	eau	20	15	15	15	20	15	15
Composition massique du polymère (%)	résidu composé (a) AMA	35,53	34	34,14	34,18	62,52	31,21	31,12
	résidu composé (b) AE	63,82	57,35	57,6	57,66	34,55	60,94	60,77
	résidu composé (c)	0,65	0,85	0,43	0,32	0,9	0	0,31
	résidu composé (d2-1)	0	7,8	7,83	7,84	7,85	2,04	7,8
Composition molaire du polymère (%)	résidu composé (a) AMA	39,18	40,41	40,49	40,51	38,95	37,12	37,07
	résidu composé (b) AE	60,53	58,63	58,74	58,77	60,62	62,31	62,25
	résidu composé (c)	0,28	0,39	0,2	0,15	0,29	0	0,11
	résidu composé (d2-1)	0	0,56	0,57	0,57	0,14	0,57	0,57

Tableau I

Evaluation des propriétés des polymères au sein d'une formulation aqueuse

La formulation aqueuse mise en œuvre comprend 2,4 % en poids ou 3 % en poids de polymère (voir Tableau 1), 9 % en poids d'un premier composé tensioactif (SLES ou lauryl éther sulfate de sodium), 3 % en poids d'un deuxième composé tensioactif (CAPB ou cocamidopropyl bétaine) et de l'eau (qsp 100 % en poids). Le pH de la formulation est ajusté à une valeur de 5, 6 ou 7 par ajout d'acide lactique ou d'hydroxyde de sodium.

Les formulations sont évaluées pour leurs propriétés de viscosité, de clarté et de performances suspensivantes.

10 Viscosité

On mesure la viscosité des formulations à l'aide d'un viscosimètre Brookfield, modèle LVT. Avant la mesure de la viscosité, on laisse chacune des formulations au repos durant 24 heures à 25°C. Le mobile du viscosimètre doit être centré par rapport à l'ouverture du flacon de formulation. On mesure la viscosité à 6 tours par minute à l'aide du module approprié. On laisse tourner le viscosimètre jusqu'à ce que la valeur de viscosité soit stabilisée.

Le copolymère agent modificateur de rhéologie doit apporter une viscosité suffisante à la formulation dans laquelle il est mis en œuvre. D'une manière générale, la viscosité souhaitée pour les formulations épaissies devrait être supérieure à 4 000 mPa.s, en particulier supérieure à 6 000 mPa.s et plus particulièrement supérieure à 8 000 mPa.s.

Clarté

La clarté de chaque formulation est évaluée par mesure de la transmittance au moyen d'un spectromètre UV Genesys 10 UV (Cole Parmer), équipé de cuves Rotilabo-Einmal Kuvetten PS, 4,5 mL. On préchauffe l'appareil durant 10 minutes avant utilisation puis on réalise une première mesure au moyen d'une cuve remplie de 3,8 mL d'eau bipermutée. On réalise ensuite une mesure avec une cuve remplie de 3,8 mL de formulation cosmétique à tester. La transmittance est mesurée à la longueur d'onde de 500 nm. Plus la valeur de transmittance, exprimée en pourcentage, est élevée plus la composition cosmétique est limpide. Pour une valeur de transmittance à 500 nm d'au moins 60 %, la formulation est limpide.

Performances suspensivantes

Des mesures de viscoélasticité sont réalisées sur les formulations à l'aide d'un Rhéomètre de type Haake – Mars III. Les variations de $\text{Tan}(\delta)$ et de G' en fonction de la contrainte τ (balayage de 0 dyn/cm^2 à 1 000 dyn/cm^2) sont mesurées à 25°C à l'aide d'une géométrie cône / plan 1°. Les valeurs de $\text{Tan}(\delta)$ et de G' à 10 dyn/cm^2 sont déduites de cette mesure.

En règle générale, les formulations ont de bonnes propriétés suspensivantes pour des valeurs combinées de $G' > 20$ Pa et de $\text{Tan}(\delta) < 0,55$.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2.

On constate que le copolymère selon l'invention permet de combiner avantageusement des performances en termes d'effet épaississant, de clarté et de propriétés suspensivantes. Autrement dit, il permet l'obtention d'une formulation aqueuse présentant la viscosité souhaitée et comprenant une phase continue limpide et des particules en suspension réparties de manière homogène dans la phase continue.

Exemples		1	2	3	4	5	6	7	8
		Selon l'invention					Comparatif		
Résultats applicatifs à 2,4 % à pH = 5 (ou * à 3 % à pH = 7)	viscosité Brookfield (mPa.s) pH = 5	6360*	8140	15700	17700	14880	5300*	5 920	8000
	viscosité Brookfield (mPa.s) pH = 6	26600*	NA	NA	NA	NA	8800*	NA	NA
	viscosité Brookfield (mPa.s) pH = 7	8540*	NA	NA	NA	NA	14000*	NA	NA
	Tan (δ) pH = 5 (* à pH = 7)	0,39*	0,25	0,31	0,36	0,4	0,90*	1,33	0,67
	T à 500 nm (%) pH = 5 (* à pH = 7)	98*	75	86	90	92	98*	98	94
	G' (Pa) pH = 5 (* à pH = 7)	51*	28	24	28	32	46*	5	30

Tableau 2

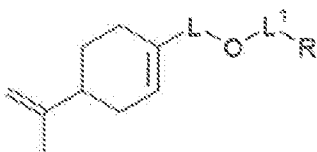
REVENDICATIONS

1. Copolymère (P1) obtenu par réaction de polymérisation :

(a) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation
éthylénique polymérisable,

(b) d'au moins un monomère non ionique hydrophobe comprenant au moins une
insaturation éthylénique polymérisable et

(c) d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- L¹ représente une liaison directe ou C(O),
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH,
-C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH,
- Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique et
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂
polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

2. Copolymère selon la revendication 1 :

- pour lequel le monomère anionique (a) est un monomère anionique comprenant
une fonction vinylique polymérisable et au moins une fonction acide
carboxylique, de préférence un monomère choisi parmi l'acide acrylique, l'acide
méthacrylique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, un sel
d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique, un sel d'acide maléique, un sel
d'acide itaconique, un sel d'acide crotonique, un sel d'acide cinnamique et leurs
mélanges ou
- obtenu par réaction de polymérisation mettant en œuvre au moins 20 % molaire,
de préférence de 25 à 60 % molaire, en particulier de 30 à 55 % molaire de
monomère anionique (a), par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

3. Copolymère selon l'une des revendications 1 et 2 :

- pour lequel le monomère non ionique hydrophobe (b) est un monomère non ionique hydrophobe comprenant une fonction vinylique polymérisable, de préférence un monomère choisi parmi les acrylates de C₁-C₈-alkyle, les méthacrylates de C₁-C₈-alkyle, les maléates de C₁-C₈-alkyle, les itaconates de C₁-C₈-alkyle, les crotonates de C₁-C₈-alkyle, les cinnamates de C₁-C₈-alkyle et leurs mélanges, de préférence l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthyle-hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et leurs mélanges ou
- obtenu par réaction de polymérisation mettant en œuvre de 30 à 80 % molaire, de préférence de 35 à 75 % molaire, plus préférentiellement de 45 à 70 % molaire de monomère non ionique hydrophobe (b), par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

4. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3 :

- pour lequel le monomère (c) est un composé de formule (I) dans laquelle Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) ou
- obtenu par réaction de polymérisation mettant en œuvre moins de 5 % molaire, de préférence de 0,01 à 5 % molaire et plus préférentiellement de 0,02 à 4 % molaire ou de 0,02 à 2 % molaire ou de 0,04 à 0,5 % molaire de monomère (c), par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

5. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 4 obtenu par réaction de polymérisation mettant également en œuvre au moins un monomère non ionique (d), différent du monomère (b), comprenant une fonction vinylique polymérisable et une chaîne hydrocarbonée comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence choisi parmi :

- un monomère (d1) comprenant une fonction vinylique polymérisable et une chaîne hydrocarbonée en C₁₂-C₃₆ et
- un monomère (d2) comprenant une fonction vinylique polymérisable, une chaîne hydrocarbonée en C₁₂-C₃₆ et de 1 à 150, de préférence de 15 à 50 et plus préférentiellement de 20 à 30 groupements alkylène-oxy, de préférence un composé de formule (II) :

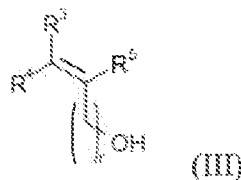


dans laquelle :

- R¹ représente indépendamment une fonction vinylique polymérisable,
- R² représente indépendamment :
 - o une chaîne hydrocarbonée comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence une chaîne hydrocarbonée en C₁₂-C₃₆ ou
 - o une chaîne hydrocarbonée comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence une chaîne hydrocarbonée en C₁₂-C₃₆ et au moins un hétéroatome choisi parmi O, S, N et P et
- m, p et q, identiques ou différents, représentent indépendamment un nombre entier ou décimal allant de 0 à 150, la somme de m, p et q étant non nulle, de préférence obtenu par réaction de polymérisation mettant en œuvre de 0,01 à 10 % molaire ou de 0,02 à 5 % molaire ou de 0,02 à 2 % molaire de monomère (d), par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

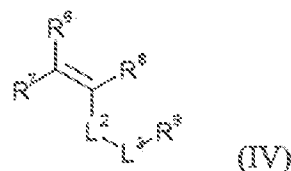
6. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 5 obtenu par réaction de polymérisation mettant également en œuvre au moins un monomère ionique ou non ionique (e), différent du monomère (a) et du monomère (b), choisi parmi :

- l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ou un de ses sels,
- les télomères, de préférence les dimères, les trimères ou les tétramères insaturés de l'acide acrylique,
- les monomères de formule (III) :



dans laquelle :

- R³, R⁴ et R⁵, identiques ou différents, représentent indépendamment H ou CH₃ et
- r représente indépendamment 1, 2 ou 3 et
- les monomères de formule (IV), notamment HEMA, HPMA et HPA :



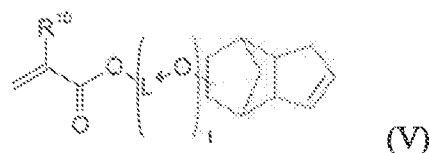
dans laquelle :

- R^6 , R^7 et R^8 , identiques ou différents, représentent indépendamment H ou CH_3 ,
- R^9 représente H ou CH_3 ,
- L^2 représente indépendamment une liaison directe ou un groupement choisi parmi O, $\text{C}(=\text{O})\text{O}$, CH_2CH_2 et CH_2 et
- 5 - L^3 représente indépendamment une liaison directe ou de 1 à 150, de préférence de 15 à 100 et plus préférentiellement de 25 à 75 groupements alkylène-oxy, de préférence obtenu par réaction de polymérisation mettant en œuvre de 0,01 à 25 % molaire ou de 0,02 à 15 % molaire ou de 0,02 à 10 % molaire de monomère (e), par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

10

7. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 6 obtenu par réaction de polymérisation mettant également en œuvre au moins un autre monomère (f), de préférence choisi parmi un composé de formule (V), triméthacrylate de triméthylolpropane, triacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, diméthacrylate d'éthylène glycol, diacrylate d'éthylène glycol, méthylènebisacrylamide, diallylphthalate, diallylmaléate et leurs mélanges :

15



dans laquelle :

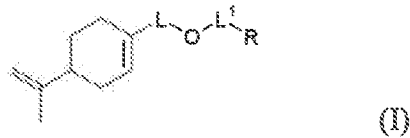
20

- R^{10} représente indépendamment H ou CH_3 ,
- L^4 représente indépendamment un groupement C_1 - C_{20} -alkylène linéaire ou ramifié et
- t représente indépendamment 0 ou un nombre entier allant de 1 à 30, par exemple de 1 à 20, en particulier de 1 à 15, notamment de 1 à 10,
- 25 de préférence obtenu par réaction de polymérisation mettant en œuvre moins de 5 % molaire, de préférence de 0,01 à 4 % molaire, en particulier de 0,02 à 2 % molaire, notamment de 0,04 à 1 % molaire de monomère (f), par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

30

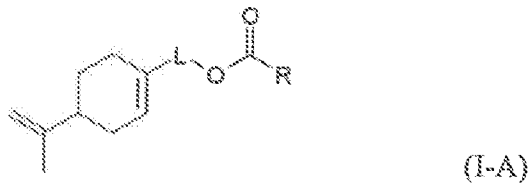
8. Utilisation, pour la préparation d'un copolymère, de moins de 5 % molaire, par rapport à la quantité molaire totale de monomères, d'au moins un monomère choisi parmi :

- un composé de formule (I) :



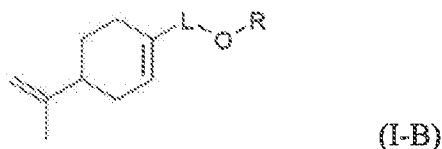
dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- 5 - L¹ représente une liaison directe ou C(O),
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH, Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de
10 préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI),
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé,
- un composé de formule (I-A) :



dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH, Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- 20 - Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI),
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé,
- 25 • un composé de formule (I-B) :



dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH,
-C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH,
5 Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂
10 polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

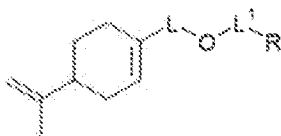
9. Procédé (1) de préparation d'un copolymère (P1) obtenu par réaction de polymérisation :

- (a) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant une
15 fonction vinylique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique,

- (b) d'au moins un monomère non ionique hydrophobe comprenant au moins une insaturation éthylénique polymérisable, de préférence un monomère non ionique hydrophobe comprenant une fonction vinylique polymérisable et

- (c) d'au moins un monomère choisi parmi :

- 20 * un composé de formule (I) :

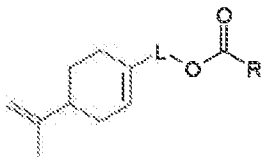


(I)

dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- L¹ représente une liaison directe ou C(O),
- 25 - R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH,
-C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH,
Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI),
30

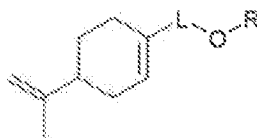
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé,
- un composé de formule (I-A) :



(I-A)

5 dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH, Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- 10 - Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI),
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé,
- 15 • un composé de formule (I-B) :



(I-B)

dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH, Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- 20 - Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI),
- 25 - Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

10. Procédé (2) de préparation d'un copolymère (P2) obtenu par réaction de polymérisation définie selon la revendication 9 et comprenant également la mise en œuvre lors de la

réaction de polymérisation d'un copolymère (P1), obtenu préalablement par réaction de polymérisation selon l'une des revendications 1 à 7.

5 11. Copolymère (P2) pouvant être obtenu selon le procédé (2) de la revendication 10, de préférence un copolymère (P2) multiphasique ou bien qui comprend un cœur comprenant un premier copolymère (P1), totalement ou partiellement recouvert par un deuxième copolymère (P1), identique ou différent du premier copolymère (P1).

10 12. Copolymère (P2) selon la revendication 11 pour lequel le rapport pondéral 1° copolymère (P1)/2° copolymère (P1) est compris entre 45/55 et 95/5, en particulier entre 60/40 et 90/10.

15 13. Composition aqueuse comprenant au moins un copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 7 ou au moins un copolymère (P2) selon l'une des revendications 11 et 12.

14. Composition cosmétique comprenant :

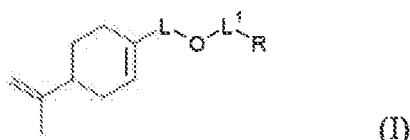
- au moins un copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 7 ou
- au moins un copolymère (P2) selon l'une des revendications 11 et 12 ou
- 20 - au moins un copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 7 et au moins un copolymère (P2) selon l'une des revendications 11 et 12 ou
- au moins une composition aqueuse définie selon la revendication 13.

25 15. Composition cosmétique selon la revendication 14 pour laquelle le pH va de 3 à 9, de préférence de 3 à 7, plus préférentiellement de 4 à 7.

16. Utilisation pour la préparation d'une composition aqueuse selon la revendication 13 ou pour la préparation d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 14 et 15 :

- 30 - d'au moins un copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 7 ou
- d'au moins un copolymère (P2) selon l'une des revendications 11 et 12 ou
- d'au moins un copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 7 et d'au moins un copolymère (P2) selon l'une des revendications 11 et 12.

17. Composé de formule (I) :

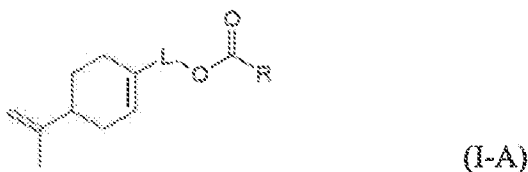


dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
 - 5 - L¹ représente une liaison directe ou C(O),
 - R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH,
-C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH,
Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
 - Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de
10 préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
 - Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé,
- à l'exception des composés de formule (I) pour lesquels L représente CH₂, L¹
15 représente C(O) et R représente -C(H)=CH₂ ou -C(CH₃)=CH₂ ou -C(H)=C(H)CH₃.

18. Composé selon la revendication 17 choisi parmi :

- * un composé de formule (I-A) :

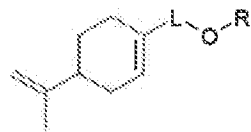


20 dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH,
-C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH,
Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- 25 - Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de
préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé,

à l'exception des composés de formule (I-A) pour lesquels L représente CH₂ et R représente -C(H)=CH₂ ou -C(CH₃)=CH₂ ou -C(H)=C(H)CH₃,

* un composé de formule (I-B) :



(I-B)

5 dans laquelle :

- L représente CH₂, CH₂ monoalkoxylé ou CH₂ polyalkoxylé,
- R représente -C(H)=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -C(H)=C(H)C(O)OH, -C(H)=C(H)CH₃, -C(=CH₂)CH₂C(O)OH, -CH₂C(=CH₂)C(O)OH, Q³OQ⁴OC(O)C(CH₃)=CH₂ ou Q³OQ⁴OC(O)C(H)=CH₂,
- 10 - Q³ représente un résidu divalent d'un composé diisocyanate dissymétrique, de préférence choisi parmi tolyl-1,3-diisocyanate (TDI) et isophorone-diisocyanate (IPDI) et
- Q⁴ représente CH₂, CH₂-CH₂, CH₂ monoalkoxylé, CH₂-CH₂ monoalkoxylé, CH₂ polyalkoxylé ou CH₂-CH₂ polyalkoxylé.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F220/06 C08F220/18 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FERRET N ET AL: "Acryloxy and methacryloxy palladation of alkenes", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, CHEMICAL SOCIETY. LETCWORTH, GB, no. 22, 1 January 1994 (1994-01-01), pages 2589-2590, XP003021091, ISSN: 0022-4936, DOI: 10.1039/C399400002589	17,18
Y	Composés 11R et 14R; table 1	1-16
X	FR 1 329 008 A (RHONE POULENC SA) 7 June 1963 (1963-06-07) the whole document	17,18
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 28 July 2017	Date of mailing of the international search report 04/08/2017	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fischer, Brigitte	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051396

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 3 000 085 A1 (COATEX SAS [FR]) 27 June 2014 (2014-06-27)	8
Y	Essais 1-5-->1-11; table 2 examples 2,3 essai 1-6; tables 3,4	1-16
A	----- ROBERT P. ADAMS ET AL: "Synthesis and GC-MS analysis of angelates and tiglates as an aid to identification of these components in essential oils", FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL, vol. 25, no. 2, 1 March 2010 (2010-03-01), pages 71-74, XP055077757, ISSN: 0882-5734, DOI: 10.1002/ffj.1968 the whole document	17,18
A	----- US 3 092 657 A (FORLANO ALBERT J) 4 June 1963 (1963-06-04) the whole document -----	17,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/051396

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1329008	A	07-06-1963	NONE

FR 3000085	A1	27-06-2014	CN 104837879 A 12-08-2015
			EP 2935375 A1 28-10-2015
			FR 3000085 A1 27-06-2014
			JP 2016503086 A 01-02-2016
			KR 20150096692 A 25-08-2015
			US 2014179590 A1 26-06-2014
			WO 2014096709 A1 26-06-2014

US 3092657	A	04-06-1963	NONE

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F220/06 C08F220/18 ADD.</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08F</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>FERRET N ET AL: "Acryloxy and methacryloxy palladation of alkenes", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH, GB, no. 22, 1 janvier 1994 (1994-01-01), pages 2589-2590, XP003021091, ISSN: 0022-4936, DOI: 10.1039/C399400002589</p>	17,18
Y	<p>Composés 11R et 14R; tableau 1</p>	1-16
X	<p>FR 1 329 008 A (RHONE POULENC SA) 7 juin 1963 (1963-06-07) le document en entier</p>	17,18
----- -/--		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p>		<p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p>		
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p>	<p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p>	
<p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p>	<p>"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</p>	
<p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p>	<p>"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</p>	
<p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p>	<p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>	
<p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>		
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p>	<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p>	
<p>28 juillet 2017</p>	<p>04/08/2017</p>	
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p>	<p>Fonctionnaire autorisé</p>	
<p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>	<p>Fischer, Brigitte</p>	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 3 000 085 A1 (COATEX SAS [FR]) 27 juin 2014 (2014-06-27)	8
Y	Essais 1-5-->1-11; tableau 2 exemples 2,3 essai 1-6; tableaux 3,4	1-16
A	----- ROBERT P. ADAMS ET AL: "Synthesis and GC-MS analysis of angelates and tiglates as an aid to identification of these components in essential oils", FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL, vol. 25, no. 2, 1 mars 2010 (2010-03-01), pages 71-74, XP055077757, ISSN: 0882-5734, DOI: 10.1002/ffj.1968 le document en entier	17,18
A	----- US 3 092 657 A (FORLANO ALBERT J) 4 juin 1963 (1963-06-04) le document en entier -----	17,18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051396

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1329008	A	07-06-1963	AUCUN
FR 3000085	A1	27-06-2014	CN 104837879 A 12-08-2015 EP 2935375 A1 28-10-2015 FR 3000085 A1 27-06-2014 JP 2016503086 A 01-02-2016 KR 20150096692 A 25-08-2015 US 2014179590 A1 26-06-2014 WO 2014096709 A1 26-06-2014
US 3092657	A	04-06-1963	AUCUN