

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 avril 2010 (29.04.2010)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/046342 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C11D 3/00 (2006.01) *C11D 17/00* (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2009/063670

(22) Date de dépôt international :
19 octobre 2009 (19.10.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
08/05854 22 octobre 2008 (22.10.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie
Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
KARAGIANNI, Katerina [GR/FR]; 6 avenue de la
Soeur Rosalie, F-75013 Paris (FR). **GONZALEZ, Iñigo**
[ES/FR]; 42 rue de Clignancourt, F-75018 Paris (FR).
WILSON, David, James [GB/FR]; 107, rue Manin,
F-75019 Paris (FR).

(74) Mandataires : **BOITTIAUX, Vincent** et al.; 40 rue de la
Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (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, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (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, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : COMPOSITION FOR HOUSEHOLD CARE CONTAINING A CATIONIC NANOGEL

(54) Titre : COMPOSITION POUR LES SOINS MENAGERS COMPRENANT UN NANOGEL CATIONIQUE

(57) Abstract : The present invention relates to compositions for household care which include a cationic nanogel, particularly for treating and/or modifying hard or textile surfaces. The composition particularly enables a hydrophilisation of hard surfaces, particularly useful in cleaning or rinsing operations.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet des compositions pour les soins ménagers comprenant un nanogel cationique, notamment pour le traitement et/ou la modification de surfaces dures ou de textiles. La composition permet notamment une hydrophilisation des surfaces dures, utiles notamment dans des opérations de nettoyage ou de rinçage.



WO 2010/046342 A1

Composition pour les soins ménagers comprenant un nanogel cationique

La présente invention a pour objet des compositions pour les soins ménagers comprenant un nanogel cationique, notamment pour le traitement et/ou la modification
5 de surfaces dures ou de textiles. La composition permet notamment une hydrophilisation des surfaces dures, utiles notamment dans des opérations de nettoyage ou de rinçage.

Les compositions de soins ménagers comprennent différents ingrédients qui,
10 individuellement ou en association, confèrent aux dites compositions les propriétés d'usages pour l'application à laquelle elles sont destinées, ou modifient certaines propriétés. Les compositions de nettoyage comprennent par exemple souvent des tensioactifs. Certaines compositions comprennent des polymères par exemple afin de leur conférer des propriétés rhéologiques particulières (pour épaissir par exemple) ou
15 afin de modifier des propriétés de surface notamment par dépôt.

Il existe un besoin constant pour de nouveaux ingrédients, notamment pour des polymères, et pour de nouvelles associations, afin de concevoir des compositions de soins ménagers présentant de nouvelles propriétés, des propriétés améliorées, ou plus simplement pour conserver des mêmes propriétés avec des compositions plus simples
20 et/ou plus économiques.

La demande de brevet déposée à l'Office Européen des Brevets le 20 Septembre 2007 sous le n° 07291118.3 décrit par exemple la mise en œuvre de certains copolymères statistiques linéaires cationiques pour améliorer la stabilité de la mousse notamment dans des compositions moussantes de soin du linge. Les compositions
25 comprenant ce copolymère ne permettent toutefois pas d'éviter la redéposition de salissures sur le linge. Il existe un besoin pour des polymères permettant d'améliorer la stabilité de la mousse, et d'améliorer la prévention de la redéposition.

Le document WO 2007/071591 décrit la mise en œuvre nanogels pour le traitement de surfaces dures. Ce document enseigne notamment, dans les exemples
30 3.1 et 3.2, que des copolymères étoiles présentant des branches périphériques cationiques permettent de faciliter le nettoyage de surfaces de salles de bain. Ces copolymères nécessitent toutefois des procédés de polymérisations séquentielles multi étapes, qui les rendent coûteux. Par rapport aux copolymères étoiles il existe un besoin pour des composés plus simples à préparer et/ou pour des composés présentant des
35 avantages applicatifs au moins du même ordre de grandeur, si ce n'est plus élevés, et/ou présentant en plus d'autres avantages. Il existe également un besoin pour des polymères procurant un traitement plus durable, par exemple procurant une facilité de

nettoyage même après davantage de temps et/ou de soumissions à des passages à l'eau par exemple lors de rinçages, éclaboussures ou nettoyages en l'absence de polymère. Le document enseigne également, dans l'exemple 6.1, que des nanogels constitués d'un cœur C neutre, sans branches périphériques, procure une bonne hydrophilisation. Là aussi, il existe également un besoin pour des polymères procurant un traitement plus durable, par exemple procurant une facilité de nettoyage même après davantage de temps et/ou de soumission à des passages à l'eau par exemple lors de rinçages, éclaboussures ou nettoyages en l'absence de polymère.

Par ailleurs, des nanogels ou microgels et des procédés pour les préparer ont été décrits dans la littérature.

Le document WO2004048429 décrit un procédé de préparation de microgels à base de monomères monofonctionnel et multifonctionnels où la réactivité de ces deux types de monomères est choisie de manière appropriée pour produire de particules discrètes de masse moléculaire moyenne d'au moins 10^5 . Dans les exemples des nanogels non cationiques, à base notamment de (meth)acrylate de méthyle sont préparés.

Le document WO2004048428 décrit des microgels caractérisés par certaines propriétés rhéologiques. Dans les exemples des nanogels non cationiques, à base notamment de (meth)acrylate de méthyle sont préparés.

Le document WO0056792 décrit des gels préparés à partir de monomères tri-éthyléniquement insaturés. Dans les exemples des nanogels non cationiques, à base notamment d'acrylamide sont préparés.

Le document WO9831739 décrit la préparation de nanogels par polymérisation radicalaire contrôlée à l'aide de nitroxydes. Dans les exemples des nanogels non cationiques, à base notamment de monomères styréniques sont préparés.

Il existe un besoin pour d'autres polymères, pouvant trouver une utilité dans des compositions pour les soins ménagers.

La présente invention répond à au moins un des besoins mentionnés ci-dessus, en proposant une composition pour les soins ménagers comprenant un nanogel cationique, constitué de macromolécules réticulées chimiquement présentant un cœur C comprenant:

- des unités réticulantes R dérivant d'un monomère R réticulant comprenant au moins deux groupes polymérisables, et

- des unités de cœur C dérivant d'au moins un monomère C comprenant un seul groupe polymérisable, comprenant :

- des unités cationiques ou potentiellement cationiques C_{cat} dérivant d'au moins un monomère C_{cat} cationique ou potentiellement cationique, et
 - éventuellement des unités neutres C_N , hydrophiles ou hydrophobes dérivant d'au moins un monomère C_N neutre hydrophile ou hydrophobe,
- 5 - le nanogel étant différent d'un copolymère étoile comprenant des branches macromoléculaires en périphérie du cœur
- la taille moyenne des macromolécules étant de préférence de 5 à 500 nm, de préférence de 30 à 170 nm.
- 10 L'invention concerne aussi l'utilisation du nanogel cationique dans des compositions de soins ménagers. Le nanogel cationique peut notamment être utilisé à titre d'agent de stabilisation de mousse, de préférence à l'ajout de salissures, et/ou à titre d'agent anti-redéposition ou à titre d'agent d'hydrophilisation et/ou à titre d'agent anti-salissures. L'invention concerne aussi l'utilisation des compositions dans le cadre
- 15 de soins ménagers, par exemple dans le cadre de traitement, de préférence de nettoyage, de surfaces dures ou de surfaces textiles.

Définitions

 Les nanogels utilisés pour l'invention sont des macromolécules. Ils sont parfois

20 désignés par "le(s) polymère(s)" ou "le(s) copolymère(s)" dans la présente demande.

 Dans la présente demande la taille moyenne des macromolécules est définie comme le diamètre hydrodynamique moyen mesuré par diffusion de la lumière (Dynamic Light Scattering).

 Dans la présente demande, on entend par nanogel un composé

25 macromoléculaire, copolymère, présentant un cœur. Un cœur est une macromolécule réticulée chimiquement comprenant des unités dérivant d'un monomère comprenant une seule fonction polymérisable et des unités comprenant au moins deux fonctions polymérisables. Le nanogel de l'invention est différent d'un nanogel comprenant en périphérie du cœur des branches macromoléculaires, liées au cœur. Le terme cœur est

30 utilisé par opposition à des branches macromoléculaires en périphérie. Des nanogels présentant un cœur et pas de branches en périphéries sont des architectures macromoléculaires connues de l'homme du métier. On utilise parfois aussi le mot "copolymère étoile" pour désigner des nanogels comprenant les branches macromoléculaires en périphérie du cœur.

35 Dans la présente demande, on note "Cœur C" un nanogel comprenant un cœur polymérique réticulé chimiquement, mais ne comprenant pas de branches macromoléculaires en périphérie du cœur. Il s'agit de macromolécules microscopiques

avec des réticulations intra chaines. De tels cœurs C peuvent être obtenus par copolymérisation d'un monomère C présentant un seul groupe polymérisable et d'un monomère réticulant R présentent au moins deux groupes polymérisables (monomère réticulant), en absence de tensioactif, ou en présence d'une faible quantité de tensioactif (par exemple moins de 10% en poids, de préférence moins de 5% en poids, voire même moins de 1% en poids ou pas du tout). Ils se distinguent notamment en cela des "nanolatex", polymères obtenus par polymérisation en émulsion en présence de fortes quantités de tensioactifs à l'équilibre thermodynamique ou proche.

Dans la présente demande, on désigne par unité dérivant d'un monomère une unité qui peut être obtenue directement à partir dudit monomère par polymérisation. Ainsi, par exemple, une unité dérivant d'un ester d'acide acrylique ou méthacrylique ne couvre pas une unité de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$, respectivement, obtenue par exemple en polymérisant un ester d'acide acrylique ou méthacrylique, ou de l'acétate de vinyle, respectivement, puis en hydrolysant. Une unité dérivant d'acide acrylique ou méthacrylique couvre par exemple une unité obtenue en polymérisant un monomère (par exemple un ester d'acide acrylique ou méthacrylique), puis en faisant réagir (par exemple par hydrolyse) le polymère obtenu de manière à obtenir des unités de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$, ou $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$. Une unité dérivant d'un alcool vinylique couvre par exemple une unité obtenue en polymérisant un monomère (par exemple un ester vinylique), puis en faisant réagir (par exemple par hydrolyse) le polymère obtenu de manière à obtenir des unités de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$.

On définit les symboles suivants:

- N_R est le nombre de fonctions polymérisables (typiquement de fonctions éthyléniquement insaturées) dans un monomère réticulant R
- n_R est le nombre de moles de monomère(s) réticulant(s) R,
- n_T est le nombre de moles total de monomères (monomère(s) C + monomère(s) R),
- N_{Control} est le nombre de groupes de control dans un agent de control si un tel agent est utilisé lors de la polymérisation
- n_{Control} est le nombre de moles d'agent de control si un tel agent utilisé lors de la polymérisation
- $r = (N_{\text{Control}} * n_{\text{Control}} / n_T) / (N_R / 2) * (n_R / n_T) = 2 * (N_{\text{Control}} * n_{\text{Control}}) / (N_R * n_R)$

Dans la présente demande, le terme «hydrophobe», pour un monomère, est utilisé dans son sens usuel de «qui n'a pas d'affinité pour l'eau»; cela signifie que le monomère peut former une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à

25°C, à une concentration supérieure ou égale à 1% en poids, ou qu'il a été catégorisé comme hydrophobe dans la présente demande.

Dans la présente demande, le terme «hydrophile», pour un monomère, est également utilisé dans son sens usuel de «qui a de l'affinité pour l'eau», c'est-à-dire n'est pas susceptible de former une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à 25°C à une concentration supérieure ou égale à 1% en poids, ou qu'il a été catégorisé comme hydrophile dans la présente demande.

Par unités cationiques ou potentiellement cationiques, on entend des unités qui comprennent un groupe cationique ou potentiellement cationique. Les unités ou groupes cationiques sont des unités ou 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 dans lequel le nanogel est introduit. Les unités ou groupes potentiellement cationiques sont des unités ou groupes qui peuvent être neutres ou présenter au moins une charge positive selon le pH du milieu le nanogel est introduit. Dans ce cas on parlera d'unités potentiellement cationiques sous forme neutre ou sous forme cationique. Par extension on peut parler de monomères cationiques ou potentiellement cationiques.

Par unités anioniques ou potentiellement anioniques, on entend des unités qui comprennent un groupe anionique ou potentiellement anionique. Les unités ou groupes anioniques sont des unités ou 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 nanogel. Les unités ou groupes potentiellement anioniques sont des unités ou groupes qui peuvent être neutres ou présenter au moins une charge négative selon le pH du milieu où est présent le nanogel. Dans ce cas on parlera de d'unités potentiellement anioniques sous forme neutre ou sous forme anionique. Par extension on peut parler de monomères anioniques ou potentiellement anioniques.

Par unités neutres, on entend des unités qui ne présentent pas de charge, quel que soit le pH du milieu où est présent le nanogel.

Par «propriétés rémanentes antidéposition et/ou antiadhésion», on entend que la surface traitée conserve ces propriétés au cours du temps, y compris après des contacts ultérieurs avec une salissure (par exemple eau de pluie, eau du réseau de distribution eau de rinçage additionnée ou non de produits de rinçage, éclaboussures grasses, savons...). Cette propriété de rémanence peut être observée au delà de trois cycles de rinçage, voire dans certains cas particuliers où les rinçages sont nombreux (cas des toilettes par exemple), au delà de 6, 10 ou 100 cycles de rinçage.

L'expression ci-dessus de «conférer à la surface des propriétés antidéposition» signifie plus particulièrement que la surface traitée, mise en contact avec une salissure dans un milieu majoritairement aqueux, n'aura pas tendance à « capter » ladite salissure, ce qui diminue ainsi significativement le dépôt de la salissure sur la surface.

- 5 L'expression ci-dessus de «conférer à la surface des propriétés antiadhésion» signifie plus particulièrement que la surface traitée n'est susceptible d'interagir que très faiblement avec la salissure qui s'y est déposée, ce qui permet un enlèvement facile des salissures de la surface traitée salie ; en effet lors du séchage de la salissure mise au contact de la surface traitée, les liaisons développées entre la salissure et la surface
10 sont très faibles ; ainsi, casser ces liaisons demande moins d'énergie (donc d'efforts) lors de l'opération de nettoyage.

- Lorsqu'il est dit que la présence du nanogel permet «d'améliorer la capacité nettoyante» d'une formulation, cela signifie que pour une même quantité de formulation nettoyante (notamment une formulation de lavage de la vaisselle à la main), la
15 formulation contenant le nanogel permet de nettoyer un plus grand nombre d'objets souillés qu'une formulation qui en est exempte.

En outre le dépôt sur une surface dure du nanogel permet d'apporter à cette surface des propriétés d'antistatisme; cette propriété est particulièrement intéressante dans le cas de surfaces synthétiques.

- 20 La présence du nanogel dans les formulations de traitement d'une surface dure permet de rendre la surface hydrophile ou d'améliorer son hydrophilie.

- La propriété d'hydrophilisation de la surface permet de plus de réduire la formation de buée sur la surface ; ce bénéfice peut être exploité dans les formules de nettoyage pour les vitres et les miroirs, en particulier en salles de bain. De plus, la vitesse de
25 séchage de la surface, immédiatement après son traitement par l'application du polymère mais également après des contacts ultérieurs et répétés avec un milieu aqueux est améliorée de manière très significative.

Le terme «surfaces dures» est à prendre au sens large ; il s'agit de surfaces non-textiles, qui peuvent être aussi bien ménagères, de collectivité, qu'industrielles.

- 30 Elles peuvent être en un matériau quelconque, notamment du type :

- céramique (surfaces telles que lavabo, baignoires, carrelages muraux ou au sol, cuvettes des toilettes...)
- verre (surfaces telles que vitres intérieures et extérieures de bâtiments ou de véhicules, miroirs,
- 35 - métal (surfaces telles que parois internes ou externes de réacteurs, lames, panneaux, tuyaux....)

- résines synthétiques (par exemple carrosseries ou surfaces intérieures de véhicules motorisés (voitures, camions, bus, trains, avions ...) surfaces en mélamine ou formica pour l'intérieur de bureaux, cuisines, ...))
- matières plastiques (par exemple polychlorure de vinyle, polyamide, pour l'intérieur des véhicules, voitures notamment)

Les «surfaces dures», selon l'invention, sont des surfaces peu poreuses et non fibrillaires ; elles sont ainsi à distinguer des surfaces textiles (tissus, moquettes, vêtements ... en matériaux naturels, artificiels ou synthétiques).

10 Nanogel

Le nanogel de l'invention (Cœur C) comprend:

- des unités réticulantes R dérivant d'un monomère R réticulant comprenant au moins deux groupes polymérisables, et
- des unités de cœur C dérivant d'au moins un monomère C comprenant un seul groupe polymérisable, comprenant

- des unités cationiques ou potentiellement cationiques C_{cat} dérivant d'au moins un monomère C_{cat} cationique ou potentiellement cationique, et
- éventuellement des unités neutres C_N , hydrophiles ou hydrophobes dérivant d'au moins un monomère C_N neutre hydrophile ou hydrophobe.

20

Les groupes polymérisables des monomères C et R sont de préférence des groupes éthyléniquement insaturés, de préférence alpha-éthyléniquement insaturés. Les monomères C sont ainsi de préférence des monomères mono éthyléniquement insaturés, de préférence mono-alpha-éthyléniquement insaturés. Les monomères R sont ainsi de préférence des monomères multiéthyléniquement insaturés, de préférence di- ou tri-éthyléniquement insaturés, par exemple di-alpha-éthyléniquement insaturés ou tri-alpha-éthyléniquement insaturés.

25

Il n'est pas exclu que les unités C et les monomères C comprennent plusieurs unités différentes ou dérivent des plusieurs monomères différents. Il n'est pas exclu que les unités C_{cat} et les monomères C_{cat} comprennent plusieurs unités différentes ou dérivent des plusieurs monomères différents. On note que les unités C ou les monomères C peuvent comprendre à la fois des unités C_{cat} et des unités C_N ou peuvent dériver à la fois de monomères C_{cat} et C_N . Les unités C et les monomères C peuvent comprendre en plus, optionnellement, d'autres types d'unités, ou peuvent dériver, optionnellement, d'autres monomères. Les unités C peuvent notamment comprendre en plus des unités zwitterioniques C_z , dérivant de monomères zwitterioniques C_z , et/ou des

30

35

unités anioniques ou potentiellement anioniques C_A dérivant de monomères anioniques ou potentiellement anioniques C_A .

5 Le nanogel est susceptible d'être obtenu par un procédé mettant en œuvre un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée, comme exposé plus bas.

Le nanogel est différent d'un copolymère étoile comprenant un cœur C et en périphérie du cœur des branches macromoléculaires. Le nanogel peut présenter un groupe de control ou un résidu d'un tel groupe à des extrémités des molécules polymériques.

10 Le nanogel peut être présenté notamment sous forme de poudre, sous forme de dispersion dans un liquide ou sous forme de solution dans un solvant. Ces deux dernières formes peuvent être assimilées à des formes en milieux dispersés. Le nanogel peut être par exemple compris dans un milieu aqueux (comprenant de l'eau) par exemple en milieu aqueux ou autre. La forme dépend généralement des exigences
15 liées à l'utilisation du nanogel. Elle peut être aussi liée au procédé de préparation du nanogel.

Le nanogel peut notamment être constitué de macromolécules réticulées de taille moyenne allant de 5 à 500 nm, de préférence de 30 à 170 nm. Les tailles peuvent être déterminées de manière classique par des techniques de diffusion de la lumière ou de
20 diffraction des rayons-X, dans des milieux dispersés.

Le nanogel, et son procédé de préparation, est de préférence tel qu'il ne forme pas de réseau macromoléculaire macroscopique réticulé (réticulation inter chaines). S'il est en milieu dispersé, par exemple en milieu aqueux, le nanogel présente
avantageusement une viscosité (Brookfield) inférieure à 20000 cP, de préférence
25 inférieure à 10000 cP, à 25°C, à un cisaillement de 100 s⁻¹ ou inférieur, ou de préférence à un cisaillement de 10 s⁻¹.

On a notamment remarqué que des nanogels présentant des unités cationiques ou potentiellement cationiques C_{cat} pouvaient présenter des tailles particulièrement petites, et que des procédés mettant en œuvre des monomères C_{cat} pouvaient
30 permettre de réduire sensiblement la taille des nanogels. L'invention peut permettre de réduire les tailles de manière simple.

Le nanogel (Cœur C), comprend des unités polymérisées. Toutes les unités mentionnées ci-dessous sont envisageables, ainsi que leurs combinaisons. Certaines combinaisons sont l'objet de modes de réalisations particuliers.

35

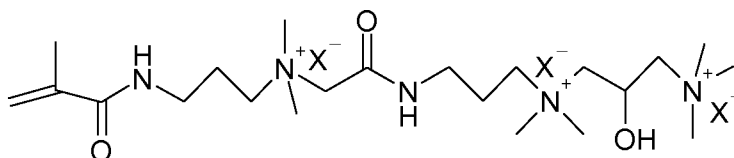
A titre d'exemples de monomères potentiellement cationiques C_{cat} dont peuvent dériver les unités potentiellement cationiques C_{cat} , on peut mentionner:

- les N,N(dialkylaminowalkyl)amides d'acides carboxyliques α - β monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
- les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl amino)éthyl acrylate (ADAM), 2(diméthyl amino)éthyl méthacrylate (DMAM ou MADAM), le 3(diméthyl amino)propyl méthacrylate, le 2(tertiobutylamino)éthyl méthacrylate, le 2(dipentylamino)éthyl méthacrylate, le 2(diéthylamino)éthyl méthacrylate
- les vinylpyridines
- la vinyl amine
- les vinylimidazolines
- des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique
- leurs mélanges ou associations.

A titre d'exemples de monomères cationiques C_{cat} dont peuvent dériver les unités cationiques C_{cat} on peut mentionner:

- les monomères ammoniumacryloyles ou acryloyloxy comme
 - les sels de triméthylammoniumpropylméthacrylate, en particulier le chlorure
 - le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide,
 - le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide,
 - le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MAPTA MeS),
 - le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC),
 - le chlorure ou méthylsulfate de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC ou APTA MeS),
 - le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium,
 - les sels d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium (ADAMQUAT) comme le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ; ou le méthylsulfate d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium (ADAMQUAT Cl ou ADAMQUAT MeS),
 - le méthyle sulfate de méthyldiethylammonium éthyle acrylate (ADAEQUAT MeS),

- le chlorure ou méthyle sulfate de benzyldimethylammonium éthyle acrylate (ADAMQUAT BZ 80),
- le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium ;
- 5 - les monomères N,N-dialkyldiallylamine comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;
- le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) triméthylammonium (DIQUAT chlorure),
- le méthylsulfate de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-méthylsulfate-2-hydroxypropyl) triméthylammonium (DIQUAT méthylsulfate)
- 10 - le monomère de formule



où X^- est un anion, de préférence chlorure ou méthylsulfate

- leurs mélanges ou associations.

15

A titre d'exemples de monomères neutres hydrophiles C_{Nphile} dont peuvent dériver les unités neutres hydrophiles C_{Nphile} on peut mentionner:

on peut mentionner:

- les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate...
- 20 • les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α -méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou α,ω -diméthacrylates, le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -béhényle), le SIPOMER SEM-25 de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrylphényle) ...
- 25 • l'alcool vinylique,
- 30 • les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisés, peuvent être hydrolysés pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
- les vinylactaies, comme les vinylpyrrolidones, ou le N-vinylcaprolactame,

- les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA)
 - le nonethyleneglycolmethyletheracrylate ou le nonethyleneglycolmethylethermethacrylate
- 5 • leurs mélanges ou associations.

A titre d'exemples de monomères neutres hydrophobes C_{Nphobe} dont peuvent dériver des unités neutres hydrophobes C_{Nphobe} , on peut mentionner:

- 10 • les monomères vinyloaromatiques tels que styrène, alpha-méthylstyrène, vinyltoluène...
- les halogénures de vinyle ou de vinylidène, comme le chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène
- les C_1 - C_{12} alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, acrylate de 2-éthylhexyle ...
- 15 • les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versatates, stéarates ... de vinyle ou d'allyle
- les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés contenant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ...
- les α -oléfines comme l'éthylène ...
- 20 • les diènes conjugués, comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène,
- les monomères susceptibles de générer des chaînes polydiméthylsiloxane (PDMS). Ainsi la partie B peut être un silicone, par exemple une chaîne polydiméthylsiloxane ou un copolymère comprenant des unités diméthylsiloxy,
- le diethyleneglycolethyletheracrylate ou le diethyleneglycolethylethermethacrylate
- 25 • leurs mélanges ou associations.

A titre d'exemples de monomères anioniques ou potentiellement anioniques C_A dont peuvent dériver des unités anioniques ou potentiellement anioniques C_A , on peut mentionner :

- 30 • des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles

- des monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertibutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse.
- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme 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, comme l'acide vinylphosphonique, ... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles
- leurs mélanges ou associations.

15 A titre d'exemples de monomères zwitterioniques C_Z dont peuvent dériver des unités zwitterioniques C_Z, on peut mentionner:

- les monomères portant un groupe carboxybétaïne,
- les monomères portant un groupe sulfobétaïne, par exemple le sulfopropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate (SPE), le sulfoéthyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate, le sulfobutyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate, le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate (SHPE), le sulfopropyl diméthylammonium propyl acrylamide, le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide (SPP), le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium propyl méthacrylamido (SHPP), le sulfopropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate, ou le sulfohydroxypropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate,
- les monomères portant un groupe phosphobétaïnes, comme le phosphatoéthyl triméthylammonium éthyl méthacrylate.
- leurs mélanges ou associations.

30 Les monomères R réticulants dont peuvent dériver des unités réticulantes R, peuvent notamment être choisis parmi des composés organiques comportant au moins deux insaturations éthyléniques et au plus 10 insaturations et connus comme étant réactifs par voie radicalaire. De préférence, ces monomères présentent deux ou trois insaturations éthyléniques.

35 Ainsi, on peut notamment citer les dérivés acryliques, méthacryliques, acrylamido, méthacrylamido, ester vinylique, éther vinylique, diénique, styrénique, alpha-méthyl

styrénique et allylique. Ces monomères peuvent aussi renfermer des groupements fonctionnels autres que les insaturations éthyléniques, par exemple des fonctions hydroxyle, carboxyle, ester, amide, amino ou amino substitués, mercapto, silane, epoxy ou halogéno.

- 5 Les monomères appartenant à ces familles sont le divinylbenzène et les dérivés du divinylbenzène, le méthacrylate de vinyle, l'anhydride d'acide méthacrylique, le méthacrylate d'allyle, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le phénylène diméthacrylate, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de triéthylène glycol, le diméthacrylate de tétraéthylène glycol, le diméthacrylate de polyéthylène glycol 200, le
- 10 diméthacrylate de polyéthylène glycol 400, le 1,3-diméthacrylate de butanediol, le 1,4-diméthacrylate de butanediol, le 1,6-diméthacrylate de hexanediol, le 1,12-diméthacrylate de dodécanediol, le 1,3-diméthacrylate de glycérol, le diméthacrylate de diuréthane, le triméthacrylate de triméthylolpropane. Pour la famille des acrylates multifonctionnels, on peut notamment citer l'acrylate de vinyle, le diacrylate de bisphénol
- 15 A époxy, le diacrylate de dipropylèneglycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le diacrylate de polyéthylène glycol 600, le diacrylate d'éthylène glycol, le diacrylate de diéthylène glycol, le diacrylate de triéthylène glycol, le diacrylate de tétraéthylène glycol, le diacrylate de néopentyl glycol éthoxylé, le diacrylate de butanediol, le diacrylate d'hexanediol, le diacrylate d'uréthane aliphatique, le triacrylate de triméthylolpropane, le
- 20 triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé, le triacrylate de glycérol propoxylé, le triacrylate d'uréthane aliphatique, le tétraacrylate de triméthylolpropane, le pentaacrylate de dipentaérytritol. Concernant les éthers vinyliques, on peut notamment citer le vinyl crotonate, le diéthylène glycoldivinyléther, l'éther divinylque de butanediol-1,4, le triéthylèneglycol divinyl éther. Pour les dérivés
- 25 allyliques, on peut notamment citer le diallyl phtalate, le diallyldiméthylammonium chloride, le diallyl malléate, le sodium diallyloxyacetate, le diallylphenylphosphine, le diallylpyrocarbonate, le diallyl succinate, le N,N'-diallyltartardiamide, le N,N'-diallyl-2,2,2-trifluoroacétamide, l'ester allylique du diallyloxy acide acétique, le 1,3-diallylurée, la triallylamine, le triallyl trimesate, le triallyl cyanurate, le triallyl trimellitate, le triallyl-1,3,5-
- 30 triazine-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione. Pour les dérivés acrylamido, on peut notamment citer le N,N'-méthylènebisacrylamide, le N,N'-méthylènebisméthacrylamide, le glyoxal bisacrylamide, le diacrylamido acide acétique. En ce qui concerne les dérivés styréniques, on peut notamment citer le divinylbenzène et le 1,3-diisopropénylbenzène. Dans le cas des monomères diéniques, on peut notamment citer le butadiène, le
- 35 chloroprène et l'isoprène.

Comme monomères multiéthyléniquement insaturés, on préfère le N,N'-méthylènebisacrylamide (MBA), le divinylbenzène (DVB), le diacrylate d'éthylène glycol, le triallylcyanurate (TAC) ou le triacrylate de triméthylolpropane.

5 Ces monomères multiéthyléniquement insaturés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

Si le nanogel comprend des unités C_N , il peut avantageusement s'agir d'unités $C_{N_{phile}}$ dérivant d'un monomère neutre hydrophile $C_{N_{phile}}$. Le rapport en moles entre les unités C_{cat} et les unités C_N , de préférence $C_{N_{phile}}$, peut notamment être compris entre
10 1/99 et 99/1, de préférence entre 1/99 et 50/50, de préférence entre 1/99 et 40/60, de préférence entre 1/99 et 25/75, par exemple entre 2/99 et 10/90.

Des nanogels dont la composition en unités C est la suivante peuvent notamment être préparés:

- APTAC/AM, par exemple avec un rapport en moles APTAC/AM de 1/99 à
15 40/60 de préférence de 5/95 à 30/70.
- DIQUAT/AM, par exemple avec un rapport en moles DIQUAT/AM de 1/99 à 10/90
- MAPTAC/AM, par exemple avec un rapport en moles MAPTAC/AM de 1/99 à 10/90

20

Procédés utiles pour la préparation du nanogel

Tous les procédés permettant de préparer des nanogels tels que décrits ci-dessus peuvent être utilisés.

Des procédés particulièrement avantageux mettent en œuvre une polymérisation
25 contrôlée (ou «vivante»), à l'aide d'un agent ou d'un groupe de control (parfois dénommé groupe de transfert), par exemple par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée (ou «vivante»). De tels procédés sont connus de l'homme du métier. On mentionne qu'il n'est pas exclu d'utiliser d'autres méthodes, notamment les
30 polymérisations anioniques ou cationiques.

A titre d'exemples de procédés de polymérisation radicalaire dite vivante ou contrôlée, on peut notamment se référer aux procédés suivants:

- les procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui
35 mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type xanthates,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type dithioesters ou trithiocarbonates de la demande WO 98/01478,

- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type dithiocarbamates de la demande WO 99/31144,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type dithiocarbazates de la demande WO 02/26836,
- 5 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type dithiophosphoroesters de la demande WO 02/10223,
(éventuellement les copolymères obtenus comme ci-dessus par polymérisation radicalaire contrôlée, peuvent subir une réaction de purification de leur extrémité de chaîne soufrée, par exemple par des procédés de type hydrolyse, oxydation, réduction,
10 pyrolyse ou substitution)
 - le procédé de la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes,
 - le procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
 - 15 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co
20 ltd Japan et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995),
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tetraphényléthane, divulgué par D. Braun et al. Dans Macromol. Symp. 111,63 (1996), ou encore,
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. Dans J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994)
 - 25 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par du diphenylethylène (WO 00/39169 ou WO 00/37507).

Les polymérisations radicalaires contrôlées ou vivantes mettant un œuvre des agents ou groupes de control (ou «agents ou groupes de transfert») présentant un
30 groupe –S-CS- (Xanthates, dithioesters, trithiocarbonates, dithiocabamates, dithiocarbazates..) sont particulièrement intéressantes.

Un procédé pratique pour la préparation du nanogel est un procédé de préparation comprenant l'étape a) suivante:
35 étape a) polymérisation, de préférence polymérisation radicalaire contrôlée, d'un mélange de monomères comprenant:
- au moins un monomère R réticulant multiéthyléniquement insaturé, et

- au moins un monomère C monoéthyléniquement insaturé, comprenant:
 - au moins un monomère C_{cat} cationique ou potentiellement cationique, et
 - éventuellement un monomère C_N neutre hydrophile ou hydrophobe,

le procédé ne comprenant de préférence pas d'étape subséquente de polymérisation

5 pouvant mener à la formation de branches macromoléculaires en périphérie.

Le rapport molaire entre le(s) monomère(s) C et le(s) monomère(s) R est de préférence supérieur ou égal à 50/50 (=1), de préférence supérieur à 60/40, par exemple de 60/40 à 99,99 / 0,01, par exemple de 60/40 à 99,9 / 0,1, de préférence de 10 60/40 à 99/1, de préférence de 80/20 à 99/1, de préférence compris entre 90/10 et 95/5. Le rapport entre les unités C et les unités R peut être identique.

Selon un mode de réalisation le nanogel est obtenu par un procédé mettant en œuvre un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre des 15 groupes de control. Dans ce cas le rapport molaire entre le nombre de groupes de contrôle (c'est-à-dire la quantité en mole d'agent de control multipliée par le nombre de groupes de control porté par un agent) et la moitié du nombre de groupes polymérisables du monomère R réticulant (c'est-à-dire la moitié de la quantité en mole de monomère multipliée par le nombre de groupes insaturé du monomère) est compris 20 entre 0,05 et 0,5, par exemple entre 0,05 et moins de 0,1 ou entre 0,1 et moins de 0,2, ou entre 0,2 et moins de 0,3, ou entre 0,3 et moins de 0,4, ou entre 0,4 et 0,5.

Le nanogel peut notamment présenter une masse molaire (typiquement une masse molaire moyenne en poids, typiquement déterminée par technique de 25 Chromatographie en Phase Gazeuse GPC couplée MALS ou par technique de Chromatographie d'Exclusion Stérique couplée MALS), supérieure ou égale à 100000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 350000 g/mol, par exemple entre 500000 et 3500000 g/mol, par exemple entre 1000000 et 2000000 g/mol.

30 La polymérisation de l'étape a) peut notamment être opérée, en mettant en présence:

- les monomères,
- un agent de control, par exemple un agent comprenant un groupe -S-CS-, et
- une source de radicaux libre.

35 De telles typologies de polymérisations sont connues de l'homme du métier et ont fait l'objet de nombreuses publications. On se réfère notamment à la liste établie ci-dessus.

On mentionne que l'étape a) peut être suivie d'une étape b) optionnelle de modification chimique des chaînes macromoléculaires et/ou de désactivation de groupes de transfert portés par des chaînes macromoléculaires, de destruction ou purification de sous-produits de la modification chimique et/ou désactivation.

Des étapes de modification chimique des chaînes macromoléculaires visent à ajouter aux chaînes des groupes fonctionnels, à supprimer des groupes des chaînes macromoléculaires ou à substituer des groupes de chaînes macromoléculaires. Ces groupes peuvent notamment être portés par des unités dérivant de monomères ou portés en des bouts de chaîne macromoléculaire. De tels processus sont connus de l'homme du métier. On cite par exemple des étapes d'hydrolyse complète ou partielle, ou des étapes de réticulation complète ou partielle.

On peut opérer la désactivation de groupes de transfert portés par les chaînes macromoléculaires, et/ou purification et/ou destruction de sous-produits de modification chimique et/ou de désactivation. Il peut s'agir d'une réaction de purification ou de destruction de certaines espèces, par exemple par des procédés de type hydrolyse, oxydation, réduction, pyrolyse, ozonolyse ou substitution. Une étape d'oxydation avec de l'eau oxygénée est particulièrement appropriée pour traiter des espèces soufrées. On mentionne que certaines de ces réactions ou opérations peuvent avoir lieu en tout ou partie lors d'une étape de modification chimique.

L'étape a) de polymérisation sera généralement opérée en présence d'un agent de control (ou agent de transfert), présentant un groupe de control (ou groupe de transfert). Le groupe de control est de préférence un groupe de formule $-S-CS-$. Il s'agit de préférence d'un agent de transfert non polymérique comprenant un groupe de control de formule $-S-CS-$. Des groupes de control de formule $-S-CS-$ et des composés comprenant ces groupes, notamment des agents de control sont connus de l'homme du métier et sont décrits dans la littérature. On se réfère notamment à la liste établie ci-dessus. On peut notamment les sélectionner selon leur réactivité vis-à-vis de certains monomères, et/ou selon leur solubilité dans le milieu réactionnel.

Le groupe de control peut notamment comprendre un groupe de formule $-S-CS-Z-$ où Z est un atome d'oxygène, un atome de carbone, un atome de soufre, un atome de phosphore ou un atome de silicium, ces atomes étant le cas échéant substitués de manière à avoir une valence appropriée. On peut notamment mettre en œuvre un agent de type Xanthate, présentant un groupe de control de formule $-S-CS-O-$.

A titre d'agents de control particulièrement utiles, on cite:

- le O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate de formule

$$(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3))\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$$
- le dibenzyltrithiocarbonate de formule $\phi\text{-CH}_2\text{-S-CS-S-CH}_2\text{-}\phi$
- le phénylbenzylidithiocarbonate de formule $\phi\text{-S-CS-CH}_2\text{-}\phi$
- 5 - le N,N-diethyl S-benzylidithiocarbamate de formule $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{N-CS-S-CH}_2\text{-}\phi$.

L'étape a) de polymérisation sera généralement opérée en présence d'une source de radicaux libres. Cependant, pour certains monomères, tels que le styrène, les radicaux libres permettant d'initier la polymérisation peuvent être générés par un monomère monoéthyléniquement insaturé, à des températures suffisamment élevées
 10 généralement supérieures à 100°C. Il n'est pas, dans ce cas, nécessaire d'ajouter une source de radicaux libres supplémentaires.

La source de radicaux libres utile est généralement un initiateur de polymérisation radicalaire. L'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi
 15 parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butyl-peroxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

- les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl)-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :
- les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et
 35 similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres réducteurs,

- les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs, et

- 5 - les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

La quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de préférence de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 50 % en mole, de préférence d'au plus 20 % en mole, par rapport à la quantité d'agent de control ou de transfert.

- 10 On mentionne que la polymérisation peut être opérée en chauffant, de manière connue, de manière et initier et/ou à maintenir le processus de polymérisation. On peut par exemple opérer à des températures de 50°C à 100°C. Le degré de polymérisation, et les masses, peuvent être contrôlés en contrôlant de temps de polymérisation. On peut notamment stopper la polymérisation en baissant la température.

- 15 Les polymérisations peuvent être effectuées sous toute forme physique appropriée, par exemple par polymérisation en solution dans un milieu aqueux (comprenant de l'eau) par exemple dans l'eau ou dans un milieu hydro-alcoolique (hydro-éthanolique par exemple) ou dans un solvant par exemple un alcool (éthanol par exemple) ou le THF, ou par polymérisation en émulsion, de préférence en émulsion
20 inverse, le cas échéant en contrôlant la température et/ou le pH afin de rendre des espèces liquides et/ou solubles ou insolubles. La polymérisation est de préférence opérée en solution, par opposition à des polymérisations en phase dispersée (émulsion, microémulsion, polymérisation avec précipitation du polymère formé). On préfère conserver le nanogel en solution après une telle polymérisation.

- 25 On précise que les nanogels sont de préférence obtenus directement après la polymérisation et l'éventuelle désactivation, élimination ou destruction de groupes de transfert, sans étape de fonctionnalisation après la polymérisation.

- 30 Les quantités respectives et relatives de monomère(s) C, de monomère(s) R réticulant(s), et d'agent de control peuvent être variées de manière à contrôler la taille des macromolécules générées, et/ou de manière à contrôler la non formation d'un réseau macromoléculaire macroscopique. On donne quelques indications ci-dessous:
- à quantités constantes de monomère(s) C et d'agent de control, lorsqu'on augmente la quantité de monomère(s) R, on augmente les masses moléculaires et l'indice de
35 polydispersité, et on peut former des réseaux macromoléculaires macroscopiques.

- à quantités constantes de monomère(s) C et de monomère(s) R, lorsqu'on diminue la quantité d'agent de control, on augmente les masses moléculaires et l'indice de polydispersité on peut former des réseaux macromoléculaires macroscopiques.

- 5 - à quantités constantes d'agent de control et de monomère(s) R, si des unités C_N sont présentes, lorsqu'on diminue le rapport molaire C_{cat}/C_N , on peut former des réseaux macromoléculaires macroscopiques.

De préférence la polymérisation est opérée en présence d'un agent de control en quantité telle que $(N_{Control} * n_{Control} / n_T)$ est de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 10% de préférence de 0,2 à 5%.

- 10 De préférence la polymérisation est opérée en présence de monomères R réticulants en quantité telle que $(N_R/2) * (n_R / n_T)$ est de 0,01 à 40% en moles, de préférence de 0,1 à 40% en moles, de préférence de 1 à 40% en moles par exemple de 5 à 20%.

- 15 La polymérisation est de préférence, notamment dans l'une ou les deux gammes mentionnées ci-dessus, opérée de en présence d'un agent de control et de monomère(s) R réticulant(s) en quantités telles que $r \geq 0,05$, de préférence $r \geq 0,1$, de préférence $r \geq 0,2$, de préférence $r \geq 0,25$, de préférence $r \geq 0,3$. Plus r est élevé, plus on s'éloigne d'une zone potentielle de formation de réseaux macromoléculaires
- 20 macroscopiques non désirés. Il n'est pas exclu que le nombre r soit supérieur ou égal à 0,5 ou 1.

Composition

- 25 La composition de soins ménagers peut notamment être de traitement, de préférence de nettoyage, de surfaces dures ou de surfaces textiles. Les opérations de soins ménagers incluent des soins opérés dans la sphère du domicile privé, et dans la sphère publique institutionnelle ou industrielle, par exemple dans les bureaux, hôtels, restaurants, écoles, le cas échéant par des sociétés de services. Les traitements de surfaces textiles incluent les opérations de lessives, sur des articles textiles finis.

- 30 Selon un mode de réalisation la composition est une composition de lavage du linge, en machine ou à la main, avantageusement à la main ou en machine semi automatique, le nanogel étant utilisé à titre:
- d'agent de stabilisation de mousse, de préférence à l'ajout de salissures, et/ou
 - à titre d'agent anti-redéposition.

- 35 Selon un autre mode de réalisation la composition est une composition de nettoyage de surfaces dures, le nanogel étant utilisé à titre d'agent d'hydrophilisation et/ou à titre d'agent anti-salissures.

L'invention concerne aussi une méthode de mise en œuvre de soins ménagers, comprenant une étape de mise en contact d'une surface ménagère, de préférence une surface textile ou une surface dure ménager, avec la composition le cas échéant après une dilution préalable.

- 5 La composition est de préférence une composition liquide, comprenant un vecteur d'application liquide, par exemple de l'eau, un alcool ou un mélange. Elle comprend le plus souvent un tensioactif.

10 La composition selon l'invention est notamment susceptible d'apporter aux surfaces dures à traiter des propriétés d'hydrophilie, d'antidépôt et/ou antiadhésion des salissures. Elle peut être par exemple:

- Une composition nettoyante ou rinçante à usage ménager ; elle peut être universelle ou peut être plus spécifique, comme une composition pour le nettoyage ou le rinçage
 - 15 - de salle de bain ; ladite composition empêche notamment le dépôt des sels de savon autour des baignoires et sur les lavabos, et/ou prévient la croissance et/ou le dépôt de cristaux de calcaire sur ces surfaces, et/ou facilite le nettoyage direct ou subséquent de tâches de savon (soap scum en anglais) et/ou retarde l'apparition de tâches de savon (soap scum en anglais) ultérieures.
 - 20 - de cuisine ; ladite composition permet d'améliorer le nettoyage des plans de travail lorsque ceux-ci sont souillés par des salissures grasses insaturées susceptibles de réticuler dans le temps ; les tâches grasses partent à l'eau sans frotter.
 - 25 - des sols (en linoléum, carrelage ou ciment) ; ladite composition permet d'améliorer l'enlèvement des poussières, des salissures de types argilo-calcaires (terre, sable, boue...) ; les tâches sur le sol peuvent être nettoyées sans effort par simple balayage, sans brossage ; en outre ladite composition apporte des propriétés antidérapantes.
 - 30 - des toilettes ; ladite composition permet d'éviter l'adhésion de traces d'excréments sur la surface ; le seul flux de la chasse d'eau est suffisant pour éliminer ces traces ; l'utilisation d'une brosse est inutile.
 - 35 - des vitres ou miroirs ; ladite composition permet d'éviter le dépôt de salissures particulières minérales ou organiques sur la surface.
 - de la vaisselle, à la main ou à l'aide d'une machine automatique ; ladite composition permet, dans le cas du lavage à la main, de faciliter l'enlèvement des tâches résiduelles d'aliments séchés, et de laver un plus grand nombre de couverts ou ustensiles avec un même volume de bain ; la surface des couverts et ustensiles encore mouillés n'est plus glissante et

ainsi n'échappe pas des mains de l'utilisateur ; il a également été constaté un effet « squeaky clean », à savoir que la surface « crisse » sous l'effet d'un frottement avec le doigt. Dans le cas du lavage ou du rinçage en lave-vaisselle, ladite composition permet l'anti-redéposition des salissures alimentaires et des sels minéraux insolubles du calcium, et apporte de la
5 brillance aux ustensiles et couverts ; la composition permet également de ne plus avoir à « prélever » les couverts ou ustensiles avant leur introduction dans le lave-vaisselle.

- Une composition nettoyante ou rinçante à usage industriel ou de collectivité ; elle
10 peut être universelle ou plus spécifique, comme une composition pour le nettoyage
- des réacteurs, des lames en acier, des éviers, des cuves.
 - de la vaisselle
 - des surfaces extérieures ou intérieures des bâtiments
 - des vitres des bâtiments et immeubles
 - 15 - des bouteilles

La composition selon l'invention peut se présenter sous une forme quelconque et peut être utilisée de multiples façons.

Ainsi, elle peut être sous la forme

- d'un liquide gélifié ou non, à déposer tel quel, notamment par pulvérisation,
20 - directement sur les surfaces à nettoyer ou rincer, ou
- sur une éponge ou un autre support (article en cellulose par exemple, tissé ou non-tissé) avant d'être appliqué sur la surface à traiter
- d'un liquide gélifié ou non, à diluer dans de l'eau (éventuellement additionnée d'un autre solvant) avant d'être appliqué sur la surface à traiter
- 25 • d'un liquide gélifié ou non, emprisonné dans un sachet hydrosoluble
- d'une mousse
- d'un aérosol
- d'un liquide absorbé sur un support absorbant en un article tissé ou non-tissé notamment (lingette)
- 30 • d'un solide, tablette notamment, éventuellement emprisonnée dans un sachet hydrosoluble, ladite composition pouvant représenter tout ou partie de la tablette.

Pour une bonne réalisation de l'invention, le nanogel est présent dans la composition faisant l'objet de l'invention en quantité efficace pour modifier et/ou traiter la
35 surface. Il peut par exemple s'agir d'une quantité efficace pour apporter auxdites

surfaces des propriétés d'hydrophilie et/ou antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur lesdites surfaces.

Ladite composition faisant l'objet de l'invention peut contenir, selon son application, de 0,001 à 10% de son poids du nanogel.

5 Le pH de la composition ou le pH d'utilisation de la composition selon l'invention, peut varier, selon les applications et les surfaces à traiter, de 1 à 14, voire même de 0,5 à 14. Les pH extrêmes sont classiques dans les applications de type nettoyage industriel ou de collectivité. Dans le domaine des applications ménagères, les pH vont plutôt de 1 à 13 suivant les applications.

10 Ladite composition peut être mise en œuvre pour le nettoyage ou le rinçage des surfaces dures, en quantité telle que, après rinçage éventuel et séchage, la quantité de polybétaine (B) déposée sur la surface soit de 0,0001 à 10 mg/m², de préférence de 0,001 à 5 mg/m² de surface traitée.

15 La composition, de préférence nettoyante ou rinçante selon l'invention, peut comprendre en outre au moins un tensioactif. Celui-ci peut être non-ionique, anionique, amphotère, zwitterionique ou cationique. Il peut s'agir également d'un mélange ou d'une association de tensioactifs.

Parmi les agents tensioactifs anioniques, on peut citer à titre d'exemple :

- 20 - les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C₈₋₂₀, de préférence en C_{10-C16}, R' un radical alkyle en C_{1-C6}, de préférence en C_{1-C3} et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C_{14-C16} ;
- 25 - les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_{5-C24}, de préférence en C_{10-C18} (tels que les sels d'acides gras dérivés du coprah et du suif), M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
- 30 - les alkylamides sulfates de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C_{2-C22}, de préférence en C_{6-C20}, R' un radical alkyle en C_{2-C3}, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en
- 35 moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

- les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates, les monoglycérides sulfates, et les condensats de chlorure d'acides gras avec des hydroxyalkylsulfonates ; le cation peut être un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...).
- les alkylphosphates, les phosphates esters alkylés ou alkylarylés comme les RHODAFAC RA600, RHODAFAC PA15 ou RHODAFAC PA23 commercialisés par la société RHODIA ; le cation peut être un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...).

Une description d'agents tensioactifs non-ioniques est donnée dans US-A-4,287,080 et US-A-4,470,923. On peut citer en particulier les condensats d'oxyde d'alkylène, notamment d'oxyde d'éthylène et éventuellement de propylène avec des alcools, des polyols, des alkylphénols, des esters d'acides gras, des amides d'acides gras et des amines grasses ; les amines-oxydes, les dérivés de sucre tels que les alkylpolyglycosides ou les esters d'acides gras et de sucres, notamment le monopalmitate de saccharose ; les oxydes de phosphine tertiaire à longue chaîne (de 8 à 28 atomes de carbone) ; les dialkylsulfoxydes ; les copolymères séquencés de polyoxyéthylène et de polyoxypropylène ; les esters de sorbitan polyalkoxylés ; les esters gras de sorbitan, les poly(oxyde d'éthylène) et amides d'acides gras modifiés de manière à leur conférer un caractère hydrophobe (par exemple, les mono- et diéthanolamides d'acides gras contenant de 10 à 18 atomes de carbone).

On peut citer tout notamment

- les acides carboxyliques aliphatiques en C₈-C₁₈ polyoxyalkylénés contenant de 2 à 50 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène et/ou oxypropylène), en particulier ceux en C₁₂ (moyenne) ou en C₁₈ (moyenne)
- les alcools aliphatiques en C₆-C₂₄ polyoxyalkylénés contenant de 2 à 50 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène et/ou oxypropylène), en particulier ceux en C₁₂ (moyenne) ou en C₁₈ (moyenne) ; on peut mentionner les Antarox B12DF , Antarox FM33 , Antarox FM63 , Antarox V74 de Rhodia, Plurafac LF 400 , Plurafac LF 220

de BASF, Rhodasurf ID 060 , Rhodasurf ID 070, Rhodasurf LA 42 de Rhodia, Synperonic A5, A7, A9 de ICI

- les amine oxydes comme le dodécyl di(2-hydroxyéthyl)amine oxyde
- les phosphine oxydes, comme le tétradécyl diméthyl phosphine oxyde

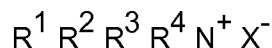
5 Parmi les agents tensioactifs amphotères, on peut mentionner

- les alkyl iminopropionates ou iminodipropionates de sodium, comme les Mirataine H2C HA et Mirataine JC HA de Rhodia.
- les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone, comme le Miranol C2M Conc NP commercialisé par RHODIA
- les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'AMPHIONIC XL[®] commercialisé par RHODIA, AMPHOLAC 7T/X[®] et AMPHOLAC 7C/X[®] commercialisés par BEROL NOBEL.

10 Parmi les agents tensioactifs zwitterioniques on peut citer ceux décrits dans U.S. 5,108,660,

15 Les tensioactifs zwitterioniques préférés sont alkyldiméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthyl-bétaines, les alkyldiméthylsulfobétaines ou les alkylamidopropyldiméthyl-sulfobétaines comme le Mirataine JCHA ou H2CHA, le Mirataine CBS commercialisés par Rhodia ou des ceux du même type commercialisés
20 par Sherex Company sous le nom de "Varion CADG Betaine" et "Varion CAS Sulfobetaine", les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines. D'autres tensioactifs zwitterioniques sont également décrits dans US-A-4,287,080, et dans US-A- 4,557,853.

25 Parmi les agents tensioactifs cationiques, on peut citer notamment les sels d'ammonium quaternaires de formule



où

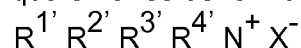
- R^1 , R^2 et R^3 , semblables ou différents, représentent H ou un groupe alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué par une plusieurs fonction(s) hydroxyle(s), ou peuvent former ensemble avec l'atome d'azote N^+ au moins un cycle aromatique ou hétérocyclique
 - R^4 représente un groupe alkyle ou alkényle en C8-C22, de préférence en C12-C22, un groupe aryle ou benzyle, et
- 30

- X^- est un anion solubilisant tel que halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou alkylsulfate (méthylsulfate), carboxylate (acétate, propionate, benzoate), alkyl ou arylsulfonate.

On peut mentionner en particulier les bromures de dodécyltriméthylammonium, de
 5 tétradécyltriméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, le chlorure de stéaryl
 pyridinium, le RHODAQUAT ® TFR et le RHODAMINE ® C15 commercialisés par
 RHODIA, le chlorure de cétyltriméthylammonium (Dehyquart ACA et/ou AOR de
 Cognis), le chlorure de cocobis(2-hydroxyéthyl)éthylammonium (Ethoquad C12 de
 Akso Nobel).

10 Peuvent également être cités d'autres agents tensioactifs cationiques comme :

- les sels d'ammonium quaternaires de formule



où

- $R^{1'}$ et $R^{2'}$, semblables ou différents, représentent H ou un groupe alkyle contenant
 15 moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone,
 éventuellement substitué par une plusieurs fonction(s) hydroxyle(s), ou peuvent
 former ensemble avec l'atome d'azote N^+ un cycle hétérocyclique
- $R^{3'}$ et $R^{4'}$ représentent un groupe alkyle ou alkényle en C8-C22, de préférence en
 C10-C22, un groupe aryle ou benzyle, et
- X^- est un anion tel que halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate
 20 ou alkylsulfate (méthylsulfate), carboxylate (acétate, propionate, benzoate), alkyl ou
 arylsulfonate.

On peut mentionner en particulier : les chlorures de dialkyldiméthyl ammonium
 comme le ditallow diméthyl ammonium chlorure ou méthylsulfate ..., les chlorures
 25 d'alkylbenzyl diméthylammonium.

- les sels de C10-C25alkylimidazolium comme les méthylsulfates de C10-
 C25alkylimidazolinium
- les sels de polyamines substituées comme le N-tallow-N,N',N',tri-éthanol-1,3-
 propylènediamine dichlorure ou diméthylsulfate, N-tallow-N,N',N',N',N'-
 30 pentaméthyl-1,3-propylène diamine dichlorure.

Des exemples supplémentaires de tensioactifs appropriés sont des composés
 généralement utilisés en tant qu'agents tensioactifs désignés dans les manuels bien
 connus "Surface Active Agents", volume I par Schwartz et Perry et "Surface Active
 Agents and Detergents", volume II par Schwartz, Perry et Berch.

35 Les agents tensioactifs peuvent représenter de 0,005 à 60 %, notamment de 0,5 à
 40% du poids de la composition de l'invention, ce en fonction de la nature du ou des
 agent(s) tensioactif(s) et de la destination de la composition nettoyante.

Avantageusement, le rapport pondéral nanogel / tensioactif(s), est compris entre 1/1 et 1/1000, avantageusement 1/2 et 1/200.

La composition, de préférence nettoyante ou rinçante selon l'invention, peut en outre comprendre au moins un additif autre, notamment choisi parmi les additifs usuels
5 présents dans les compositions de nettoyage ou de rinçage des surfaces dures.

On peut notamment citer :

♦ des agents chélatants, notamment du type phosphonates organiques et aminophosphonates hydrosolubles tels que les

- éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates,

10 - aminotri(méthylène diphosphonate)

- vinyl diphosphonates

- sels des oligomères ou polymères de l'acide vinylphosphonique ou vinyl diphosphonique

15 - sels de co-oligomères ou copolymères statistiques de l'acide vinylphosphonique ou vinyl diphosphonique et de l'acide acrylique et/ou de l'anhydride maléique et/ou de l'acide vinylsulfonique et/ou de l'acrylamidométhylpropane sulfonique

- sels d'acides polycarboxyliques phosphonés

- polyacrylates à terminaison(s) phosphonate(s)

20 - sels de cotélomères de l'acide vinylphosphonique ou vinyl diphosphonique et d'acide acrylique

comme ceux de la gamme BRIQUEST® ou MIRAPOL A300 ou 400 de RHODIA (à raison de 0 à 10 %, de préférence de 0 à 5% du poids total de composition nettoyante);

♦ des agents séquestrants ou antitartre comme

25 • les acides polycarboxyliques ou leurs sels hydrosolubles et les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques tels que les

- éthers polycarboxylates ou hydroxypolycarboxylates

- acides polyacétiques ou leurs sels (acide nitriloacétique, acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane dioïque, acide éthylènediamine tétraacétique, acide diéthylènetriamine pentaacétique,

30 éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates),

- sels d'acides alkyl C₅-C₂₀ succiniques

- esters polyacétals carboxyliques

- sels d'acides polyaspartiques ou polyglutamiques

35 - acide citrique, acide adipique, acide gluconique ou acide tartrique ou leurs sels

- des copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homopolymères d'acide acrylique, tels que le Rhodoline DP 226 35 de Rhodia et le Sokalan CP5 de BASF (à raison de 0 à 10 %, du poids total de ladite composition nettoyante) ;
- 5 • des polyvinylstyrènes sulfonés ou leurs copolymères avec l'acide acrylique, méthacrylique ...
(à raison de 0 à 10 %, du poids total de composition nettoyante);
- ♦ des "builders" (adjuvants de détergence améliorant les propriétés de surface des tensioactifs) minéraux du type :
 - 10 • polyphosphates de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines tels que le RHODIAPHOS HD7 commercialisé par la société RHODIA, (à raison de 0 à 70 % du poids total de composition nettoyante) ;
 - pyrophosphates de métaux alcalins
 - silicates de métaux alcalins, de rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ pouvant aller de 1 à 4, de
15 préférence de 1,5 à 3,5, tout particulièrement de 1,7 à 2,8 ; il peut s'agir de silicates amorphes ou de silicates lamellaires commercialisées sous les références NaSKS-5, NaSKS-7, NaSKS-11 et NaSKS-6 par CLARIANT ;
 - borates, carbonates, bicarbonates, sesquicarbonates alcalins ou alcalino-
20 terreux (en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % environ du poids total de ladite composition nettoyante);
 - cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins de rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ pouvant aller de 1,5 à 3,5, et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) ; on peut citer en particulier les cogranulés dans lesquels la teneur pondérale en eau associée au silicate par rapport au silicate sec est d'au moins
25 33/100, le rapport pondéral du silicate au carbonate pouvant aller de 5/95 à 45/55, de préférence de 15/85 à 35/65, tels que décrits dans EP-A-488 868 et EP-A-561 656, comme le NABION 15 commercialisé par la société RHODIA ;
(la quantité totale de "builders" pouvant représenter jusqu'à 90% du poids total de ladite composition nettoyante ou rinçante) ;
- 30 ♦ des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non à des activateurs de blanchiment acétylés comme la N, N, N', N'-tétraacétyl-éthylènediamine (TAED) ou des produits chlorés du type chloroisocyanurates, ou des produits chlorés du type hypochlorites de métaux alcalins, ou de l'eau oxygénée (à raison de 0 à 30 % du poids total de ladite composition nettoyante)
- 35 ♦ des charges du type sulfate de sodium, chlorure de sodium, carbonate de sodium ou de calcium, kaolin, silice, à raison de 0 à 50 % du poids total de ladite composition;

- ♦ des catalyseurs de blanchiment contenant un métal de transition, les complexes de fer, manganèse et cobalt notamment, comme ceux décrits dans US-A-4,728,455 , 5,114,606, 5,280,117 , EP-A-909 809, US-A-5,559,261 , WO 96/23859, 96/23860 et 96/23861 (à raison de 0 à 5 % du poids total de ladite composition nettoyante)
- 5 ♦ des agents influant sur le pH de la composition, solubles dans le milieu nettoyant ou rinçant, notamment
 - des additifs alcalinisants phosphates de métaux alcalins, carbonates, perborates, hydroxydes de métaux alcalins) ou
 - des additifs acidifiants éventuellement nettoyants comme les acides minéraux (acide phosphoriques, polyphosphoriques, sulfamique, chlorhydrique, fluorhydrique,
 - 10 phosphoriques, polyphosphoriques, sulfamique, chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique), les acides carboxyliques ou polycarboxyliques (acide acétique, hydroxyacétique, adipique, citrique, formique, fumarique, gluconique, glutarique, glycolique, malique, maléique, lactique, malonique, oxalique, succinique et tartrique) ou des sels d'acides comme le bisulfate de sodium,
 - 15 bicarbonates et sesquicarbonates de métaux alcalins.
- ♦ des polymères utilisés pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses formées à l'utilisation, comme les dérivés de cellulose ou de guar (carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylguar, carboxy-méthylguar, carboxyméthylhydroxypropyl-guar...), la gomme xanthane, le
- 20 succinoglycane (RHEOZAN[®] commercialisé par RHODIA), la gomme caroube, les carragénanes (à raison de 0 à 2 % du poids total de ladite composition nettoyante)
- ♦ des agents hydrotropes, comme les alcools courts en C₂-C₈, en particulier l'éthanol, les diols et glycols comme le diéthylène glycol, dipropylène-glycol, le xylène sulfonate de sodium, le naptalène sulfonate de sodium (à raison de 0 à 10g pour
- 25 100g de ladite composition nettoyante)
- ♦ des agents hydratants ou humectants pour la peau comme le glycérol, l'urée ou des agents protecteurs de la peau, comme les protéines ou hydrolysats de protéines, les huiles végétales comme l'huile de soja, les polymères cationiques comme les dérivés cationiques du guar (JAGUAR C13S[®], JAGUAR C162[®], HICARE 1000[®]
- 30 commercialisés par la société RHODIA, (à raison de 0 à 40% du poids total de ladite composition nettoyante)
- ♦ des biocides ou désinfectants comme
 - les biocides cationiques, par exemple
- * les sels de monoammonium quaternaire tels que
- 35 - les chlorures de coco-alkyl benzyl diméthylammonium, de C₁₂-C₁₄ alkyl benzyl diméthylammonium, de coco-alkyl dichlorobenzyl diméthylammonium, de tetradecyl

benzyl diméthylammonium, de didécyl diméthylammonium, de dioctyl diméthylammonium

- les bromures de myristyl triméthylammonium, de cétyl triméthylammonium

* les sels d'amines hétérocycliques monoquaternaires tels que les chlorures de laurylpyridinium, de cétylpyridinium, de C₁₂-C₁₄ alkyl benzyl imidazolium

* les sels d'alkyl gras triphényl phosphonium comme le bromure de myristyl triphényl phosphonium

* les biocides polymères, comme ceux dérivés de la réaction

- de l'épichlorhydrine et de la diméthylamine ou de la diéthylamine

10 - de l'épichlorhydrine et de l'imidazole

- du 1,3-dichloro-2-propanol et de la diméthylamine

- du 1,3-dichloro-2-propanol et du 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol

- du dichlorure d'éthylène et du 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol

- du bis (2-chloroéthyl)ether et de la N,N'-bis(diméthylaminopropyl) urée ou thiourée

15 - les chlorhydrates de polymère de biguanidine, comme le VANTOCIL IB

- les biocides amphotères comme les dérivés de N-(N'-C₈-C₁₈alkyl-3-aminopropyl)-glycine, de N-(N'-(N"-C₈-C₁₈alkyl-2-aminoéthyl)-2-aminoéthyl)-glycine, de N,N-bis(N'-C₈-C₁₈alkyl-2-aminoéthyl)-glycine, tels que le (dodécyl) (aminopropyl) glycine, le (dodécyl) (diéthylènediamine) glycine

20 • les amines comme la N-(3-aminopropyl)-N-dodécyl-1,3-propanediamine

- les biocides halogénés comme les iodophores et sels d'hypochlorites, tels que le dichloroisocyanurate de sodium

- les biocides phénoliques comme le phénol, le résorcinol, les crésols, l'acide salicylique

25 • les biocides hydrophobes comme

- le parachlorométaxylénol, le dichlorométaxylénol

- le 4-chloro-m-crésol

- le résorcinol monoacétate

- les mono- ou poly-alkyl ou aryl phénols, crésols ou résorcinols, comme l'o-phenyl-phénol, le p-tert-butyl-phénol, le 6-n-amyl-m-crésol,

30 - les alkyl et/ou aryl chloro ou bromophénols, comme l'o-benzyl-p-chlorophénol

- les diphenyléthers halogénés, comme le 2',4,4'-trichloro-2-hydroxy-diphenyl éther

(triclosan), le 2,2'-dihydroxy-5,5'-dibromo-diphenyl éther.

- le chlorophénésine (éther p-chloro-phénylglycérique).

35 à raison de 0 à 5% du poids total de ladite composition nettoyante.

♦ des solvants ayant une bonne activité nettoyante ou dégraissante, comme

- les alkylbenzenes de type octyl benzene,
- les oléfines ayant un point d'ébullition d'au moins 100°C, comme les alpha-olefines, preferentiellement le 1-decene or 1-dodecene
- les éthers de glycol de formule générale, R1 O(R2O)mH où R1 est un
5 groupe alkyle présentant de 3 à 8 carbones et chaque R2 est soit un
ethylene ou propylene et m est un nombre qui varie de 1 à 3 ; on peut citer
les monopropyleneglycol monopropyl ether, dipropyleneglycol monobutyl
ether, monopropyleneglycol monobutyl ether, diethyleneglycol monohexyl
ether, monoethyleneglycol monohexyl ether, monoethyleneglycol monobutyl
10 ether et leurs mélanges.
- les diols présentant de 6 à 16 atomes de carbone dans leur structure
moléculaire ; les diols sont particulièrement intéressants car en plus de leur
propriétés dégraissantes, ils peuvent aider à éliminer les sels de calcium
(savons) ; les diols contenant de 8 à 12 atomes de carbone sont préférés,
15 tout préférentiellement le 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol.
- d'autres solvants tels que l'huile de pin, les terpenes d'orange, l'alcool
benzylique, le n-hexanol, les esters phatliques alcools possédant 1 à 4
atomes de carbone, le butoxy propanol, le Butyl Carbitol et le 1(2-n-butoxy-
1-methylethoxy)propane-2-ol aussi appelé butoxy propoxy propanol ou
20 dipropylene glycol monobutyl ether, le diglycol hexyl (Hexyl Carbitol), butyl
triglycol, les diols comme le 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, et leurs
mélanges.

(à raison de 0 à 30% du poids total de ladite composition nettoyante)

- ♦ des nettoyants industriels comme les solutions de sels alcalins du type phosphates,
25 carbonates, silicates ... de sodium, potassium, (à raison de 0 à 50% du poids total
de ladite composition nettoyante)
- ♦ les solvants organiques hydrosolubles peu nettoyants comme le methanol, l'ethanol,
l'isopropanol, l'ethylene glycol, le propylene glycol, et leur mélanges, (à raison de 0 à
40% du poids total de ladite composition nettoyante)
- 30 ♦ des cosolvants comme la monoéthanolamide et/ou les béta-aminoalcanols,
particulièrement intéressants dans les compositions de pH supérieur à 11, tout
particulièrement supérieur à 11,7 , car ils aident à réduire la formation de films et de
traces sur les surfaces dures (ils peuvent être mis en œuvre à raison de 0,05 à 5%
du poids de la composition nettoyante) ; des systèmes solvants comprenant de la
35 monoéthanolamide et/ou des béta-aminoalcanols sont décrits dans US 5,108,660.

- 5 ♦ des agents antimousses comme les savons notamment. Les savons sont des sels alcalins d'acides gras, notamment les sels de sodium, potassium, ammonium et d'alcanol ammonium d'acides gras supérieurs contenant environ de 8 à 24 atomes de carbone, et de préférence d'environ 10 à environ 20 atomes de carbone ; on peut
- 10 notamment citer les sels de mono-, di- et triéthanolamine de sodium et de potassium ou de mélanges d'acides gras dérivés de l'huile de coprah et d'huile de noix broyée. La quantité de savon peut être d'au moins 0,005 % en poids, de préférence de 0,5 % à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition. Des exemples supplémentaires de matériaux de régulation de la mousse sont les solvants
- 15 organiques, la silice hydrophobe, l'huile de silicone et les hydrocarbures.
- ♦ des abrasifs, comme la silice, le carbonate de calcium
 - ♦ des additifs divers tels que des enzymes, des parfums, des colorants, des agents inhibiteurs de corrosion des métaux, des conservateurs, des brillanters optiques, des agents opacifiants ou perlés...

Le pH de la composition faisant l'objet de l'invention ou le pH d'utilisation de ladite composition peut aller de 0,5 à 14, de préférence de 1 à 14.

20 Les compositions de type alcalin, de pH supérieur ou égal à 7,5, de préférence supérieur à 8,5 pour les applications ménagères (tout particulièrement de pH de 8,5 à 12, notamment de 8,5 à 11,5) sont particulièrement utiles pour l'enlèvement de salissures grasses et sont particulièrement bien adaptées au nettoyage de cuisine. Elles peuvent comprendre de 0,001 à 5%, de préférence de 0,005 à 2% de leur poids du nanogel.

- 25 Les compositions alcalines comprennent généralement, en plus du nanogel, au moins un additif choisi parmi
- un agent séquestrant ou antitartre (en quantité allant de 0 à 40%, de préférence de 1 à 40%, plus préférentiellement de 2 à 30% et tout particulièrement de 5 à 20% du poids de la composition)
 - 30 • un biocide ou désinfectant cationique, notamment de type ammonium quaternaire, comme les chlorures de N-alkyl benzyl dimethyl ammonium, chlorure de N-alkyl dimethyl ethylbenzyl ammonium, halogénure de N-didecyldimethylammonium, et chlorure de di- N-alkyl dimethyl ammonium (en quantité pouvant aller de 0 à 60%, de préférence de 0 à 40%, plus préférentiellement de 0 à 15% et tout
 - 35 particulièrement de 0 à 5% du poids de la composition)

- au moins un agent tensioactif non-ionique, amphotère, zwitterionique, ou anionique ou leur mélange ; lorsqu'un agent tensioactif cationique est présent, ladite composition comprend en outre préférentiellement un agent tensioactif amphotère et/ou non-ionique (la quantité totale d'agents tensioactifs peut aller de 0 à 80%, de préférence de 0 à 50% , tout particulièrement de 0 à 35% du poids de la composition)
 - si nécessaire, un agent de régulation de pH , en une quantité permettant d'atteindre, éventuellement après dilution ou mise en solution de la composition, un pH d'utilisation allant de 7,5 à 13 ; l'agent de régulation de pH peut notamment être un système tampon comprenant de la monoethanolamine et/ou un beta-aminoalkanol et potentiellement mais préférentiellement des matériaux alcalins « co-tampon » du groupe de l'ammoniaque, des C2-C4 alkanolamines, des hydroxydes d'alcalins, silicates, borates, carbonates, bicarbonates et leur mélanges. Les cotampons préférés sont les hydroxydes alcalins.
 - de 0,5 à 98%, de préférence de 25 à 95%, tout particulièrement de 45 à 90% en poids d'eau
 - un solvant organique nettoyant ou dégraissant, en quantité pouvant représenter de 0 à 60%, de préférence de 1 à 45%, tout particulièrement de 2 à 15% du poids de ladite composition
 - un co-solvant comme la monoethanolamine et/ou les beta-aminoalkanols, en quantité pouvant représenter de 0 à 10%, de préférence de 0,05 à 10%, tout particulièrement de 0,05 à 5% du poids de ladite composition
 - un solvant organique hydrosoluble peu nettoyant , en quantité pouvant représenter de 0 à 25%, de préférence de 1 à 20 %, tout particulièrement de 2 à 15% du poids de ladite composition
 - éventuellement un agent de blanchiment, un parfum ou d'autres additifs usuels.
- Lesdites compositions alcalines peuvent se présenter sous la forme d'une formule prête à l'emploi ou bien d'une formule sèche ou concentrée à diluer dans l'eau notamment, avant emploi ; elles peuvent être diluées de 1 à 10 000 fois, de préférence de 1 à 1000 fois avant emploi.
- Avantageusement, une formulation pour le nettoyage des cuisines, comprend :
- de 0,001 à 1 % en poids du nanogel
 - de 1 à 10 % en poids de solvant hydrosoluble, l'isopropanol notamment
 - de 1 à 5 % en poids de solvant nettoyant ou dégraissant, le butoxypropanol notamment
 - de 0,1 à 2 % en poids de monoéthanolamine

- de 0 à 5 % en poids d'au moins un agent tensioactif non cationique, de préférence amphotère ou non-ionique,
 - de 0 à 1 % en poids d'au moins un agent tensioactif cationique à propriété désinfectante (notamment mélange de n-alkyl dimethyl ethylbenzyl ammonium chloride et n-alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride),
- 5 la quantité totale d'agent(s) tensioactif(s) représentant de 1 à 50 % en poids
- de 0 à 2 % en poids d'un diacide carboxylique comme agent antitartre
 - de 0 à 5 % d'un agent de blanchiment
 - et de 70 à 98 % en poids d'eau.
- 10 Le pH d'une telle formulation est de préférence de 7,5 à 13, plus préférentiellement de 8 à 12.

Les compositions de type acide, de pH inférieur à 5, sont particulièrement utiles pour l'enlèvement de salissures de type minéral ; elles sont particulièrement bien adaptées au nettoyage de cuvettes de toilettes.

- 15 Elles peuvent comprendre de 0,001 à 5 %, de préférence de 0,01 à 2 % de leur poids du nanogel.

Les compositions acides comprennent généralement, en plus du nanogel,

- un agent acide minéral ou organique (en quantité allant de 0,1 à 40%, de préférence de 0,5 à 20% et plus préférentiellement de 0,5 à 15% du poids de la composition)
 - au moins un agent tensioactif non-ionique, amphotère, zwitterionique, ou anionique ou leur mélange ; (la quantité totale d'agents tensioactifs peut aller de 0,5 à 20%, de préférence de 0,5 à 10 % du poids de la composition)
 - éventuellement un biocide ou désinfectant cationique, notamment de type ammonium quaternaire, comme les chlorures de N-alkyl benzyl dimethyl ammonium, chlorure de N-alkyl dimethyl ethylbenzyl ammonium, halogénure de N-didecyldimethylammonium, et chlorure de di- N-alkyl dimethyl ammonium (en quantité pouvant aller de 0,01 à 2% de préférence de 0,1 à 1% du poids de la composition)
- 20
- 25
- éventuellement un agent épaississant (en quantité allant de 0,1 à 3%, du poids de la composition)
 - éventuellement un agent de blanchiment (en quantité allant de 1 à 10%, du poids de la composition)
 - de 0,5 à 99 %, de préférence de 50 à 98 % en poids d'eau
- 30
- 35
- un solvant, comme le glycol ou un alcool, (en quantité pouvant aller de 0 à 10% de préférence de 1 à 5% du poids de la composition)

- éventuellement un parfum, un conservateur, un abrasif ou d'autres additifs usuels.
- Lesdites compositions acides se présentent de préférence sous la forme d'une formule prête à l'emploi.

Avantageusement, une formulation pour le nettoyage des cuvettes de toilettes ,
5 comprend :

- de 0,05 à 5%, de préférence de 0,01 à 2% en poids du nanogel
- une quantité d'agent acide nettoyant telle que le pH final de la composition soit de 0,5 à 4, de préférence de 1 à 4 ; cette quantité est généralement de 0,1 à environ 40
10 %, et de préférence entre 0,5 et environ 15 % en poids par rapport au poids de la composition ; l'agent acide peut être notamment un acide minéral tel que l'acide phosphorique, sulfamique, chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique et des mélanges de ceux-ci ou un acide organique, notamment l'acide acétique, hydroxyacétique, adipique, citrique, formique, fumarique, gluconique, glutarique, glycolique, malique, maléique, lactique, malonique, oxalique, succinique
15 et tartrique ainsi que des mélanges de ceux-ci, des sels d'acides tels que le bisulfate de sodium et des mélanges de ceux-ci ; la quantité préférée dépend du type du nettoyant acide utilisé : par exemple avec l'acide sulfamique, elle est comprise entre 0,2 et 10%, avec l'acide chlorhydrique entre 1 et 15 %, avec l'acide citrique entre 2 et 15 %, avec l'acide formique, entre 5 et 15 % et avec l'acide phosphorique, entre 2
20 et 30 % en poids.
- de 0,5 à 10% en poids d'au moins un agent tensioactif, de préférence anionique ou non-ionique
- éventuellement de 0,1 à 2 % en poids d'au moins un agent tensioactif cationique à propriété désinfectante (notamment mélange de n-alkyl dimethyl ethylbenzyl
25 ammonium chloride et n-alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride)
- éventuellement un agent épaississant (en quantité allant de 0,1 à 3%, du poids de composition), de type gomme, notamment une gomme xanthane ou un succinoglycane (Rheozan)
- éventuellement un agent de blanchiment (en quantité allant de 1 à 10%, du poids
30 de composition)
- éventuellement un conservateur, un colorant, un parfum ou un abrasif
- et de 50 à 95 % en poids d'eau.

Ci-après sont explicités quelques autres modes particuliers de réalisation et d'application de la composition de l'invention.

35 Ainsi, la composition selon l'invention peut être mise en œuvre pour le traitement nettoyant facilité de surfaces en verre, notamment de vitres. Ce traitement peut être

effectué par les diverses techniques connues. On peut citer en particulier les techniques de nettoyage de vitres par pulvérisation d'un jet d'eau à l'aide d'appareils de type Karcher®.

La quantité de nanogel introduite sera généralement telle que, lors de l'utilisation de la composition de nettoyage, après dilution éventuelle, la concentration en nanogel soit comprise entre 0,001 g/l et 2 g/l, de préférence de 0,005 g/l et 0,5 g/l.

La composition de nettoyage des vitres selon l'invention comprend :

- de 0,001 à 10 %, de préférence 0,005 à 3 % en poids du nanogel;
- de 0,005 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique (par exemple un amine oxyde ou un alkyl polyglucoside) et/ou anionique ; et
- le reste étant formé d'eau et/ou d'additifs divers usuels dans le domaine.

Les formulations nettoyantes pour vitres comprenant ledit polymère peuvent également contenir :

- de 0 à 10%, avantageusement de 0,5 à 5 % de tensioactif amphotère,
- de 0 à 30 %, avantageusement de 0,5 à 15 % de solvant tels que des alcools, et
- le reste étant constitué par de l'eau et des additifs usuels (parfums notamment).

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 6 et 11.

La composition de l'invention est également intéressante pour le nettoyage facilité de la vaisselle en machine automatique. Ladite composition peut être soit une formule détergente (nettoyante) utilisée dans le cycle de lavage, soit une formule de rinçage.

Les compositions détergentes pour lavage de la vaisselle dans des lave-vaisselle automatiques selon l'invention, comprennent avantageusement de 0,01 à 5 %, de préférence 0,1 à 3 % en poids du nanogel.

Lesdites compositions détergentes pour lave-vaisselle comprennent également au moins un agent tensioactif, de préférence non ionique en quantité pouvant aller de 0,2 à 10% de préférence de 0,5 à 5% du poids de ladite composition détergente, le reste étant constitué par des additifs divers et des charges, comme déjà mentionné ci-dessus. Ainsi elles peuvent en outre comprendre

- jusqu'à 90% en poids, d'au moins un adjuvant de détergence ("builder") de type silicate ou tripolyphosphate de sodium
- jusqu'à 10%, de préférence de 1 à 10%, tout particulièrement de 2 à 8% en poids, d'au moins un agent auxiliaire de nettoyage, un copolymère d'acide acrylique et d'acide méthyl propane sulfonique (AMPS) de préférence
- jusqu'à 30% en poids d'au moins un agent de blanchiment, de préférence perborate ou percarbonate, associé ou non à un activateur de blanchiment

- jusqu'à 50% en poids d'au moins une charge, de préférence sulfate de sodium ou chlorure de sodium

Le pH est avantageusement compris entre 8 et 13.

5 Les compositions pour le rinçage facilité de la vaisselle en lave-vaisselle automatique selon l'invention, peuvent comprendre avantageusement de 0,02 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids du nanogel par rapport au poids total de la composition.

Lesdites compositions peuvent comprendre également de 0,1 à 20 %, de préférence 0,2 à 15 % en poids par rapport au poids total de ladite composition d'un agent tensioactif, 10 de préférence non ionique.

Parmi les agents tensioactifs non ioniques préférés, on peut citer les agents tensioactifs de type alcoylphénols en C_6 - C_{12} polyoxyéthylénés, les alcools aliphatiques en C_8 - C_{22} polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés

15 Lesdites compositions peuvent comprendre en outre de 0 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un acide organique séquestrant du calcium, de préférence de l'acide citrique.

Elles peuvent également comprendre un agent auxiliaire de type copolymère d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homo-polymères d'acide acrylique à raison de 20 0 à 15 %, de préférence 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Le pH est avantageusement compris entre 4 et 7.

L'invention a également pour objet une composition nettoyante pour le lavage facilité de la vaisselle à la main.

25 Des formulations détergentes préférées de ce type comprennent de 0,1 à 10 parties en poids du nanogel pour 100 parties en poids de ladite composition et contiennent de 3 à 50, de préférence de 10 à 40 parties en poids d'au moins un agent tensioactif, de préférence anionique, choisi notamment parmi les sulfates d'alcools aliphatiques saturés en C_5 - C_{24} , de préférence en C_8 - C_{16} , éventuellement condensés avec environ 0,5 à 30, 30 de préférence 0,5 à 8, tout particulièrement 0,5 à 5 moles d'oxyde d'éthylène, sous forme acide ou sous forme d'un sel, notamment alcalin (sodium), alcalino-terreux (calcium, magnésium) ...

D'une manière préférentielle, il s'agit de formulations aqueuses détergentes liquides moussantes pour le lavage facilité à la main de la vaisselle.

35 Lesdites formulations peuvent en outre contenir d'autres additifs, notamment d'autres agents tensioactifs, tels que :

- des agents tensioactifs non ioniques tels que les oxydes d'amines, les alkylglucamides, les alkyl polyglucosides, les dérivés oxyalkylénés d'alcools gras, les alkylamides, les alcanolamides, des agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.
- 5 - des agents bactéricides ou désinfectants non cationiques comme le triclosan
- des polymères cationiques synthétiques
- des polymères pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses formées à l'utilisation
- des agents hydrotropes
- 10 - des agents hydratants ou humectants ou protecteurs de la peau
- des colorants, des parfums, des conservateurs, des sels divalents (notamment de magnésium) ...

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 5 et 9.

- Un autre mode de réalisation particulier de l'invention consiste en une composition
- 15 de nettoyage externe facilité, notamment de la carrosserie, des véhicules motorisés (voitures, camions, autobus, trains, avions ...).

Dans ce cas également, il peut s'agir d'une composition de nettoyage proprement dit ou une composition de rinçage.

- La composition nettoyante pour véhicules automobiles comprend avantageusement de
- 20 0,005 à 10 % en poids du nanogel par rapport au poids total de ladite composition, ainsi que :

- des agents tensioactifs non ioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0,1 à 15 % de la formulation),
- des agents tensioactifs amphotères et/ou zwitterioniques (à raison de 0 à 30%, de
- 25 préférence de 0,01 à 10 % de la formulation)
- des agents tensioactifs cationiques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0,05 à 15 % de la formulation);
- des agents tensioactifs anioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0,1 à 15 % de la formulation);
- 30 - des adjuvants de détergence ("builders") (à raison de 1 à 99%, de préférence de 40 à 98 % de la formulation);
- des agents hydrotropes
- des charges, des agents régulant le pH ...

- La quantité minimum d'agent tensioactif présent dans ce type de composition est de
- 35 préférence d'au moins 0,5% de la formulation.

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 8 et 13.

La composition de l'invention est aussi particulièrement adaptée pour le nettoyage facilité de surfaces dures de type céramiques (carrelage, baignoires, lavabos, etc...), notamment pour salles de bain. Elle peut notamment faciliter le nettoyage de taches de savons (soap scum en anglais).

- 5 La formulation nettoyante comprend avantageusement de 0,02 à 5 % en poids du nanogel par rapport au poids total de ladite composition ainsi qu'au moins un agent tensioactif.

Comme agents tensioactifs, on préfère les agents tensioactifs non ioniques, notamment les composés produits par condensation de groupes oxyde d'alkylène de nature
10 hydrophile avec un composé organique hydrophobe qui peut être de nature aliphatique ou alkyl-aromatique.

La longueur de la chaîne hydrophile ou du radical polyoxyalkylène condensée avec un groupe hydrophobe quelconque peut être facilement réglée pour obtenir un composé soluble dans l'eau ayant le degré souhaité d'équilibre hydrophile/hydrophobe (HLB).

- 15 La quantité d'agents tensioactifs non ioniques dans la composition de l'invention peut être de 0 à 30 % en poids, de préférence de 0 à 20 % en poids.

Un tensioactif anionique peut éventuellement être présent en quantité de 0 à 30%, avantageusement 0 à 20% en poids.

- Il est également possible mais non obligatoire d'ajouter des détergents amphotères, cationiques ou zwitterioniques.
20

La quantité totale de composés tensioactifs employée dans ce type de composition est généralement comprise entre 0,5 et 50 %, de préférence entre 1 et 30 % en poids, et plus particulièrement entre 2 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 25 Ladite composition de nettoyage peut également comprendre d'autres ingrédients minoritaires, comme :

- des adjuvants de détergence ("builders") tels que mentionnés précédemment (en quantité pouvant être comprise entre 0,1 et 25 % en poids par rapport au poids total de la composition)
- 30 - un agent de régulation de la mousse, tel que mentionné ci-dessus, notamment de type savon (en quantité généralement d'au moins 0,005 % en poids, de préférence de 0,5 % à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition)
- des agents de régulation du pH, des colorants, des brillanteurs optiques, des agents de suspension des salissures, des enzymes détersives, des agents de blanchiment
- 35 compatibles, des agents de régulation de la formation de gel, des stabilisateurs de congélation-décongélation, des bactéricides, des conservateurs, des solvants, des

fongicides, des répulsifs pour insectes, des agents hydrotropes, des parfums et des opacifiants ou perlés.

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 2 et 12.

La composition selon l'invention convient également au rinçage facilité des parois
5 des douches.

Les compositions aqueuses de rinçage des parois des douches comprennent de 0,02 % à 5 % en poids, avantageusement de 0,05 à 1 % du nanogel.

Les autres composants actifs principaux des compositions aqueuses de rinçage de douches de la présente invention sont au moins un agent tensioactif présent en une
10 quantité allant de 0,5 à 5 % en poids et éventuellement un agent chélatant de métaux tel que mentionné ci-dessus, présent en une quantité allant de 0,01 à 5 % en poids.

Les compositions aqueuses de rinçage pour douches contiennent avantageusement de l'eau avec éventuellement au moins un alcool inférieur en proportion majoritaire et des additifs en proportion minoritaire (entre environ 0,1 et environ 5 % en poids, plus
15 avantageusement entre environ 0,5 % et environ 3 % en poids, et encore plus préférentiellement entre environ 1 % et environ 2 % en poids).

Certains agents tensioactifs utilisables dans ce type d'application sont décrits dans les brevets US 5,536,452 et 5,587,022 dont le contenu est incorporé par référence dans la présente description.

20 Des tensioactifs préférés sont des esters gras polyéthoxylés, par exemple des mono-oléates de sorbitane polyéthoxylés et de l'huile de ricin polyéthoxylée. Des exemples particuliers de tels agents tensioactifs sont les produits de condensation de 20 moles d'oxyde d'éthylène et de mono-oléate de sorbitane (commercialisés par RHODIA Inc. sous la dénomination ALKAMULS PSMO-20® avec une HLB de 15,0) et de 30 ou 40
25 moles d'oxyde d'éthylène et d'huile de ricin (commercialisés par RHODIA Inc. sous la dénomination ALKAMULS EL-620 ® (HLB de 12,0) et EL-719® (HLB de 13,6) respectivement). Le degré d'éthoxylation est de préférence suffisant pour obtenir un tensioactif ayant une HLB supérieure à 13.

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 7 et 11.

30 La composition selon l'invention peut également être mise en œuvre pour le nettoyage facilité de plaques vitrocéramiques.

Avantageusement, les formulations pour le nettoyages de plaques vitrocéramiques de l'invention comprennent :

- 0,01 à 5 % en poids du nanogel;
- 35 - 0,1 à 1 % en poids d'un épaississant tel qu'une gomme xanthane ;
- 10 à 60 % en poids d'un agent abrasif tel que le carbonate de calcium ou la silice ;

- 0 à 7 % en poids d'un solvant tel que le butyldiglycol ;
- 1 à 10 % en poids d'un agent tensioactif non ionique ; et
- éventuellement des agents d'alcalinisation ou des séquestrants.

Le pH de la composition est avantageusement compris entre 7 et 12 .

- 5 Comme mentionné ci-dessus, la composition selon l'invention peut également être mise en oeuvre dans le domaine du nettoyage industriel, notamment pour le nettoyage facilité de réacteurs.

Avantageusement, lesdites compositions comprennent :

- de 0,02 à 5 % en poids du nanogel;
- 10 - de 1 à 50 % en poids de sels alcalins (phosphates, carbonates, silicates de sodium ou potassium);
- de 1 à 30 % en poids d'un mélange d'agents tensioactifs, notamment d'agents tensioactifs non-ioniques comme les alcools gras éthoxylés et les agents tensioactifs anioniques comme le lauryl benzène sulfonate ;
- 15 - de 0 à 30% en poids d'un solvant comme le diisobutyl ester.

Le pH d'une telle composition est généralement de 8 à 14 .

- Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une composition, de préférence comprenant au moins un agent tensioactif, pour la modification et/ou de
- 20 traitement de surfaces dures, de préférence pour le nettoyage ou le rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des surfaces dures, du nanogel, par exemple comme agent permettant apporter auxdites surfaces des propriétés antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur lesdites surfaces.

- Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de traitement et/ou de
- 25 modification de surfaces dures, pour améliorer les propriétés de compositions comprenant optionnellement au moins un agent tensioactif, de préférence pour le nettoyage ou le rinçage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des surfaces dures, par addition auxdites compositions du nanogel.

- Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de traitement et/ou de
- 30 modification de surfaces dures, de préférence pour faciliter le nettoyage ou le rinçage des surfaces dures, par mise en contact desdites surfaces avec une composition en milieu aqueux ou hydroalcoolique, comprenant le nanogel et optionnellement au moins un agent tensioactif.

- Le nanogel est de préférence mis en œuvre ou est présent dans ladite
- 35 composition en quantité efficace pour apporter auxdites surfaces des propriétés d'hydrophilie antidéposition et/ou antiadhésion des salissures susceptibles de se déposer sur lesdites surfaces.

La nature et les quantités du nanogel présent ou mis en oeuvre dans ladite composition, de même que les autres additifs et différents modes d'application de ladite composition ont déjà été mentionnés ci-dessus.

- 5 Les compositions de l'invention peuvent être des compositions moussantes. Il peut notamment s'agir de compositions de lavage de la vaisselle à la main ou dans de cas de lessives à la main ou semi-automatiques, de compositions de nettoyage de véhicules. Le nanogel peut dans ces compositions stabiliser la mousse, notamment à l'ajout de salissures. Par ailleurs, il peut servir dans le cadre de lessives à titre d'agent
10 anti-redéposition.

D'autres détails ou avantages pourront apparaître au vu des exemples qui suivent.

Exemple 1 - Préparation de polymères et polymères comparatifs

15

Dans ces exemples, on utilise les abréviations suivantes:

- AM = Acrylamide
 - MBA = N,N' méthylène bis acryamide (monomère réticulant)
 - MAPTAC = Chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium
 - 20 - APTAC = Chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium
- Les exemples marqués par la lettre C indiquent des exemples comparatifs

Exemple 1.1C - Préparation d'un nanogel non ionique à base d'AM et de MBA MBA = 8 mol% - Xanthate = 2,9 mol%

25

- Dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant, on ajoute 0,92 g ($4,42 \times 10^{-3}$ mol) du xanthate $\text{EtOC(=S)SCH(CH}_3\text{)COOCH}_3$, 13,2 g d'éthanol et 66,8g d'eau déionisée. Le mélange réactionnel est porté à 70 °C. A cette température 0,153 g ($3,98 \times 10^{-4}$ mol) de V50 sont ajoutés. A partir de ce moment, 2,01g (0.013mol) du MBA et 21,22g (0.30mol)
30 de l'Am sont ajoutés pendant 4 heures. Pendant ce temps, à t_0+2 heures et t_0+4 heures 0.052 ($1,92 \times 10^{-4}$ mol) de V50 sont ajoutés respectivement. A la fin de l'addition, la réaction-est prolongée encore 2h.
(CES MALs) Mw = 168000. Conversion des monomères (HPLC) >99%.

Exemple 1.2C - Préparation d'un copolymère linéaire à base d'AM et de MAPTAC

On prépare un copolymère linéaire présentant 95 mol% d'Acrylamide et 5 mol% de MAPTAC, de masse moléculaire moyenne de 400 kg/mol.

Exemple 1.3 - Préparation d'un nanogel cationique à base d'AM, de MAPTAC et de MBA - AM/MAPTAC/MBA

AM/MAPTAC = 95/5 mol/mol - MBA = 10 mol% - Xanthate = 1,1 mol%

5

Dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant, on ajoute 0,32 g ($1,54 \times 10^{-3}$ mol) du xanthate $\text{EtOC(=S)SCH(CH}_3\text{)COOCH}_3$, 35 g d'éthanol et 51.6 g d'eau déionisée. Le mélange réactionnel est porté à 70 °C. A cette température 0,167 g ($6,18 \times 10^{-4}$ mol) de V50 sont ajoutés. A partir de ce moment, 1,83 g (0.012 mol) du MBA, 18,4 g (0.26 mol) de l'Am et 3.02 g (0.014 mol) du MAPTAC sont ajoutés pendant 4 heures. Pendant ce temps, à t_0+2 heures, 0.042 ($1,54 \times 10^{-4}$ mol) de V50 sont ajoutés respectivement. A la fin de l'addition, la réaction-est prolongée encore 2h.

10

(CES MALs) $M_w = 2900000$. Conversion des monomères (CLHP) >99%.

15

Exemple 1.4 - Préparation d'un nanogel cationique à base d'AM, de MAPTAC et de MBA -AM/MAPTAC/MBA - AM/MAPTAC = 95/5 mol/mol - MBA = 8 mol% - Xanthate = 1,1 mol%

20

Dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant, on ajoute 0,32 g ($1,54 \times 10^{-3}$ mol) du xanthate $\text{EtOC(=S)SCH(CH}_3\text{)COOCH}_3$, 35 g d'éthanol et 51.6 g d'eau déionisée. Le mélange réactionnel est porté à 70 °C. A cette température 0,162 g ($5,99 \times 10^{-4}$ mol) de V50 sont ajoutés. A partir de ce moment, 1,83 g (0.013 mol) du MBA, 19,6 g (0.28 mol) de l'Am et 3.23 g (0.015 mol) du MAPTAC sont ajoutés pendant 4 heures. Pendant ce temps, à t_0+2 heures, 0.042 ($1,54 \times 10^{-4}$ mol) de V50 sont ajoutés respectivement. A la fin de l'addition, la réaction-est prolongée encore 2h.

25

(CES MALs) $M_w = 1400000$. Conversion des monomères (CLHP) >99%.

La taille moyenne des macromolécules, mesurée par la technique "Dynamique Light Scattering" est de 98 nm.

30

Exemple 2 - Compositions moussantes de soin du linge

On prépare les compositions suivantes (pour 1000 g de composition):

Formulation 1

35

- 0,8g LABS (alkyl linéaire benzene sulfonate, tensioactif anionique)
- 0,5g Rhodasurf L7/90 (tensioactif non ionique)
- 2g TriPolyPhosphate de sodium

- Polymère à tester: nature et quantités données dans la section résultats
- 1,5g Na_2SO_4
- Eau du robinet jusqu'à 1000g.

5 Formulation 2

- 0,8g LABS (alkyl linéaire benzene sulfonate, tensioactif anionique)
- 0,5g Rhodasurf L7/90 (tensioactif non ionique)
- 1,5g TriPolyPhosphate de sodium
- Polymère à tester: nature et quantités données dans la section résultats

10 - 2g Na_2SO_4

- Eau du robinet jusqu'à 1000g.

On teste l'indice de mousse et la persistance de la mousse selon le protocole détaillé ci-dessous.

- 15 On teste l'effet de redéposition de salissures sur le linge à l'aide protocole détaillé ci-dessous.

Tests d'indice de mousse et de persistance de mousse

- 20 L'indice de mousse et la persistance de mousse, pour une composition testée, sont déterminés à l'aide du dispositif à cylindres ci-après, selon le protocole ci-après.

Description du dispositif à cylindres

- 25 Le dispositif a six cylindres parallèles en Plexiglas® fixés à un cadre rotatif. Chaque cylindre a un diamètre intérieur de 9cm, et une hauteur utile de 29cm. Chaque cylindre comporte une échelle graduée permettant de mesurer la hauteur de mousse. Les cylindres sont fixés sur un cadre rotatif, chacun occupant une position équivalente aux autres. Mû par un moteur électrique, le cadre est mis en rotation sur lui-même, entraînant les cylindres dans une rotation selon un axe perpendiculaire à leur longueur
- 30 coupant lesdits cylindres au milieu de leur longueur dans le plan du cadre. La composition dans un cylindre s'écoule dans le cylindre et en frappe ses extrémités (le bas et le haut) pendant la rotation, générant ainsi une turbulence entraînant la formation de mousse. Chaque cylindre est fermé par un capot amovible, percé d'un trou de 8mm de diamètre permettant l'ajout d'additifs (salissure...). On bouche ce trou à l'aide d'un
- 35 bouchon en caoutchouc lorsque les cylindres sont mis en rotation. La hauteur de mousse est déterminée par lecture de l'échelle graduée quand les cylindres sont en position verticale après la rotation:

Hauteur de mousse = hauteur de (mousse + composition liquide) - hauteur de composition liquide.

L'unité de hauteur de mousse (Foam Height Unit - FHU) est définie comme suit: 10 FHU correspondent à une hauteur de mousse de 25 mm.

5

La vitesse de rotation est de 20 tours par minute. Les cylindres sont mis en rotation par séries de 10 rotations (qui durent chacune 30 secondes), suivies de 3 minutes de repos entre chaque série, afin de permettre la mesure de hauteur de mousse (effectuée à la fin des trois minutes) et l'éventuel ajout de salissure.

10 Chaque cylindre contient 500ml de composition à tester. La composition à tester a une température initiale contrôlée à 20°C.

Protocole de mesure de l'indice de mousse:

15 On verse 500 ml de composition à tester dans un cylindre, en évitant de former de la mousse. Le cadre portant les cylindres est alors mis en rotation en six séries de 10 rotations (total de 60 rotations), chaque série étant suivie de 3 minutes d'attente. On relève la hauteur de mousse dans le cylindre après les 3 minutes.

L'indice de mousse est défini comme la hauteur de mousse, donnée en FHU, après la 6^{ème} période d'attente de 3 minutes.

20 Par soucis de précision, chaque mesure est répétée au moins deux fois, l'indice de mousse est la moyenne.

Protocole de persistance de mousse:

25 Après la sixième série de (10 rotations + 3 minutes d'attente), on procède à une implémentation d'ajout en ajoutant dans le cylindre 5 gouttes (0,15g calibré avec une balance de laboratoire) de salissure liquide chaude (80°C). On impose alors au cylindre 10 rotations subséquentes à 20 tours par minute. La hauteur de mousse est alors mesurée après 3 minutes suivant les 10 rotations (total de 60+10=70 rotations). On peut répéter l'implémentation d'ajout de salissure en ajoutant la salissure juste après la mesure de hauteur de mousse et juste avant la rotation subséquente.

30 L'implémentation rotations/attente/mesure/addition de salissure est répétée jusqu'à ce que la hauteur de mousse atteigne une valeur de moins de 10 FHU.

Par soucis de précision, chaque mesure est répétée au moins deux fois, on reporte la moyenne.

35 On peut tracer ou reporter la hauteur de mousse en fonction du nombre de rotations (la salissure n'est ajoutée qu'après 60 rotations). La hauteur de mousse (persistance de

mousse) lors de l'addition de salissure est d'un intérêt particulier. Une faible diminution de la mousse indique une stabilisation de la mousse en présence de salissure.

Composition de salissure

- 5 La salissure utilisée dans l'exemple est un sébum synthétique simulant les salissures grasses comme par exemple celles provenant de la peau humaine, mélangé à une argile (bentonite) simulant les salissures particulières (poussière, ...). Le rapport en poids entre le sébum synthétique et l'argile est 12/4.
- 10 Composition pour 950g de sébum synthétique:

Sébum synthétique		
Ingrédient	g	%
Acide Palmitique	100	10,5
Acide Stéarique	50	5,3
Acide Sébacique	50	5,3
Acide Oleique	100	10,5
Acide Linoléique	50	5,3
Cire de Paraffine (40-50°C)	100	10,5
Huile de Coco (copprah)	100	10,5
Squalène	50	5,3
Huile Minérale	200	21,1
Huile de Soja	50	5,3
Huile de Colza	100	10,5

Préparation : les ingrédients sont placés dans un bécher en Pyrex®, et chauffés à 80°C durant 15 minutes, sous agitation magnétique sur une plaque chauffante. Le liquide formé est transparent et faiblement coloré. Au refroidissement, il forme une pâte cireuse

15 blanche et opaque qui peut se conservée plusieurs semaines au congélateur.

Au moment de l'évaluation de la persistance de mousse, on prépare la salissure finale en fondant 12 de sébum, à 80 °C sous agitation mécanique, et en y ajoutant 4g d'argile. La salissure devenue opaque et légèrement visqueuse est agitée pendant l'opération entière. Un échantillon frais de mélange est préparé pour chaque nouvelle expérience,

- 20 la salissure n'étant jamais conservée plus d'une heure.

Protocole de test de redéposition de salissures sur le linge

Le test est réalisé en plusieurs étapes:

- préparation du tissu - Du tissu de coton blanc est utilisé. On supprime l'apprêt en réalisant un lavage à l'eau chaude sans lessive
- 5 - mesure de la couleur du tissu (blanc)- un lavage du tissu blanc est effectué avec la lessive à tester uniquement. Après séchage, la couleur du tissu est mesurée à l'aide d'une sonde colorimétrique (Réflectomètre LUCI)
- dépôt de la salissure (argile+eau) - La salissure est déposée sur le tissu, celle-ci est constituée d'un mélange eau/bentonite avec 10g de bentonite pour 100g d'eau. Pour
- 10 déposer la salissure, le tissu est plongé dans le mélange et est agité à l'aide d'un tergomètre pendant 7 minutes
- séchage à température ambiante
- Mesure de la couleur avant lavage
- lavage du tissu
- 15 - séchage à température ambiante
- mesure de la couleur après lavage

- La lessive testée, utilisée pour les lavages, est une lessive brésilienne de la marque ACE, à laquelle on ajoute le polymère à tester. On utilise 0,025g de polymère actif
- 20 pour 5g de lessive.

On calcule un pourcentage d'élimination de la salissure comme suit:

"Blanc" = éprouvette seulement prélavée

"Avant lavage" = éprouvette prélavée et tâchée

"Après lavage" = éprouvette prélavée, tâchée et lavée

- 25 Le réflectomètre est équipé d'un logiciel qui calcule directement le Delta E (détergence expérimentale) à partir des données enregistrées précédemment sur le tissu avant et après lavage. Cette valeur correspond à la variation de couleur enregistrée et est exprimée comme suit :

Delta L = L après lavage - L avant lavage

- 30 Delta a = a après lavage - a avant lavage

Delta b = b après lavage - b avant lavage

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} = \text{DETERGENCE EXPERIMENTALE}$$

- De la même manière, grâce aux données enregistrées sur le tissu avant et après tâchage, le logiciel permet de calculer le Delta E' (détergence maximale théorique)
- 35 comme suit:

Delta L' = L blanc - L avant lavage

Delta a' = a blanc - a avant lavage

Delta b' = b blanc - b avant lavage

$$\Delta E' = \sqrt{\Delta L'^2 + \Delta a'^2 + \Delta b'^2} = \text{DETERGENCE THEORIQUE}$$

% ELIMINATION = 100 X DET. EXPERIMENTALE / DET. THEORIQUE

- 5 Le pourcentage d'élimination est reporté plus bas comme valeur liée à la redéposition (plus il est élevé, plus la redéposition à faible).

Résultats

Exemple	2.1c	2.2c	2.3
Formulation	1	2	1
Polymère testé	Control - Aucun	0,05 g - Exemple 1.2c	0,05 g - Exemple 1.3
Quantité de polymère (tests de mousse)	0	0,05 g (50 ppm)	0,05 g (50 ppm)
Quantité de polymère (redéposition)	0	0,025g pour 5g de lessive	0,025g pour 5g de lessive
Indice de mousse (FHU)	70	72	70
Persistance de la mousse (FHU après trois implémentations d'ajout de salissure)	28	41	50
Redéposition	92	86	94

Exemple 3 - Compositions de nettoyage de salle de bain

On prépare les compositions suivantes:

Exemple	3.1c	3.2c	3.3c	3.4
Vecteur	Eau distillée	Eau distillée	Eau distillée	Eau distillée
Tensioactif: Synperonic A7, Uniquema	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Polymère testé	Control - Pas de polymère	200 ppm - Exemple 1.1c	250 ppm - polymère commercial*	07JWN305 200ppm - Exemple 1.4
pH (par ajout le cas échéant d'acide citrique ou de citrate)	4	4	4	4

* Mirapol Surf S 500, commercialisé par Rhodia (quantité exprimée en poids d'actif de polymère du produit commercial)

On évalue la modification de surface à l'aide des compositions selon le protocole suivant.

- On utilise des petits carreaux noirs de céramique. La première opération consiste à préparer le carreau. Il suffit pour cela de le nettoyer à l'éthanol avec un kimwipe. On traite la moitié de la surface avec la composition à tester (comprenant un polymère) et l'autre moitié avec la composition de contrôle. Pour cela on ajoute 5 gouttes de produit que l'on étale avec un kimwipe. Le carreau sèche pendant 1 minute puis est rincé avec un débit de 4,5L/min pendant 5 secondes de chaque côté. Le carreau sèche à nouveau à la verticale. La salissure est préparée à partir d'une solution de savon à 13% en masse dans l'eau et d'une solution à 35% en masse dans l'éthanol de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La solution de savon est chauffée afin de la rendre liquide. 10,5g de cette solution sont ajoutés à 18g d'éthanol, puis on ajoute 1,5mL de la solution de MgCl_2 . On dépose immédiatement (avant précipitation) 5 gouttes de la salissure modèle sur le carreau sur les deux moitiés. La salissure est alors séchée à l'étuve à 40°C pendant 25 minutes.

- Puis elle est rincée avec un débit de 6L/min pendant 3 minutes. Si la salissure part avant le temps imparti, le temps est noté afin de faire des différenciations entre les compositions si cela est nécessaire. Le test consiste à évaluer la quantité de salissure qui est partie à l'aide d'une échelle qui va de 0 à 5. Les meilleures compositions sont
- 5 celles pour lesquelles la note 5 est obtenue. Pour les cycles consécutifs, on rajoute de la salissure une fois le carreau est sec, sans rajouter de composition. La salissure est alors séchée à l'étuve etc.

Résultats

Exemple	3.1c	3.2c	3.3c	3.4
Evaluation après 1 cycle	0	4	5	5
Evaluation après 3 cycles	/	/	4,8	5
Evaluation après 6 cycles	/	/	3,5	4,9

10

La composition de l'invention permet un traitement efficace et durable, résistant aux rinçages.

Exemple 4 - Adsorption sur une surface

- 15 On prépare une composition comprenant:
- eau distillée
 - 50 ppm en poids du polymère à tester
 - pH 6 (par ajout d'acide chlorhydrique ou NaOH)
 - KCl 10^{-3} M
- 20 On suit par réflectométrie la cinétique adsorption du nanogel de la composition sur une galette de silice oxydée (surface proche d'une surface de verre ou de céramique, disponibles chez Silicon Inc, sous la description "100 mm Silicon Wafers, single side polished, P-type, (100) orientation, thickness 500-550 microns, with 1000(+/-3 %) Angstroms SiO₂ applied, clean room processed and packaged"). On opère par
- 25 comparaison à l'aide d'une référence comprenant de l'eau distillée et KCl 10^{-3} M, selon la méthode ci-dessous:

La technique est basée sur la réflexion de la lumière: un rayon polarisé d'un laser He-Ne (632,8 nm) pénètre dans une cellule par un prisme de verre suivant l'angle Brewster à l'interface eau/silicium (71°) sur un wafer de silicium recouvert par un film mince du support adsorbant à étudier. Le rayon est réfléchi et ensuite séparé en deux

5 composantes (perpendiculaire I_s et parallèle I_p) puis récupéré par des photodiodes. La grandeur enregistrée durant l'adsorption est $\Delta S = S - S_0$ en volts. S_0 est la valeur de $S = I_p/I_s$ en présence uniquement du solvant dans la cellule avec le substrat. La mesure s'effectue au point dit "de stagnation". En ce point, aucun flux n'existe afin d'éviter un

10 couplage entre le mécanisme de transport de la molécule et son organisation à la surface. Le flux de solution de polymère à étudier est emmené dans la cellule uniquement par différence de niveau; il doit être laminaire de l'ordre de 2 ml/min. Pour calculer la quantité adsorbée Γ , il est nécessaire de déterminer à l'aide d'un modèle optique le facteur de sensibilité A_s . Ce facteur dépend de la longueur d'onde du laser, de l'angle d'incidence, de l'épaisseur de l'adsorbant et des indices de réfraction du

15 solvant et de la surface. On peut alors en déduire la quantité adsorbée Γ en mg/m² par la relation $\Gamma = (1/A_s)(\Delta S/S_0)$. ($A_s = 0,1711 \cdot dn/dc = 0,1711 \cdot 0,17 = 0,029$).

On teste la résistance de l'adsorption au rinçage avec une solution comprenant de l'eau distillée et KCl 10⁻³ M).

20

Résultats:

Exemple	4.1C	4.2
Polymère testé	Exemple 1.2 du document WO 2007/071591	Exemple 1.3
Quantité adsorbée (plateau après 4 minutes)	0,9	1,08
Résistance au rinçage	Résiste	Résiste

Exemple 5 - Modification d'une surface en verre

On prépare des compositions comprenant:

25

- eau distillée
- 50 ppm en poids du polymère à tester
- pH 6

- Traitement/Modifications de surfaces Des plaques de verre 10cm x 15cm sont

30 utilisées. On lave les plaques avec une solution alcaline Decon 90, à 10%. Ensuite on

52

rinçer avec de l'eau du robinet et ensuite avec de l'eau distillée. On essuie avec du papier absorbant (essuyeurs de précision, KIMTECH, Kimberly-Clark) et on pulvérise les compositions ci-dessus. On essuie à nouveau avec du papier absorbant et on laisse sécher pendant environ 30 minutes.

5

- On mesure l'angle de contact d'une goutte d'eau distillée à l'aide d'un goniomètre (Rame-hart inc. NRL C.A. GONIOMETER, Model No 100-00-230), avant et après le traitement/modification ci-dessus. On reporte la valeur finale. Une valeur faible pour la valeur finale indique un caractère hydrophile important.

10

Exemple	5.1C	5.2	5.3
Polymère testé	Exemple 1.2 du document WO 2007/071591	Exemple 1.3	Exemple 1.4
Valeur finale	9-10°	5,2°	6,9°

REVENDICATIONS

1. Composition pour les soins ménagers comprenant un nanogel cationique, constitué de macromolécules réticulées chimiquement présentant un cœur C comprenant:

- 5 - des unités réticulantes R dérivant d'un monomère R réticulant comprenant au moins deux groupes polymérisables, et
- des unités de cœur C dérivant d'au moins un monomère C comprenant un seul groupe polymérisable, comprenant :
- 10 - des unités cationiques ou potentiellement cationiques C_{cat} dérivant d'au moins un monomère C_{cat} cationique ou potentiellement cationique, et
- éventuellement des unités neutres C_N , hydrophiles ou hydrophobes dérivant d'au moins un monomère C_N neutre hydrophile ou hydrophobe,
- le nanogel étant différent d'un copolymère étoile comprenant des branches macromoléculaires en périphérie du cœur
- 15 - la taille moyenne des macromolécules étant de préférence de 5 à 500 nm, de préférence de 30 à 170 nm.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le nanogel est susceptible d'être obtenu par un procédé mettant en œuvre un procédé de

20 polymérisation radicalaire contrôlée.

3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les unités réticulantes R sont des unités dérivant d'un monomère diéthyléniquement insaturé ou triéthyléniquement insaturé.

25

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nanogel est obtenu par polymérisation, de préférence par polymérisation radicalaire contrôlée, d'un mélange de monomères comprenant:

- au moins un monomère R réticulant comprenant au moins deux groupes
- 30 polymérisables, de préférence un monomère multiéthyléniquement insaturé, et
- au moins un monomère C comprenant un seul groupe polymérisable, de préférence un monomère monoéthyléniquement insaturé, comprenant :
- au moins un monomère C_{cat} cationique ou potentiellement cationique, et
- éventuellement un monomère C_N neutre hydrophile ou hydrophobe.

35

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le rapport molaire entre le(s) monomère(s) C et le monomère R réticulant est supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 80/20 et 99/1, de préférence compris entre 90/10 et 95/5.

- 5 6. Composition selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce que
- le nanogel est obtenu par un procédé mettant en œuvre un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre des groupes de control,
 - le rapport molaire entre le nombre de groupes de contrôle et le nombre de groupes polymérisables du monomère R réticulant est compris entre 0,05 et 0,5.

10

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nanogel comprend des unités neutres hydrophiles C_{Nphile} dérivant d'un monomère neutre hydrophile C_{Nphile} .

- 15 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le rapport en moles entre les unités C_{cat} et les unités C_{Nphile} est compris entre 1/99 et 50/50.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les unités cationiques ou potentiellement cationiques C_{cat} sont des unités dérivant de monomères C_{cat} choisis parmi les monomères suivants:

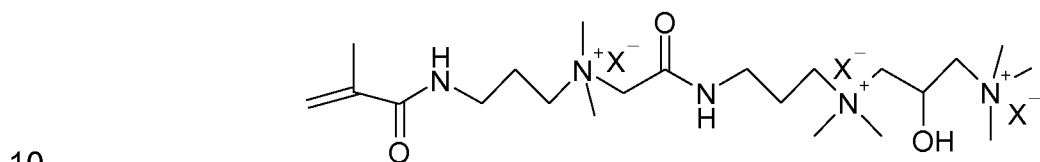
20

- le N,N-diméthylaminométhyl -acrylamide ou -méthacrylamide,
- le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide,
- le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide,
- le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
- 25 - le 2(diméthyl amino)éthyl acrylate (ADAM),
- le 2(diméthyl amino)éthyl méthacrylate (DMAM ou MADAM),
- le 3(diméthyl amino)propyl méthacrylate, le 2(tertibutylamino)éthyl méthacrylate,
- le 2(dipentylamino)éthyl méthacrylate,
- le 2(diéthylamino)éthyl méthacrylate

30

- les vinylpyridines
- la vinyl amine
- les vinylimidazolines
- le chlorure de triméthylammoniumpropylméthacrylate,
- le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide,
- 35 - le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide,
- le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MAPTA MeS),
- le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC),

- le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC),
- le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium,
- les sels d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium (ADAMQUAT),
- le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-
- 5 vinylpyridinium ;
- le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;
- le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) triméthylammonium (DIQUAT) ;
- le monomère de formule



où X^- est un anion, de préférence chlorure ou méthylsulfate.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les unités éventuelles neutres C_N sont des unités neutres hydrophiles C_{Nphile} dérivant de
- 15 monomères C_{Nphile} choisis parmi les monomères suivants:
- les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle,
 - l'acrylamide,
 - le méthacrylamide,
 - l'alcool vinylique,
 - 20 - la vinylpyrrolidone,
 - le vinylcaprolactame.

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nanogel présente une masse molaire d'au moins 350000 g/mol.

25

12. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de traitement, de préférence de nettoyage, de surfaces dures ou de surfaces textiles.

- 30 13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif.

14. Utilisation du nanogel cationique tel que défini dans l'une des revendications 1 à 9, dans une composition de soins ménagers.

15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que la composition de soins ménagers est d'une composition de traitement, de préférence de nettoyage, de surfaces dures ou de surfaces textiles.

5

16. Utilisation selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce que la composition est une composition de lavage du linge à la main ou en machine semi automatique, le nanogel étant utilisé à titre

- d'agent de stabilisation de mousse, de préférence à l'ajout de salissures, et/ou

10 - à titre d'agent anti-redeposition.

17. Utilisation selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce que la composition est une composition de nettoyage de surfaces dures, le nanogel étant utilisé à titre d'agent d'hydrophilisation et/ou à titre d'agent anti-salissures.

15

18. Méthode de mise en œuvre de soins ménagers, comprenant une étape de mise en contact d'une surface ménagère, de préférence une surface textile ou une surface dure ménager, avec une composition telle que définie dans l'une des revendications 1 à 13, le cas échéant après une dilution préalable.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/063670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/00 C11D3/37 C11D17/00

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)
C11D

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 894 971 A (RHODIA RECHERCHES & TECH [FR]) 22 June 2007 (2007-06-22) claims 1-8,20,21,47-49 page 8, lines 5-8,28-37 page 19, line 1 - page 20, line 16 page 22, line 20 - page 23, line 27 page 45, line 23 - page 46, line 18	1-18
X	& WO 2007/071591 A (RHODIA RECHERCHES & TECH [FR]; KARAGIANI KATERINA [FR]; PITOIS CLAIRE) 28 June 2007 (2007-06-28) cited in the application	1-18
X	WO 2004/050815 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; MARTIN EMMANUEL [FR]; GRAHAM KEITH [GB]; NORM) 17 June 2004 (2004-06-17) claims 1-19; examples 5,6,11-15 ----- -/--	1-15,18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2010

Date of mailing of the international search report

22/01/2010

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

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/063670

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/102043 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; GREEN MICHAEL [GB]; NORMINGTON DAVID [GB]; GR) 11 December 2003 (2003-12-11) page 2, lines 7,8; claims 1-10,19 page 25, last paragraph page 4, last paragraph -----	1-15,18
X	WO 03/018650 A (BASF AG [DE]; BOECKH DIETER [DE]; BECKER STEFAN [DE]; HAMERS CHRISTOPH) 6 March 2003 (2003-03-06) page 8, lines 1-17 page 11, line 43 - page 12, line 5 claims 1-5,7,9 -----	1,3,9, 11-18
X	EP 1 698 688 A (ROHM & HAAS [US]) 6 September 2006 (2006-09-06) * polymères P8 et P9 *claims 1,9 -----	1,9-10, 12-16,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/063670

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2894971	A	22-06-2007	EP 1966305 A1	10-09-2008
			WO 2007071591 A1	28-06-2007
			JP 2009520091 T	21-05-2009
			US 2010004152 A1	07-01-2010
WO 2007071591	A	28-06-2007	EP 1966305 A1	10-09-2008
			FR 2894971 A1	22-06-2007
			JP 2009520091 T	21-05-2009
			US 2010004152 A1	07-01-2010
WO 2004050815	A	17-06-2004	AT 334182 T	15-08-2006
			AU 2003296764 A1	23-06-2004
			BR 0316562 A	04-10-2005
			CN 1720319 A	11-01-2006
			DE 60307133 T2	12-04-2007
			EP 1565545 A1	24-08-2005
			ES 2268490 T3	16-03-2007
			JP 2006508224 T	09-03-2006
			KR 20050085132 A	29-08-2005
			MX PA05005680 A	26-07-2005
			US 2006074003 A1	06-04-2006
WO 03102043	A	11-12-2003	AU 2003242584 A1	19-12-2003
			BR 0311580 A	10-05-2005
			JP 2005528538 T	22-09-2005
			MX PA04011844 A	31-03-2005
			US 2009062174 A1	05-03-2009
			US 2005245668 A1	03-11-2005
WO 03018650	A	06-03-2003	DE 10141006 A1	06-03-2003
EP 1698688	A	06-09-2006	JP 2006241460 A	14-09-2006
			KR 20060096293 A	11-09-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/063670

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C11D3/00 C11D3/37 C11D17/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 894 971 A (RHODIA RECHERCHES & TECH [FR]) 22 juin 2007 (2007-06-22) revendications 1-8,20,21,47-49 page 8, ligne 5-8,28-37 page 19, ligne 1 - page 20, ligne 16 page 22, ligne 20 - page 23, ligne 27 page 45, ligne 23 - page 46, ligne 18	1-18
X	& WO 2007/071591 A (RHODIA RECHERCHES & TECH [FR]; KARAGIANNI KATERINA [FR]; PITOIS CLAIRE) 28 juin 2007 (2007-06-28) cité dans la demande	1-18
X	WO 2004/050815 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; MARTIN EMMANUEL [FR]; GRAHAM KEITH [GB]; NORM) 17 juin 2004 (2004-06-17) revendications 1-19; exemples 5,6,11-15	1-15,18
	----- -/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"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)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"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

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 janvier 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/01/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/063670

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	WO 03/102043 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; GREEN MICHAEL [GB]; NORMINGTON DAVID [GB]; GR) 11 décembre 2003 (2003-12-11) page 2, ligne 7,8; revendications 1-10,19 page 25, dernier alinéa page 4, dernier alinéa -----	1-15,18
X	WO 03/018650 A (BASF AG [DE]; BOECKH DIETER [DE]; BECKER STEFAN [DE]; HAMERS CHRISTOPH) 6 mars 2003 (2003-03-06) page 8, ligne 1-17 page 11, ligne 43 - page 12, ligne 5 revendications 1-5,7,9 -----	1,3,9, 11-18
X	EP 1 698 688 A (ROHM & HAAS [US]) 6 septembre 2006 (2006-09-06) * polymères P8 et P9 *revendications 1,9 -----	1,9-10, 12-16,18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2009/063670

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2894971	A	22-06-2007	EP 1966305 A1	10-09-2008
			WO 2007071591 A1	28-06-2007
			JP 2009520091 T	21-05-2009
			US 2010004152 A1	07-01-2010
WO 2007071591	A	28-06-2007	EP 1966305 A1	10-09-2008
			FR 2894971 A1	22-06-2007
			JP 2009520091 T	21-05-2009
			US 2010004152 A1	07-01-2010
WO 2004050815	A	17-06-2004	AT 334182 T	15-08-2006
			AU 2003296764 A1	23-06-2004
			BR 0316562 A	04-10-2005
			CN 1720319 A	11-01-2006
			DE 60307133 T2	12-04-2007
			EP 1565545 A1	24-08-2005
			ES 2268490 T3	16-03-2007
			JP 2006508224 T	09-03-2006
			KR 20050085132 A	29-08-2005
			MX PA05005680 A	26-07-2005
			US 2006074003 A1	06-04-2006
WO 03102043	A	11-12-2003	AU 2003242584 A1	19-12-2003
			BR 0311580 A	10-05-2005
			JP 2005528538 T	22-09-2005
			MX PA04011844 A	31-03-2005
			US 2009062174 A1	05-03-2009
			US 2005245668 A1	03-11-2005
WO 03018650	A	06-03-2003	DE 10141006 A1	06-03-2003
EP 1698688	A	06-09-2006	JP 2006241460 A	14-09-2006
			KR 20060096293 A	11-09-2006