

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 902 103**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 05103**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 08 F 230/02 (2006.01), C 04 B 24/24, A 61 K 8/81,  
A 61 Q 19/00, 99/00, C 09 D 5/02, 7/12, C 11 D 3/37, D 21 H  
17/42 // C 04 B 103:44

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.06.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 14.12.07 Bulletin 07/50.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COATEX S.A.S — FR.

⑦2 Inventeur(s) : KENSICHER YVES et SUAU JEAN  
MARC.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 PROCÉDE POUR ÉPAISSIR DES COMPOSITIONS AQUEUSES NOTAMMENT A PH ACIDE, AU MOYEN DE  
POLYMERES ORGANOPHOSPHATES, ET COMPOSITIONS AQUEUSES OBTENUES.

⑤7 Un premier objet de l'invention est un procédé d'épais-  
sissement d'une composition aqueuse, par introduction  
dans ladite composition à épaissir d'au moins un polymère,  
caractérisé en ce que ledit polymère contient au moins un  
monomère anionique qui est un monomère organophos-  
phaté.

Un deuxième objet de l'invention consiste en les compo-  
sitions aqueuses ainsi épaissies et contenant lesdits poly-  
mères.

FR 2 902 103 - A1



PROCEDE POUR EPAISSIR DES COMPOSITIONS AQUEUSES NOTAMMENT A  
PH ACIDE, AU MOYEN DE POLYMERES ORGANOPHOSPHATES,  
ET COMPOSITIONS AQUEUSES OBTENUES

5

Un premier objet de l'invention est un procédé d'épaississement d'une composition aqueuse, par introduction dans ladite composition à épaissir d'au moins un polymère, caractérisé en ce que ledit polymère contient au moins un monomère anionique qui est un monomère organophosphaté.

10

Un deuxième objet de l'invention consiste en les compositions aqueuses ainsi épaissies et contenant lesdits polymères.

15 Dans le domaine des formulations aqueuses utilisées dans la cosmétique, telles que les shampoings, les savons, les crèmes, il existe un besoin pour l'homme du métier – formulateur de telles compositions- d'épaissir de tels produits, dans une gamme de pH correspondant à celui de la peau, c'est-à-dire à des valeurs de pH comprises entre 5 et 7, et préférentiellement comprises entre 5 et 6,5, très préférentiellement comprises entre 5,5 et 6.

20

Afin de résoudre ce problème, l'homme du métier connaît un certain nombre de documents qui peuvent être rangés dans 3 catégories, en fonction des solutions techniques qu'ils proposent : la mise en œuvre de polymères sous forme de poudres, la technique dite "retour-acide", et enfin la mise en œuvre de polymères sous forme d'émulsions.

25

Dans la première catégorie, l'homme du métier connaît le document EP 1 138 703 A1 qui décrit une composition topique cosmétique, dermocosmétique, pharmaceutique ou dermopharmaceutique comprenant de 0,1 % à 10 % en poids d'un polymère, linéaire, 30 branché ou réticulé, à base d'au moins un monomère possédant une fonction acide fort libre telle qu'une fonction sulfonique ou phosphonique, partiellement ou totalement salifiée, copolymérisé avec au moins un monomère choisi soit parmi les esters d'alcools aliphatiques comportant de 8 à 30 atomes de carbone et d'acides monocarboxyliques

- insaturés, soit parmi les esters d'alcool aliphatiques comportant de 8 à 30 atomes de carbone et d'acides polycarboxyliques insaturés. Le polymère précité est un polymère émulsionnant, sous forme solide, et qui peut être dispersé dans l'eau [0003] ; il permet d'épaissir la composition qui le contient, notamment pour des valeurs de pH supérieures  
5 ou égales à 5 [0025]. Il n'existe toutefois aucun exemple qui démontre cette dernière propriété. De plus, le mécanisme d'épaississement de ces polymères n'est pas explicité dans ce document, et il n'existe a fortiori aucune information sur le mécanisme d'épaississement prétendu de ces polymères à des pH inférieurs à 7.
- 10 L'homme du métier connaît aussi la technique dite "retour-acide" (selon l'expression anglophone "back-acid"), telle que décrite par exemple dans le document WO 01 / 76 552 qui décrit un procédé permettant d'épaissir un milieu aqueux, ledit procédé consistant à introduire dans ledit milieu aqueux un tensio-actif et un modificateur de  
15 rhéologie qui est un copolymère acrylique réticulé et alcali soluble, puis en augmentant ensuite le pH à une valeur supérieure à 5 (préférentiellement 6 et très préférentiellement 6,5) par mise en oeuvre d'un produit alcalin, puis en diminuant le pH (entre 3 et 6 notamment pour des applications cosmétiques) à la valeur souhaitée par ajout d'un composé acide (méthode décrite de la page 27 ligne 25 à la page 28 ligne 21). Un tel copolymère acrylique produit un effet d'épaississement en milieu aqueux lorsque ses  
20 groupes acides carboxyliques sont neutralisés, ce qui induit un mécanisme de répulsion ionique conduisant à une augmentation de la viscosité du milieu (page 1, lignes 2 à 8) ; ce mécanisme se distingue notamment du mécanisme d'épaississement, aussi évoqué dans ce document (page 1, lignes 8 à 10) et que connaît bien l'homme du métier. Il consiste en la mise en oeuvre de polymères constitués d'un long squelette hydrophile sur lequel sont  
25 greffés des chaînes disposant de groupement hydrophobes qui, une fois introduits dans l'eau, vont conduire à des associations entre les groupements hydrophobes : il y a alors création d'un réseau tridimensionnel qui conduit à une augmentation de la viscosité du milieu.
- 30 Enfin, l'homme du métier connaît un certain nombre de documents qui décrivent la mise en oeuvre de polymères en émulsion.  
Il connaît notamment le document EP 1 493 774 A2, qui décrit une composition aqueuse pour application topique, contenant un milieu physiologiquement acceptable et au moins

un polymère hydrosoluble constitué par un squelette hydrosoluble à base d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, et par des chaînes latérales comprenant au moins un bloc polyoxyéthylène et au moins un bloc polyoxypropylène ou polyoxybutylène. Ces polymères en émulsion permettent d'obtenir un effet thermogélifiant sur une gamme étroite de température, ce qui permet d'avoir une transition fluide / gel plus franche lors de l'application sur la peau de la composition cosmétique les contenant. il est également indiqué que de tels polymères en émulsion sont insensibles au pH, même si aucun exemple n'illustre un effet d'épaississant quelconque pour des valeurs de pH inférieures à 7. L'ensemble de ces propriétés est attribué par les inventeurs [0011 et 0012] à la présence des blocs précités et greffés sur le squelette, à la différence de polymères ayant une répartition statistique des différentes unités monomériques.

L'homme du métier connaît aussi le document EP 0 824 914 B1 qui résout le problème d'épaissir des formulations cosmétiques, aussi bien à pH acides que basiques. La solution qu'il propose consiste en l'utilisation d'un polymère en émulsion comportant au moins un monomère associatif, au moins un monomère d'ester d'alkyle de l'acide acrylique ou méthacrylique, et au moins un monomère choisi dans le groupe constitué des composés hétérocycliques à substituant vinyle ayant au moins un atome d'azote ou de soufre, le méthacrylamide, un méthacrylate de mono- ou di-(alkyle en C1 à C4)amino(alkyle en C1 à C4), un mono- ou di-(alkyle en C1 à C4)amino(alkyle en C1 à C4) méthacrylamide. A la lecture de ce document, il apparaît toutefois que c'est la présence obligatoire d'un monomère cationique aminé qui permet d'épaissir des milieux aqueux à des pH acides : tous les exemples mettent en effet en œuvre le méthacrylate de diméthylaminoéthyl, comme monomère entrant dans la composition des polymères selon cette invention. Ce document met en œuvre un mécanisme d'épaississement à pH inférieur à 7 bien connu de l'homme du métier : c'est la présence d'un monomère cationique aminé, qui va s'ioniser à pH acide, et provoquer ainsi le mécanisme d'épaississement.

Un autre exemple de mécanisme d'épaississement à des valeurs de pH inférieures à 7 est décrit dans le document WO 2004 / 024 779 qui vise également à résoudre le problème d'épaissir à des pH acides. La solution qu'il décrit consiste en l'utilisation en émulsion de polymères associatifs de nature cationique, la cationicité étant apportée par un monomère

vinyle amino substitué. Dans ce cas, c'est à la fois la présence d'un monomère cationique et les mécanismes d'épaississement associatifs tels que précédemment décrits qui entrent en jeu.

5 L'homme du métier connaît aussi le document US 4 529 773 B1, qui consiste à épaissir un milieu aqueux par les étapes d'introduction d'une émulsion épaississante alcali soluble mais non hydrosoluble et d'un tensio-actif, de neutralisation du milieu à un pH supérieur à 6,5, et enfin d'acidification du milieu en faisant redescendre le pH à une valeur inférieure à 6,5. il s'agit donc de la combinaison du mécanisme dit retour-acide  
10 précédemment décrit, et de la mise en œuvre d'un polymère sous forme d'émulsion en présence d'un tensio actif. Dans ce document, les inventeurs décrivent l'origine du mécanisme d'épaississement à bas pH de la manière suivante : l'effet épaississant du polymère est "activé" (colonne 3, lignes 41-52) lorsqu'on le neutralise à un pH proche de 7, et cette activation est maintenue même lorsqu'on fait rediminuer le pH de part la  
15 présence du tensio-actif.

Enfin, et toujours dans le domaine des polymères en émulsion, l'homme du métier connaît un certain nombre de documents qui décrivent la mise en œuvre de polymères en émulsion comme agents épaississants, lesdits polymères contenant notamment une  
20 fonction phosphonique.

L'homme du métier connaît le document EP 1 371 692 qui décrit des émulsions à base de microlatex auto-réversibles contenant au moins un polymère possédant dans une variante particulière une fonction acide fort qui est la fonction acide sulfonique ou phosphonique.  
25

Il connaît aussi le document FR 2 810 545 qui décrit des émulsions inverses contenant au moins un polymère disposant d'au moins une fonction acide faible et d'au moins une fonction acide fort, ladite fonction acide fort étant selon une variante particulière de cette invention la fonction acide sulfonique ou phosphonique.  
30

Il connaît aussi le document FR 2 856 691 qui décrit une émulsion épaississante contenant de l'eau, un agent émulsionnant et un polyélectrolyte qui peut posséder une fonction acide fort, ladite fonction acide fort pouvant être la fonction acide sulfonique ou

phosphonique. Toutefois, aucun des documents précités ne vise à résoudre le problème d'épaississement à des pH inférieurs à 7.

Enfin, l'homme du métier connaît le document WO 03 / 62 288 qui concerne le problème technique de la mise au point de polymères en émulsion, notamment pour applications cosmétiques, offrant des profils rhéologiques particuliers tels que la possibilité de fabriquer des gels à faibles taux de cisaillement, le caractère de gel étant conservé lorsque le taux de cisaillement augmente. Selon un avantage particulier de cette invention, lesdits polymères permettent d'épaissir des formulations aqueuses dans une large gamme de pH, puisqu'à raison de 1 % en poids sec dans l'eau, lesdits polymères conduisent à une viscosité Brookfield™ (à 20 tours / minute) inférieure à 1000 mPa.s et 100 000 mPa.s pour un pH compris entre 3 et 9, et à une viscosité Brookfield™ (à 20 tours / minute) inférieure à 1000 mPa.s pour un pH compris entre 5,5 et 8,5. Pour résoudre ces problèmes techniques, le document WO 03 / 62 288 décrit une solution qui réside dans un polymère associatif et alcali soluble, fabriqué en émulsion, constitué :

- a) d'au moins un monomère acide vinylique choisi parmi les monomères vinyliques carboxyliques, ou vinyliques sulfonique ou vinyliques phosphoniques,
- b) d'au moins un monomère non-ionique vinylique,
- c) d'au moins 2 monomères associatifs terminés par un groupe hydrophobe, les groupes hydrophobes lorsqu'ils sont choisis dans la même classe hydrocarbonée pour les 2 monomères devant alors différer d'au moins 8 atomes de carbone,
- d) d'éventuellement au moins un autre monomère choisi parmi un monomère réticulant, un agent de transfert ou leurs mélanges.

Comme le reconnaissent les auteurs de ce document, qui désignent eux-mêmes le polymère en émulsion précité sous le terme de "polymère associatif alcali soluble", le mécanisme d'épaississement est ici à la fois du type associatif et du type alcali soluble (c'est-à-dire qu'il y a activation de l'effet épaississant pour des valeurs de pH acides).

Aussi, poursuivant ses recherches en vue d'épaissir efficacement des compositions aqueuses, notamment à des pH inférieurs à 7, la Demanderesse a mis au point un procédé d'épaississement d'une composition aqueuse, par introduction dans ladite composition à

épaissir d'au moins un polymère, caractérisé en ce que ledit polymère contient au moins un monomère anionique qui est un monomère organophosphaté.

De manière tout à fait surprenante, la mise en œuvre d'un tel procédé permet d'obtenir un effet d'épaississement d'une composition aqueuse contenant ledit polymère à monomère organophosphaté, à des valeurs de pH acides, et notamment à des valeurs de pH inférieures à celles auxquelles l'effet d'épaississement apparaît pour la mise en œuvre de la même quantité d'un polymère épaississant de l'art antérieur.

10 Dans l'état de la technique précitée, la Demanderesse souligne tout d'abord qu'aucun document ne révèle la mise en œuvre d'un polymère contenant au moins un monomère anionique qui est un monomère organophosphaté, en vue d'épaissir une composition aqueuse. A fortiori, aucun de ces documents ne révèle cette mise en œuvre pour obtenir un effet d'épaississement à des pH inférieurs à 7.

15

Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, la Demanderesse est de l'opinion que la présence d'un monomère organophosphaté, qui s'ionise facilement à pH inférieur à 7, permet une meilleure solubilisation du polymère et donc un effet d'épaississement notablement marqué à ces valeurs de pH. Aussi, un des mérites de la Demanderesse repose sur le fait qu'elle a su remarquer que la possible ionisation de certains monomères du polymère épaississant, cette ionisation intervenant à des valeurs de pH plus acides que pour des polymères de l'art antérieur tels que des polycarboxylates, et conduisant à une bonne solubilisation du polymère à ces mêmes valeurs de pH, était un mécanisme qui pouvait permettre de déclencher l'effet d'épaississement.

25

Ce mérite apparaît d'autant plus grand, à la lecture des documents de l'art antérieur précités, que ceux-ci enseignent des mécanismes d'épaississement nombreux et différents (technique de retour-acide, activation d'un polymère en milieu acide, répartition de blocs de chaînons hydrophobes sur une chaîne hydrophile, mécanisme associatif, polymères alcali solubles, polymères à la fois associatifs et alcali solubles), en vue d'épaissir des formulations aqueuses à des pH inférieurs à 7. Rien n'orientait donc a priori l'homme du métier sur le choix d'un de ces mécanismes plutôt qu'un autre.

30

De plus, la Demanderesse a ensuite su identifier, à travers le choix d'au moins un monomère anionique qui est un monomère organophosphaté, une famille de monomères particulière qui allait donner l'effet désiré, à savoir que lesdits monomères allaient s'ioniser plus facilement que les polymères épaississant de l'art antérieur et ce, à des valeurs de pH inférieures à 7. De la sorte, la solubilisation du polymère contenant ledit monomère est facilitée en milieu acide, et permet le développement d'un mécanisme d'épaississement dont les effets se sont révélés tout à fait surprenants, par rapport à des polymères épaississants de l'art antérieur ne disposant pas de tels monomères organophosphatés.

10

De plus, la Demanderesse souligne que le procédé selon l'invention permet de mettre en œuvre comme agents épaississants lesdits polymères contenant au moins un monomère organophosphaté, aussi bien sous la forme de poudre, que sous la forme d'une émulsion, ou que sous la forme d'une solution, ce qui constitue un autre avantage de la présente invention, en terme de possibilités offertes à l'utilisateur.

15

Enfin, la Demanderesse indique que des polymères contenant un monomère organophosphaté sont déjà connus, et notamment décrits dans le document WO 01 / 74909. Ce document décrit en effet un procédé de synthèse en émulsion d'un polymère constitué d'un monomère polymérisable et d'un surfactant ester polymérisable de formule  $R_1 - C(O) - R_2 - X$ , où  $R_1$  désigne un radical vinyle substitué,  $R_2$  désigne un radical polyalkylène divalent ayant au moins 2 groupements oxyalkylène, et X désigne un groupement phosphate. Ces polymères sont utilisés pour la fabrication de latex, ultérieurement mis en œuvre dans les peintures. Il n'existe en outre aucun enseignement dans ce document, au sujet d'une éventuelle modification rhéologique que pourraient apporter les polymères mis en oeuvre.

20

25

La Demanderesse connaît aussi le document FR 2 536 758 qui décrit des adjuvants pour fluidification de boues de forage aqueuses, dans le but de conserver leurs propriétés rhéologiques dans des conditions de température et de pression extrêmes, caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères hydrosolubles résultant de la copolymérisation d'acides éthyléniques, d'acrylamides et d'esters éthyléniques de l'acide phosphorique.

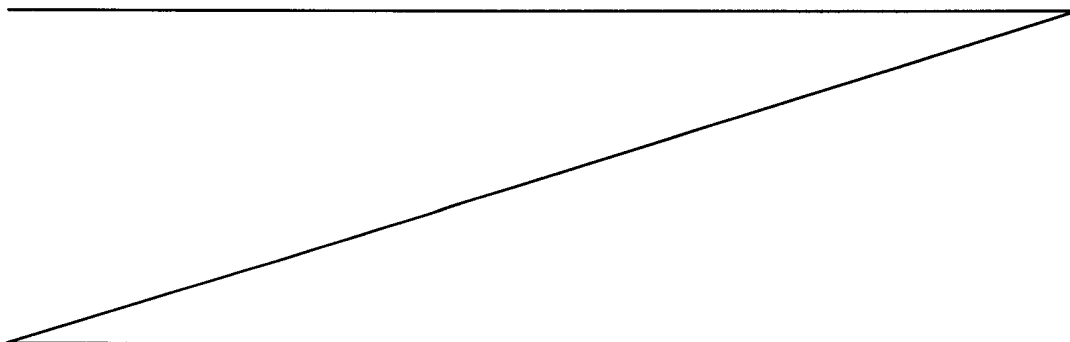
30

Enfin, la Demanderesse connaît aussi le document FR 2 637 511 qui décrit des agents de compatibilité, de dispersion et de broyage pour suspensions aqueuses pigmentaires formulées à partir de minéraux dont l'un au moins est un sulfate, en vue d'anihiler l'effet viscosifiant induit par la présence dudit sulfate, et possédant (entre autres) la caractéristique de disposer d'une fonction phosphatée ou phosphonée.

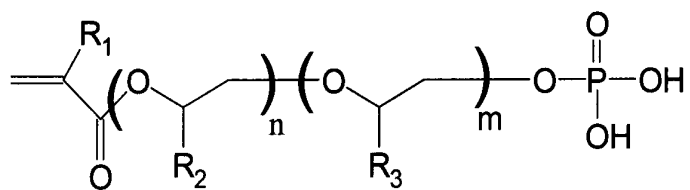
En conclusion, au sujet de ces 3 derniers documents : non seulement ils ne divulguent ni ne suggèrent l'utilisation comme agents épaississants de polymères contenant une fonction organophosphatée mais, au contraire, 2 d'entre eux enseignent que des copolymères disposant d'une fonction ester éthylénique de l'acide phosphorique (FR 2 536 758) ou disposant d'une fonction phosphatée ou phosphonée (FR 2 637 511) conduit à des polymères qui ont tendance à diminuer la viscosité du milieu (agents fluidifiants dans le cas du document FR 2 536 758 et agents anihilant l'effet viscosifiant dans le document FR 2 637 511). Or, c'est précisément le contraire que cherche à faire l'homme du métier qui veut résoudre le problème technique posé dans la présente Demande. Par conséquent, ces 3 documents incitaient précisément l'homme du métier à ne pas mettre en œuvre de polymères contenant au moins un monomère anionique qui est un monomère organophosphaté, pour épaissir des formulations aqueuses, qui plus est pour épaissir de telles formulations à des pH inférieurs à 7.

Aussi, un premier objet de l'invention est un procédé d'épaississement d'une composition aqueuse, par introduction dans ladite composition à épaissir d'au moins un polymère, caractérisé en ce que ledit polymère contient au moins un monomère anionique qui est un monomère organophosphaté.

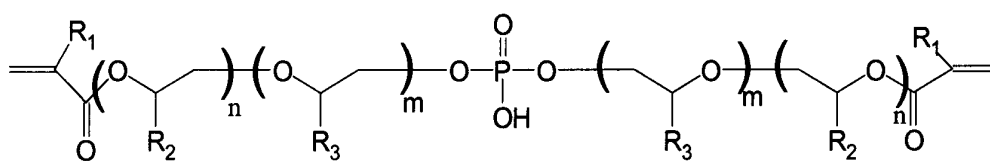
Ce procédé se caractérise également en ce que le monomère organophosphaté est choisi parmi les molécules de formules :



9

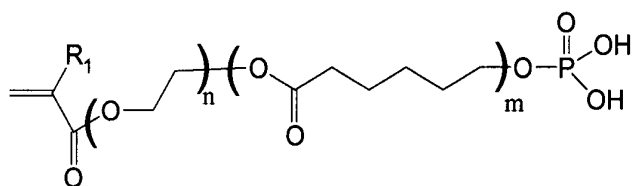

 $\text{R}_1 : \text{H, CH}_3$ 
 $\text{R}_2 : \text{H, CH}_3$ 
 $\text{R}_3 : \text{H, CH}_3$ 

(Ia)

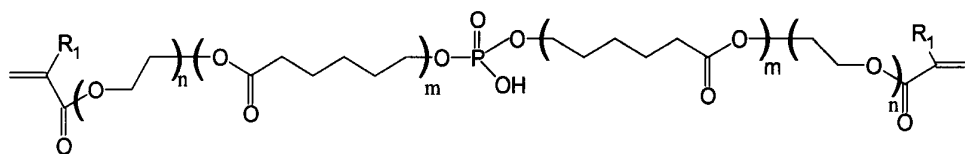

 $\text{R}_1 : \text{H, CH}_3$ 
 $\text{R}_2 : \text{H, CH}_3$ 
 $\text{R}_3 : \text{H, CH}_3$ 

(Ib)

5

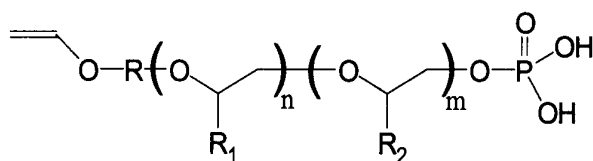

 $\text{R}_1 : \text{H, CH}_3$ 

(Ic)


 $\text{R}_1 : \text{H, CH}_3$ 

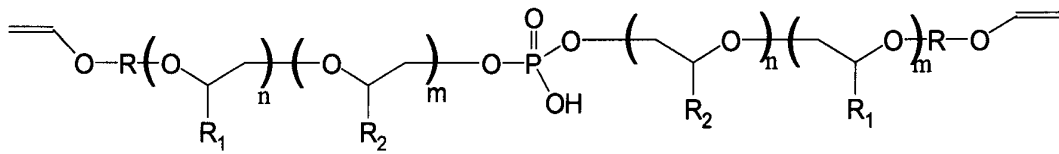
(Id)

10


 $\text{R}_1 : \text{H, CH}_3$ 
 $\text{R}_2 : \text{H, CH}_3$

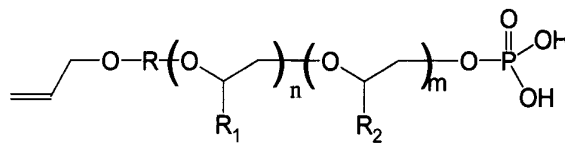
10

(Ie)

 $R_1 : H, CH_3$  $R_2 : H, CH_3$ 

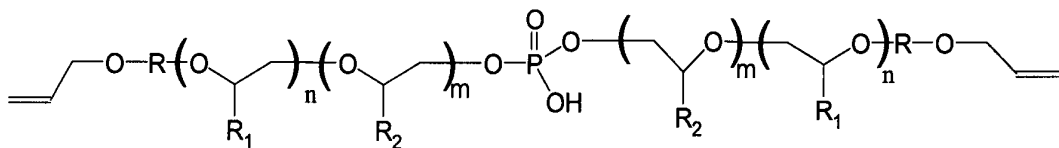
(If)

5

 $R_1 : H, CH_3$  $R_2 : H, CH_3$ 

(Ig)

10

 $R_1 : H, CH_3$  $R_2 : H, CH_3$ 

(Ih)

15 et leurs mélanges, avec n désignant un entier compris entre 1 et 100, préférentiellement entre 1 et 20, m désignant un entier compris entre 0 et 100, préférentiellement entre 0 et 20, et R désignant une chaîne alkyle ayant de 2 à 8 atomes de carbone.

20 Ce procédé se caractérise également en ce que ladite composition à épaissir possède un pH compris entre 5 et 7, préférentiellement entre 5 et 6,5, très préférentiellement entre 5,5 et 6.

25 Ce procédé se caractérise également en ce que ledit polymère est introduit dans la composition aqueuse à épaissir sous forme de poudre, et / ou sous forme de dispersion

aqueuse, et / ou sous forme de dispersion solvantée, et / ou sous forme de dispersion inverse, et / ou sous forme de solution aqueuse, et / ou sous forme de solution, solvantée.

Par dispersion aqueuse, la Demanderesse entend désigner la dispersion dudit polymère sous forme de particules stables, dans une phase continue constituée d'eau (on parlera aussi d'émulsion directe).

Par dispersion solvantée, la Demanderesse entend désigner la dispersion dudit polymère sous forme de particules stables, dans une phase continue constituée d'au moins un solvant.

10

Par dispersion inverse, la Demanderesse entend désigner un milieu constitué d'une phase contenant ledit polymère et de l'eau, ladite phase étant dispersée dans une phase organique continue (on parlera aussi d'émulsion inverse).

Par solution aqueuse, la Demanderesse entend désigner un milieu constitué dudit polymère dissout dans une phase aqueuse.

Par solution solvantée, la Demanderesse entend désigner un milieu constitué dudit polymère dissout dans une phase solvantée.

Ce procédé se caractérise également en ce qu'il peut aussi mettre en œuvre la technique retour-acide, c'est-à-dire qu'il comprend les étapes d'introduction dudit polymère dans la composition aqueuse à épaissir, d'introduction d'un composé alcalin permettant d'augmenter la valeur de pH à une valeur supérieure à 5, préférentiellement 6, très préférentiellement 6,5, puis de diminution de la valeur du pH par un composé acide à une valeur inférieure à 7, préférentiellement à 6,5, très préférentiellement inférieure à 5,5.

Ce procédé se caractérise également en ce que ledit polymère contient éventuellement :

- a) au moins un autre monomère anionique différent du monomère organophosphaté,
- b) et / ou au moins un monomère non-ionique vinylique,
- c) et / ou au moins un monomère non-ionique à groupement hydrophobe,
- d) et / ou au moins un monomère organofluoré ou organosilé ou leurs mélanges,

e) et / ou au moins un monomère réticulant, c'est-à-dire un monomère ayant au moins 2 liaisons polymérisables, ledit monomère étant différent des monomères organophosphatés de formules (Ib), (Id), (If), et (Ih).

5 Ce procédé se caractérise également en ce que ledit polymère contient, exprimé en pourcentage en poids de chacun des constituants, de 0,01 à 100 %, préférentiellement de 10 à 100 %, très préférentiellement de 20 à 100 % du monomère organophosphaté, et :

a) de 0 à 90 % d'au moins un autre monomère anionique différent du monomère organophosphaté,

10 b) de 0 à 50 % d'au moins un monomère non-ionique vinylique,

c) de 0 à 20 % d'au moins un monomère non-ionique à groupement hydrophobe,

d) de 0 à 10 % d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé ou leurs mélanges,

e) de 0 à 5 % d'au moins un monomère réticulant, c'est-à-dire un monomère ayant

15 au moins 2 liaisons polymérisables, ledit monomère étant différent des monomères organophosphatés de formules (Ib), (Id), (If), et (Ih),

la somme des pourcentages en poids des monomères constituant ledit polymère étant égale à 100.

20 Ce procédé se caractérise également en ce que le monomère anionique a) différent du monomère organophosphaté est un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique et est alors préférentiellement l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique ou leurs mélanges, ou choisi parmi les hémiesters

25 de diacides et est alors préférentiellement un monoester en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié, et préférentiellement parmi l'acide, itaconique, maléique, fumarique, mésaconique ou leurs mélanges ou encore choisi parmi les anhydrides d'acides carboxyliques, et est alors préférentiellement

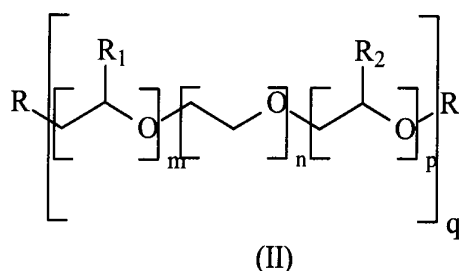
30 l'anhydride maléique.

Ce procédé se caractérise également en ce que le monomère non-ionique vinylique b) est choisi parmi les esters, les amides ou les nitriles des acides acrylique et méthacrylique, et

est alors très préférentiellement choisi parmi les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyle-hexyle, et leurs mélanges ou est choisi parmi l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame et leurs mélanges.

5

Ce procédé se caractérise également en ce que le monomère non-ionique à groupement hydrophobe c), est un monomère de formule (II) :



10

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

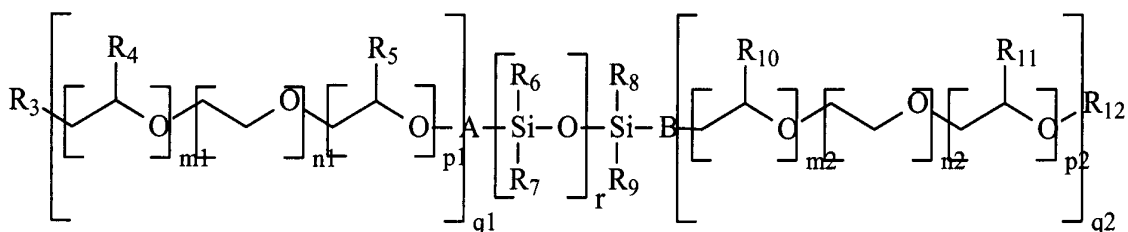
25

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 5 à 50 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 12 à 50 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 16 à 36 atomes de carbone,

5

Ce procédé se caractérise également en ce que le monomère organofluoré ou organosililé d), est un monomère de formule (IIIa) ou (IIIb) :

avec formule (IIIa)



10

dans laquelle :

- $m_1$ ,  $p_1$ ,  $m_2$  et  $p_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- $n_1$  et  $n_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- $q_1$  et  $q_2$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,
- $r$  représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acrylurétanne, méthacrylurétanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

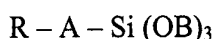
15

20

25

- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- 5 - A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIIb)



10

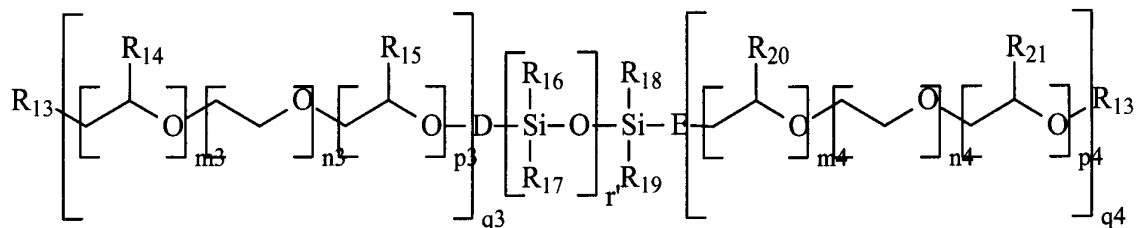
dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 15 - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

25

Ce procédé se caractérise également en ce que le monomère réticulant e) est choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (IV) :

30



(IV)

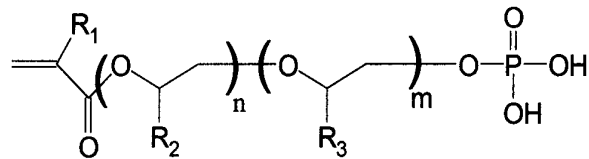
dans laquelle :

- 5
- $m_3$ ,  $p_3$ ,  $m_4$  et  $p_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - $n_3$  et  $n_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - $q_3$  et  $q_4$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  et  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ,
- 10
- $r'$  représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
  - $R_{13}$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,
- 15
- vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20
- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent
- 25
- alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou parmi les mélanges de ces molécules.

Un autre objet de l'invention réside dans les compositions aqueuses épaissies, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme épaississant un polymère contenant au moins un monomère anionique qui est un monomère organophosphaté.

- 5 Ces compositions aqueuses se caractérisent également en ce que le monomère organophosphaté est choisi parmi les molécules de formules :

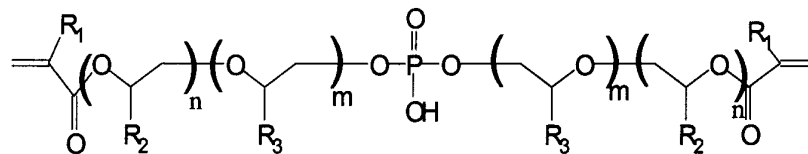


$R_1 : H, CH_3$

$R_2 : H, CH_3$

$R_3 : H, CH_3$

(Ia)



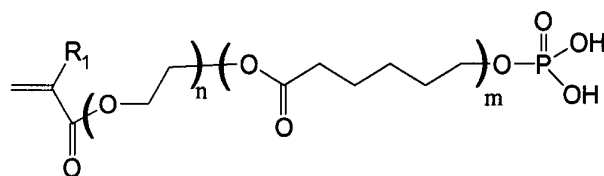
$R_1 : H, CH_3$

$R_2 : H, CH_3$

$R_3 : H, CH_3$

(Ib)

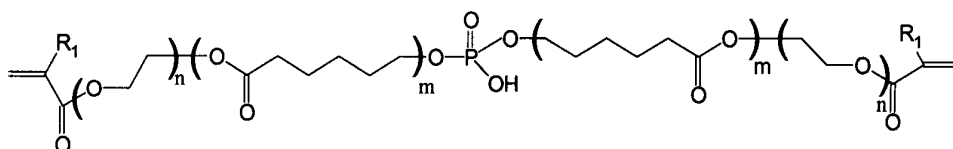
10



$R_1 : H, CH_3$

(Ic)

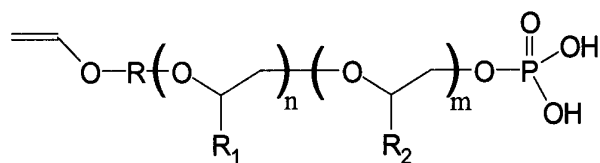
15



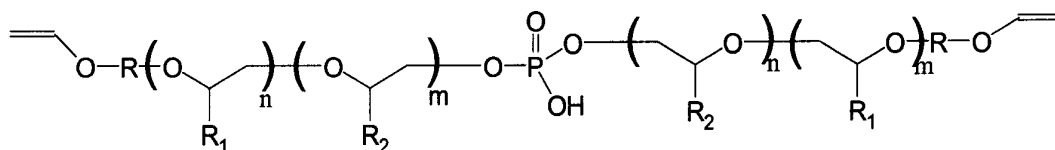
$R_1 : H, CH_3$

(Id)

18

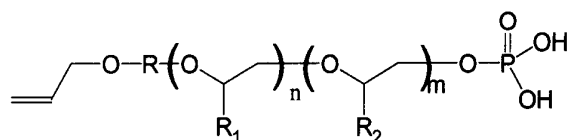

 $\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$ 
 $\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$ 

(Ie)

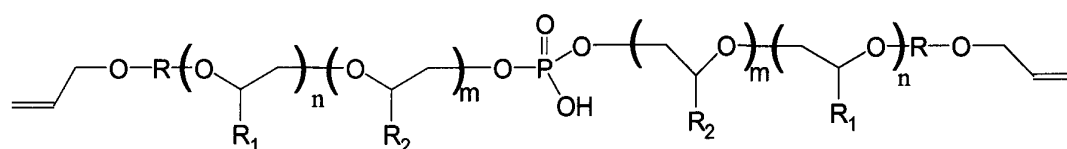

 $\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$ 
 $\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$ 

(If)

5


 $\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$ 
 $\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$ 

(Ig)


 $\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$ 
 $\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$ 

(Ih)

10

15 et leurs mélanges, avec n désignant un entier compris entre 1 et 100, préférentiellement entre 1 et 20, m désignant un entier compris entre 0 et 100, préférentiellement entre 0 et 20, et R désignant une chaîne alkyle ayant de 2 à 8 atomes de carbone.

20 Ces compositions aqueuses se caractérisent également en ce qu'elles possèdent un pH compris entre 5 et 7, préférentiellement entre 5 et 6,5, très préférentiellement entre 5,5 et 6.

Ces compositions aqueuses se caractérisent également en ce que ledit polymère épaississant qu'elles contiennent, contient éventuellement :

- a) au moins un autre monomère anionique différent du monomère organophosphaté,
- 5 b) et / ou au moins un monomère non-ionique vinylique,
- c) et / ou au moins un monomère non-ionique à groupement hydrophobe,
- d) et / ou au moins un monomère organofluoré ou organosililé ou leurs mélanges,
- e) et / ou au moins un monomère réticulant, c'est-à-dire un monomère ayant au
- 10 moins 2 liaisons polymérisables, ledit monomère étant différent des monomères organophosphatés de formules (Ib), (Id), (If), et (Ih),

Ces compositions aqueuses se caractérisent également en ce que ledit polymère épaississant qu'elles contiennent contient, exprimé en pourcentage en poids de chacun des constituants, de 0,01 à 100 %, préférentiellement de 10 à 100 %, très

15 préférentiellement de 20 à 100 % du monomère organophosphaté, et :

- a) de 0 à 90 % d'au moins un autre monomère anionique différent du monomère organophosphaté,
- b) de 0 à 50 % d'au moins un monomère non-ionique vinylique,
- 20 c) de 0 à 20 % d'au moins un monomère non-ionique à groupement hydrophobe,
- d) de 0 à 10 % d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé ou leurs mélanges,
- e) de 0 à 5 % d'au moins un monomère réticulant, c'est-à-dire un monomère ayant
- 25 au moins 2 liaisons polymérisables, ledit monomère étant différent des monomères organophosphatés de formules (Ib), (Id), (If), et (Ih),

la somme des pourcentages en poids des monomères constituant ledit polymère étant égale à 100.

30

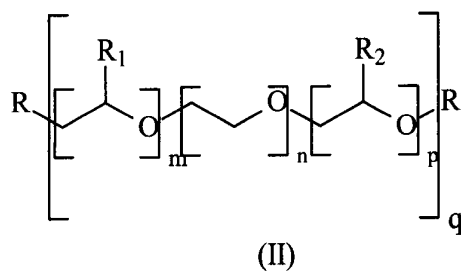
Ces compositions aqueuses se caractérisent également en ce que le monomère anionique

a) du polymère épaississant qu'elles contiennent, est un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monomères à insaturation

éthylénique et à fonction monocarboxylique et est alors préférentiellement l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique ou leurs mélanges, ou choisi parmi les hémiesters de diacides et est alors préférentiellement un monoester en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié, et préférentiellement parmi l'acide, itaconique, maléique, fumarique, mésaconique ou leurs mélanges ou encore choisi parmi les anhydrides d'acides carboxyliques, et est alors préférentiellement l'anhydride maléique.

Ces compositions aqueuses se caractérisent également en ce que le monomère non-ionique vinylique b) du polymère épaississant qu'elles contiennent, est choisi parmi les esters, les amides ou les nitriles des acides acrylique et méthacrylique, et est alors très préférentiellement choisi parmi les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyle-hexyle, et leurs mélanges ou est choisi parmi l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame et leurs mélanges.

Ces compositions aqueuses se caractérisent également en ce que le monomère non-ionique à groupement hydrophobe c) du polymère épaississant qu'elles contiennent, est un monomère de formule (II) :



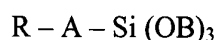
dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,



- $q_1$  et  $q_2$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,
- $r$  représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R_4, R_5, R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6, R_7, R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIIb)



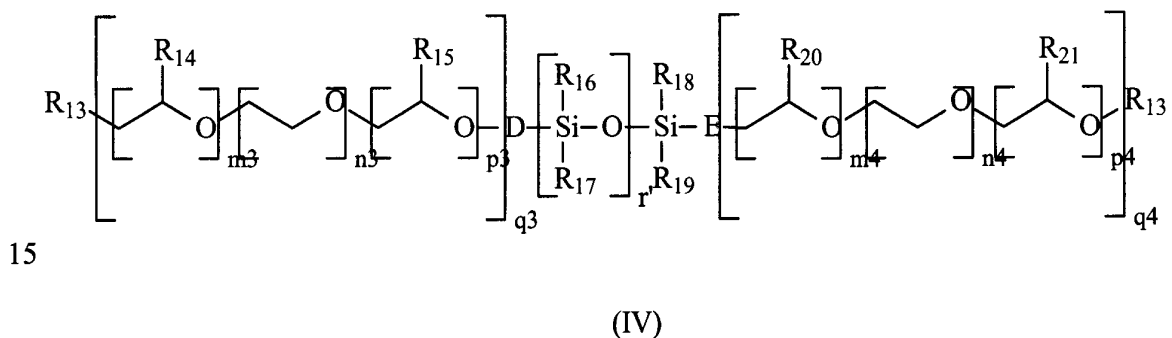
dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques

ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 5 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

Ces compositions aqueuses se caractérisent également en ce que le monomère réticulant e) du polymère épaississant qu'elles contiennent, est choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (IV) :



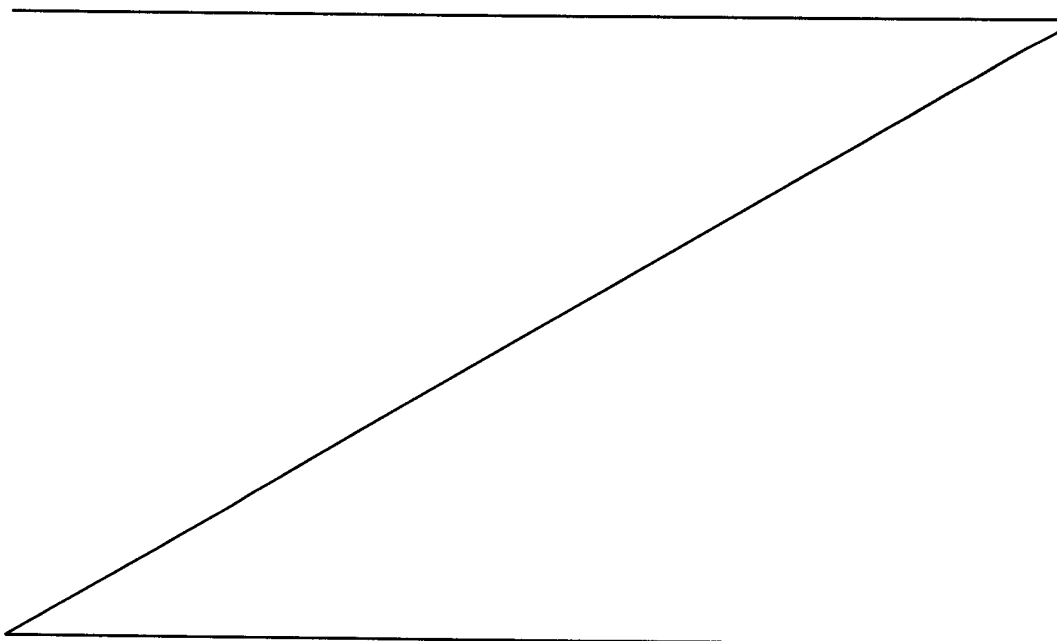
dans laquelle :

- 20 -  $m_3$ ,  $p_3$ ,  $m_4$  et  $p_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- $n_3$  et  $n_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- $q_3$  et  $q_4$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  et  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ,
- 25 -  $r'$  représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,

- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou parmi les mélanges de ces molécules.

Ces compositions aqueuses sont aussi caractérisées en ce qu'elles sont des compositions cosmétiques, pharmaceutiques, des compositions à base de liants hydrauliques et sont alors préférentiellement des bétons, des ciments, des mortiers, des coulis, des laitiers, des compositions détergentes, des sauces de couchage papetières, des peintures.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.



**EXEMPLES****Exemple 1**

5

Cet exemple illustre le procédé selon l'invention, en vue d'épaissir une composition aqueuse qui est une formulation cosmétique de crème de nuit, par introduction dans ladite composition à épaissir d'un polymère contenant un monomère organophosphaté.

Cet exemple illustre également le procédé selon l'invention dans lequel ledit polymère est mis en œuvre sous forme de dispersion aqueuse.

Cet exemple illustre également le procédé selon l'invention dans lequel le phénomène d'épaississement intervient à un pH acide compris entre 5,5 et 5,6.

Enfin, cet exemple illustre aussi la composition aqueuse selon l'invention qui est une crème de nuit, et qui contient ledit polymère.

15

Essai n°1

Pour l'essai n° 1 illustrant l'invention, on réalise une formulation de crème de nuit dont la composition est donnée dans le tableau 1.

20

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 80 % en poids d'eau,
- 20 % en poids de polymère,

ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

25

35 % d'un mélange de monomères de formule (Ia) et de formule (Ib) dans lesquelles  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

a) 30 % d'acide méthacrylique,

b) 24,8 % d'acrylate d'éthyle,

30

c) 10,2 % d'un monomère de formule (II) avec :

R désignant le groupement méthacrylate,

$R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,

$n + m + p = 25$

R' désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

Composition de la crème pour 100 g de produit fini		
Ordre d'introduction	Noms INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients) des composés	Masse (g)
A	Propylene Glycol Dipelargonate	6,00
A	Sucrose Distearate	3,50
A	Isostearyl Isostearate	6,00
A	Cyclomethicone	4,00
A	Hydrogenated Polydecene	4,00
A	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Propylparaben (and) Isobutylparaben	0,50
A	Sucrose Stearate	1,50
B	Eau déminéralisée	71,00
B	Dispersion aqueuse contenant le polymère organophosphaté	3,30
C	Hydroxyde de sodium 10% (qsp pH 5,6)	0,20
TOTAL		100,00

Tableau 1

5 Les composés correspondant à l'ordre d'introduction [A] sont pesés puis fondus et homogénéisés à 70°C.

Sous agitation, les composés correspondant à l'ordre d'introduction [B] sont alors ajoutés au mélange qui est ensuite émulsionné au moyen d'une turbine à grande vitesse (6 000 tours par minute).

10

Le pH de l'émulsion est ensuite élevé à une valeur de 5,5 - 5,6 au moyen d'hydroxyde de sodium [C], la vitesse d'agitation étant augmentée jusqu'à une valeur de 10 000 tours par minute afin de compenser l'augmentation de la viscosité.

15 Essai n° 2

Cet essai correspond à un témoin, pour lequel on a réalisé la même composition de crème de nuit que celle indiquée pour l'essai n° 1, à la différence que ladite composition ne contient pas le polymère avec un monomère organophosphaté (on a introduit la même  
20 quantité d'eau déminéralisée à la place).

Les compositions correspondant aux essais n° 1 et 2 ont été stockées dans un flacon fermé pendant 24 heures à 25°C. Passé ce délai, la viscosité de la formulation est mesurée  
25 au moyen d'un viscosimètre Brookfield™ à des vitesses de 2,5, 5, 10, 20, 50 et 100 tours par minute, les résultats obtenus étant indiqués dans le tableau 2.

Mesure de la viscosité Brookfield™ (en mPa.s) de la crème		
Vitesse de mesure	Essai n° 2 (témoin)	Essai n° 1 (invention)
2,5 tours par minute	26000	81000
5 tours par minute	14200	44500
10 tours par minute	8000	24250
20 tours par minute	4500	13250
50 tours par minute	2180	6150
100 tours par minute	1260	3650

**Tableau 2**

5 Les résultats du tableau 2 démontrent l'effet épaississant très marqué obtenu à un pH compris entre 5,5 et 5,6 dans le cas de l'invention, c'est-à-dire par la mise en œuvre du polymère contenant le monomère organophosphaté.

## 10 Exemple 2

Cet exemple illustre le procédé selon l'invention, en vue d'épaissir une composition aqueuse qui est une émulsion cosmétique de crème de soin pour le corps, par introduction dans ladite composition à épaissir d'un polymère contenant un monomère organophosphaté.

Cet exemple illustre également le procédé selon l'invention dans lequel ledit polymère est mis en œuvre sous forme de dispersion aqueuse.

20 Cet exemple illustre également le procédé selon l'invention dans lequel le phénomène d'épaississement intervient à un pH acide compris entre 5,5 et 5,6.

Enfin, cet exemple illustre aussi la composition aqueuse selon l'invention qui est une émulsion cosmétique de crème de soin pour le corps, et qui contient ledit polymère.

25 Pour les essais n° 3 à 11, on réalise une formulation de crème de soin pour le corps dont la composition est donnée dans le tableau 3.

### Essai n° 3

30 L'essai n° 3 illustre l'art antérieur et met en œuvre un polymère constitué d'acrylate d'éthyle, d'acide méthacrylique, et de diméthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n° 4

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 80 % en poids d'eau,
- 5 - 20 % en poids de polymère,

ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

35 % d'un mélange de monomères de formule (Ia) et de formule (Ib) dans lesquelles  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = CH_3$ ,  $R_3 = H$ ,  $n = 6$ ,  $m = 3$ ,

- a) 30,0 % d'acide méthacrylique,
- 10 b) 24,8 % d'acrylate d'éthyle,
- c) 10,2 % d'un monomère de formule (II) avec :

R désignant le groupement méthacrylate,

$R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,

$$n + m + p = 25$$

- 15 R' désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

Essai n° 5

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 20 - 80 % en poids d'eau,
- 20 % en poids de polymère,

ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

35 % d'un mélange de formule (Ia) et (Ib) dans lesquelles  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $R_3 = H$ ,  $n + m = 100$ ,

- 25 a) 30,0 % d'acide méthacrylique,
- b) 24,8 % d'acrylate d'éthyle,
- c) 10,2 % d'un monomère de formule (II) avec :

R désignant le groupement méthacrylate,

$R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,

- 30  $n + m + p = 25$

R' désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

Essai n° 6

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 80 % en poids d'eau,
- 20 % en poids de polymère,

ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 5           35 % d'un mélange de monomères de formule (Ic) et de formule (Id) dans lesquelles  $R_1 = CH_3$ ,  $n = 1$ ,  $m = 2$ ,
- a) 30,0 % d'acide méthacrylique,
- b) 24,8 % d'acrylate d'éthyle,
- c) 10,2 % d'un monomère de formule (II) avec :
- 10           R désignant le groupement méthacrylate,  
                $R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,  
                $n + m + p = 25$   
                $R'$  désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

15    Essai n° 7

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 80 % en poids d'eau,
- 20 % en poids de polymère,

20    ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 35 % d'un mélange de monomères de formule (Ia) et de formule (Ib) dans lesquelles  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$
- a) 39 % d'acide méthacrylique,
- 25    b) 20 % d'acrylate d'éthyle,
- c) 6 % d'un monomère de formule (II) avec :
- R désignant le groupement méthacrylate,  
            $R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,  
            $n + m + p = 25$
- 30     $R'$  désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

Essai n° 8

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 80 % en poids d'eau,
- 20 % en poids de polymère,

ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 5 35 % d'un mélange de monomères de formule (Ia) et de formule (Ib) dans lesquelles  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$
- a) 20 % d'acide méthacrylique,
  - b) 39 % d'acrylate d'éthyle,
  - c) 6 % d'un monomère de formule (II) avec :
    - R désignant le groupement méthacrylate,
    - 10  $R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,
    - $n + m + p = 25$
    - R' désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

#### Essai n° 9

15

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 80 % en poids d'eau,
- 20 % en poids de polymère,

ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 20 35 % d'un mélange de monomères de formule (Ia) et de formule (Ib) dans lesquelles  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$
- a) 36 % d'acide méthacrylique,
  - b) 20 % d'acrylate d'éthyle,
  - c) 9 % d'un monomère de formule (II) avec :
    - 25 R désignant le groupement méthacrylate,
    - $R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,
    - $n + m + p = 25$
    - R' désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

#### 30 Essai n° 10

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 80 % en poids d'eau,

- 20 % en poids de polymère,

ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

35 % d'un mélange de monomères de formule (Ia) et de formule (Ib) dans lesquelles  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

5 a) 38 % d'acide méthacrylique,

b) 20 % d'acrylate d'éthyle,

c) 7 % d'un monomère de formule (II) avec :

R désignant le groupement méthacrylate,

$R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,

10  $n + m + p = 25$

R' désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

#### Essai n° 11

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 80 % en poids d'eau,

- 20 % en poids de polymère,

ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

35 % d'un mélange de monomères de formule (Ia) et de formule (Ib) dans

20 lesquelles  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

a) 30,7 % d'acide méthacrylique,

b) 25,3 % d'acrylate d'éthyle,

c) 9 % d'un monomère de formule (II) avec :

R désignant le groupement méthacrylate,

25  $R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,

$n + m + p = 25$

R' désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

30



Composition de l'émulsion pour 100 g de produit fini		
Ordre d'introduction	Noms INCI des composés	Masse (g)
A	Cetyl Alcohol (and) Glyceryl Stearate (and) PEG-75 Stearate (and) Ceteth-20 (and) Steareth-20	3,00
A	Octyl Dodecyl Myristate	3,00
A	Caprylic/Capric Triglyceride	3,00
A	Dimethicone	4,00
A	Cyclomethicone	5,00
A	Isopropyl Palmitate	3,00
A	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Propylparaben (and) Isobutylparaben	0,50
B	Eau déminéralisée	69,84
B	Dispersion aqueuse contenant le polymère épaississant	3,30
C	Hydroxyde de sodium 10% (qsp pH 5,6)	0,16
D	Parfum	0,20
E	Hydrolyzed Soy Protein	5,00
TOTAL		100,00

Tableau 3

5

Les composés correspondant à l'ordre d'introduction [A] sont pesés puis fondus et homogénéisés à 70°C.

Sous agitation, les composés correspondant à l'ordre d'introduction [B] sont alors ajoutés au mélange qui est ensuite émulsionné au moyen d'une turbine à grande vitesse (6 000 tours par minute).

10

Le pH de l'émulsion est ensuite élevé à une valeur de 5,5 – 5,6 au moyen d'hydroxyde de sodium [C], la vitesse d'agitation étant augmentée jusqu'à une valeur de 10 000 tours par minute afin de compenser l'augmentation de la viscosité.

Tout en maintenant l'agitation, les ingrédients restants [D] et [E] sont ajoutés et

15

### Essai n° 12

Cet essai correspond à un témoin réalisé sans épaississant. La quantité de dispersion aqueuse contenant l'épaississant a été remplacée dans la formulation par la même quantité d'eau déminéralisée.

20

Les formulations correspondant aux essais n° 3 à 12 sont stockées dans un flacon fermé pendant 24 heures à 25°C. Passé ce délai, la viscosité de la formulation est mesurée au

moyen d'un viscosimètre Brookfield™ à des vitesses de 2,5, 5, 10, 20, 50 et 100 tours par minute les résultats obtenus étant indiqués dans le tableau 4.

Mesure de la viscosité Brookfield (en mPa.s) de la crème					
Vitesse de mesure	Essai n° 12 (témoin)	Essai n° 3 (art antérieur)	Essai n° 4 (invention)	Essai n° 5 (invention)	Essai n° 6 (invention)
2.5 tours/min	12400	12400	20000	19200	14400
5 tours/min	8600	9200	11000	12800	10000
10 tours/min	4800	6400	6750	7700	6900
20 tours/min	3000	3800	4000	4450	4150
50 tours/min	1400	1880	1950	2200	2160
100 tours/min	800	1140	1200	1310	1260

5

Mesure de la viscosité Brookfield (en mPa.s) de la crème					
Vitesse de mesure	Essai n° 7 (invention)	Essai n° 8 (invention)	Essai n° 9 (invention)	Essai n° 10 (invention)	Essai n° 11 (invention)
2.5 tours/min	62000	19000	31000	41000	16000
5 tours/min	37000	12000	20000	24500	11500
10 tours/min	21500	8500	12250	15000	7500
20 tours/min	12500	4875	7625	8625	4625
50 tours/min	5500	2600	3700	4150	2350
100 tours/min	3100	1550	2300	2500	1425

**Tableau 4**

10 Les résultats du tableau 4 démontrent que, pour un pH compris entre 5,5 et 5,6, l'effet épaississant est plus important dans le cas de l'invention, que dans celui du témoin et de l'art antérieur et ce, quelle que soit la vitesse de mesure de la viscosité Brookfield™.

### 15 Exemple 3

Cet exemple illustre le procédé selon l'invention, en vue d'épaissir une composition aqueuse qui est une formulation cosmétique de lait fluide pour le corps, par introduction dans ladite composition à épaissir d'un polymère contenant un monomère organophosphaté.

Cet exemple illustre également le procédé selon l'invention dans lequel ledit polymère est mis en œuvre sous forme de dispersion aqueuse.

25 Cet exemple illustre également le procédé selon l'invention dans lequel le phénomène d'épaississement intervient à un pH acide compris entre 6,2 et 6,3.

Enfin, cet exemple illustre aussi la composition aqueuse selon l'invention qui est une formulation cosmétique de lait fluide pour le corps, et qui contient ledit polymère.

### Essai n° 13

- 5 Pour l'essai n° 13 illustrant l'invention, on réalise une formulation de lait fluide pour le corps dont la composition est donnée dans le tableau 5.

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 80 % en poids d'eau,
  - 10 - 20 % en poids de polymère,
- ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

35 % d'un mélange de formule (Ia) et (Ib) dans lesquelles  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $R_3 = H$ ,  $n + m = 100$ ,

- 15 a) 30,0 % d'acide méthacrylique,  
 b) 24,8 % d'acrylate d'éthyle,  
 c) 10,2 % d'un monomère de formule (II) avec :

R désignant le groupement méthacrylate,

$R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,

- 20  $n + m + p = 25$

$R'$  désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

Composition du lait pour 100 g de produit fini		
Ordre d'introduction	Noms INCI des composés	Masse (g)
A	Propylene Glycol Dipelargonate	6,00
A	Hydrogenated Polydecene	5,00
A	Caprylic/Capric Triglyceride	3,00
A	Tocopheryl Acetate	0,50
A	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Ethylparaben (and) Butylparaben (and) Propylparaben (and) Isobutylparaben	0,50
B	Propylene Glycol Dipelargonate	1,00
B	Dispersion aqueuse contenant le polymère épaississant	3,38
C	Eau déminéralisée	80,32
D	Hydroxyde de sodium 10% (qsp pH 5,6)	0,30
TOTAL		100,00

25

**Tableau 5**

Les composés correspondant à l'ordre d'introduction [A] sont pesés puis homogénéisés.

Les composés correspondant à l'ordre d'introduction [B] sont pesés, homogénéisés puis mélangés au composé correspondant à l'ordre d'introduction [C].

5 Sous agitation, le mélange des composés correspondant aux ordres d'introduction [B] et [C] est introduit dans le mélange correspondant à l'ordre d'introduction [A], le tout étant ensuite émulsionné au moyen d'une turbine à grande vitesse (6 000 tours par minute).

L'agitation étant maintenue à 6 000 tours par minute

10 Le pH du lait est ensuite élevé à une valeur de 6,2 - 6,3 au moyen d'hydroxyde de sodium [D].

#### Essai n° 14

15 Cet essai correspond à un témoin, pour lequel on a réalisé la même composition de lait fluide pour le corps que celle indiquée pour l'essai n° 13, à la différence que ladite composition ne contient pas le polymère avec un monomère organophosphaté (on a introduit la même quantité d'eau déminéralisée à la place de la dispersion aqueuse contenant ledit polymère).

20 Les compositions correspondant aux essais n° 13 et 14 ont été stockées dans un flacon fermé pendant 24 heures à 25°C. Passé ce délai, la viscosité de la formulation est mesurée au moyen d'un viscosimètre Brookfield™ à des vitesses de 2,5, 5, 10, 20, 50 et 100 tours par minute, les résultats obtenus étant indiqués dans le tableau 6.

<b>Mesure de la viscosité Brookfield™ du lait pour le corps</b>	
<b>Vitesse de mesure</b>	<b>Essai n° 13 (invention)</b>
2,5 tours par minute	10400
5 tours par minute	6700
10 tours par minute	4225
20 tours par minute	2562
50 tours par minute	1285
100 tours par minute	752

25

**Tableau 6**

La formulation témoin réalisée selon l'essai n° 14 s'est avérée trop fluide et il a été impossible de déterminer la valeur de la viscosité et ce, quelle que soit la vitesse de  
30 mesure.

Les résultats obtenus pour l'essai n° 13 démontrent l'effet épaississant très marqué obtenu par la mise en œuvre du polymère selon l'invention, à un pH compris entre 6,2 et 6,3, par rapport à la formulation témoin.

#### 5 Exemple 4

Cet exemple illustre le procédé selon l'invention, en vue d'épaissir une composition aqueuse qui est une formulation cosmétique de crème de jour anti âge, par introduction dans ladite composition à épaissir d'un polymère contenant un monomère organophosphaté.

Cet exemple illustre également le procédé selon l'invention dans lequel ledit polymère est mis en œuvre sous forme de dispersion aqueuse.

15 Cet exemple illustre également le procédé selon l'invention dans lequel le phénomène d'épaississement intervient à un pH acide compris entre 5,5 et 5,6.

Enfin, cet exemple illustre aussi la composition aqueuse selon l'invention qui est une crème de jour, et qui contient ledit polymère.

20

#### Essai n° 15

Pour l'essai n° 15 illustrant l'invention, on réalise une formulation de crème de jour dont la composition est donnée dans le tableau 7.

25

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 80 % en poids d'eau,
- 20 % en poids de polymère,

ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

30 35 % d'un mélange de formule (Ia) et (Ib) dans lesquelles  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $R_3 = H$ ,  $n + m = 100$ ,

- a) 30,0 % d'acide méthacrylique,
- b) 24,8 % d'acrylate d'éthyle,

c) 10,2 % d'un monomère de formule (II) avec :

R désignant le groupement méthacrylate,

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignant l'hydrogène,

$n + m + p = 25$

5

R' désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

Composition de l'émulsion pour 100 g de produit fini		
Ordre d'introduction	Noms INCI des composés	Masse (g)
A	Dimethicone	4,00
A	Ethylhexylmethoxycinnamate	5,00
A	Benzophenone-3	1,00
A	Ethoxydiglycol Oleate	6,00
A	Tocopheryl Acetate	0,50
A	Cetyl Alcohol	2,50
A	Stearyl Alcohol	2,50
A	Propylene Glycol Laurate (and) Ethylcellulose (and) Propylene Glycol Isostearate	6,00
B	Eau déminéralisée	56,40
B	Dispersion aqueuse contenant le polymère épaississant	2,45
C	Aluminum Starch Octenylsuccinate	4,00
C	Glycerin	2,00
C	Butylene Glycol	2,00
C	Dimethicone (and) Dimethiconol	2,00
D	Perfume	0,15
D	Yellow 6	0,40
D	Water (and) Fagus Sylvania Bud Extract	3,00
E	Aminomethyl Propanol (qsp pH 5,5 - 5,6)	0,10
TOTAL		100,00

Tableau 7

10 Les composés correspondant à l'ordre d'introduction [A] sont pesés puis fondus et homogénéisés à 70°C.

Sous agitation, les composés correspondant à l'ordre d'introduction [B] sont alors ajoutés au mélange qui est ensuite émulsionné au moyen d'une turbine à grande vitesse (6 000 tours par minute).

15

La température du mélange est alors abaissée à 50°C puis les composés correspondant à l'ordre d'introduction [C] sont alors ajoutés tout en maintenant l'agitation.

20 Toujours sous agitation, les composés correspondant à l'ordre d'introduction [D] sont alors ajoutés puis le pH est ajusté à une valeur comprise entre 5,5 et 5,6 au moyen du composé correspondant à l'ordre d'introduction [E].

Essai n° 16

Cet essai correspond à un témoin, pour lequel on a réalisé la même composition de crème de jour que celle indiquée pour l'essai n° 15, à la différence que ladite composition ne contient pas le polymère avec un monomère organophosphaté (on a introduit la même quantité d'eau déminéralisée à la place de la dispersion aqueuse contenant le polymère épaississant).

La formulation finie est stockée dans un flacon fermé pendant 24 heures à 25°C. Passé ce délai, la viscosité de la formulation est mesurée au moyen d'un viscosimètre Brookfield™ à des vitesses de 2.5, 5, 10, 20, 50 et 100 tours par minute, les résultats obtenus étant indiqués dans le tableau 8.

Mesure de la viscosité Brookfield™ de la crème de jour		
Vitesse de mesure	Essai n° 16 (témoin)	Essai n° 15 (invention)
2,5 tours par minute	23000	32000
5 tours par minute	17500	20000
10 tours par minute	9750	12750
20 tours par minute	5750	7500
50 tours par minute	3000	4200
100 tours par minute	1600	2600

**Tableau 8**

Les résultats du tableau 8 démontrent l'effet épaississant très marqué obtenu à un pH compris entre 5,5 et 5,6 dans le cas de l'invention, c'est-à-dire par la mise en œuvre du polymère contenant le monomère organophosphaté.

**Exemple 5**

Cet exemple illustre le procédé selon l'invention, en vue d'épaissir un gel dans l'eau, par introduction d'un polymère contenant un monomère organophosphaté.

Cet exemple illustre également le procédé selon l'invention dans lequel ledit polymère est mis en œuvre sous forme de dispersion aqueuse.

Cet exemple illustre notamment la capacité des polymères selon l'invention à développer un effet épaississant à des pH inférieurs aux pH pour lesquels les polymères de l'art antérieur développe cet effet.

Pour chacun des essais n° 17 à 20, on prépare une formulation aqueuse ayant une teneur finale en polymère épaississant de 3 % en poids sec de polymère par rapport au poids total de la formulation, en procédant comme indiqué ci-dessous.

5 Dans un bécher de 600 ml, on pèse 15 g en poids sec de polymère épaississant à tester et 500 g qsp d'eau désionisée.

Le mélange obtenu est ensuite placé sous agitation modérée afin d'assurer un mélange correct sans toutefois incorporer d'air au milieu.

Essai n° 17

10

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un polymère qui est un copolymère acrylique commercialisé par la société NOVEON™ sous le nom de Carbopol™ Aqua SF1.

15 Essai n° 18

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un polymère qui est un terpolymère de l'acide méthacrylique, de l'acrylate d'éthyle et du diméthacrylate d'éthylène glycol.

20 Essai n° 19

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :

- 80 % en poids d'eau,
- 20 % en poids de polymère,

25 ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

35 % d'un mélange de monomères de formule (Ia) et de formule (Ib) dans lesquelles  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

a) 30,0 % d'acide méthacrylique,

b) 24,8 % d'acrylate d'éthyle,

30 c) 10,2 % d'un monomère de formule (II) avec :

R désignant le groupement méthacrylate,

$R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,

$n + m + p = 25$

R' désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

Essai n° 20

- 5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre une dispersion aqueuse constituée de :
- 80 % en poids d'eau,
  - 20 % en poids de polymère,
- 10 ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :
- 35 % d'un mélange de monomères de formule (Ia) et de formule (Ib) dans lesquelles  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$
- a) 28,9 % d'acide méthacrylique,
- 15 b) 23,6 % d'acrylate d'éthyle,
- c) 12,5 % d'un monomère de formule (II) avec :
- R désignant le groupement méthacrylate,  
 $R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,
- 20  $n + m + p = 25$   
 R' désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

Le pH de la formulation est contrôlé en continu au moyen d'un pH mètre.

- 25 On ajoute alors de petites fractions d'hydroxyde de sodium (10 %), on mélange jusqu'à stabilisation du pH et on mesure la viscosité Brookfield™ à 100 tours par minute (voir tableau 9).
- 30 Cette opération est répétée jusqu'à ce que la viscosité augmente rapidement, la courbe adoptant une trajectoire quasi verticale. La montée de viscosité permet clairement de déterminer le pH à partir duquel le polymère viscosifie le milieu.  
 Les mesures de viscosité sont reportées dans le tableau 9.

Essai n° 17 Art antérieur		Essai n° 18 Art antérieur		Essai n° 19 Polymère de l'invention		Essai n° 20 Polymère de l'invention	
pH	Viscosité Brookfield™ 100 tours par minute (mPa.s)	pH	Viscosité Brookfield™ 100 tours par minute (mPa.s)	pH	Viscosité Brookfield™ 100 tours par minute (mPa.s)	pH	Viscosité Brookfield™ 100 tours par minute (mPa.s)
5,00	20,00	5,54	12,00	5,00	30,00	5,00	32,00
6,10	20,00	5,95	26,00	5,20	40,00	5,20	40,00
6,25	64,00	6,12	70,00	5,35	74,00	5,30	50,00
6,35	176,00	6,15	220,00	5,50	480,00	5,40	80,00
6,40	725,00	6,18	690,00	5,60	610,00	5,45	260,00
-	-	6,20	1100,00	5,65	1360,00	5,56	1800,00

**Tableau 9**

5

Le tableau 9 permet de représenter l'évolution de la viscosité en fonction du pH, pour chacun des essais n° 17 à 20 : la figure 1 / 2 représente l'évolution de la viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute en fonction du pH.

On voit ainsi clairement que l'effet épaississant intervient pour les polymères selon l'invention, à des pH bien inférieurs à ceux pour lesquels intervient l'effet épaississant des polymères selon l'art antérieur.

10

**Exemple 6**

15 Cet exemple illustre le procédé selon l'invention, en vue d'épaissir un gel dans l'eau, par introduction d'un polymère contenant un monomère organophosphaté.

Cet exemple illustre également le procédé selon l'invention dans lequel ledit polymère est mis en œuvre sous forme de dispersion aqueuse.

20 Cet exemple illustre notamment la capacité des polymères selon l'invention à développer un effet épaississant à des pH inférieurs aux pH pour lesquels les polymères de l'art antérieur développent cet effet.

Cet exemple illustre également le procédé selon l'invention dans la variante selon laquelle on met en œuvre la technique de retour-acide.

25 La procédure suivante permet de quantifier la capacité d'un polymère de l'invention à développer son pouvoir épaississant à un niveau de pH satisfaisant en utilisant la

technique du retour acide. Selon cette méthode, le pH de la formulation contenant le polymère est amené à une valeur d'environ 8 puis redescendu jusqu'à un pH de 4. Cette technique permet de mettre en évidence le pH utile du polymère.

#### 5 Essai n° 21

Pour ce faire, on prépare une formulation aqueuse en procédant comme suit :

10 Dans un bécher de 600 ml, on pèse 25 g d'une dispersion aqueuse du polymère à tester et 500 qsp d'eau désionisée, le polymère à tester étant un polymère selon l'invention.

Ladite dispersion aqueuse est constituée de :

- 80 % en poids d'eau,
- 20 % en poids de polymère,

15 ledit polymère étant constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

35 % d'un mélange de monomères de formule (Ia) et de formule (Ib) dans lesquelles  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ ,  $n = 1$ ,  $m = 0$

a) 30,0 % d'acide méthacrylique,

b) 24,8 % d'acrylate d'éthyle,

20 c) 10,2 % d'un monomère de formule (II) avec :

R désignant le groupement méthacrylate,

$R_1$  et  $R_2$  désignant l'hydrogène,

$n + m + p = 25$

R' désignant le radical hydrocarboné ayant 22 atomes de carbone.

25 Le mélange obtenu est ensuite placé sous agitation modérée afin d'assurer un mélange correct sans toutefois incorporer d'air au milieu.

Le pH de la formulation est contrôlé en continu au moyen d'un pH mètre.

30 On ajoute alors de petites fractions d'hydroxyde de sodium (10 %), on mélange jusqu'à stabilisation du pH et on mesure la viscosité Brookfield™ de la formulation à 100 tours par minute. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur d'environ 8. Une fois cette valeur atteinte, le pH est redescendu jusqu'à une valeur d'environ 4 au moyen d'acide lactique, ajouté par petites fractions, le pH et la viscosité Brookfield™ à 100 tours par minute étant mesurés après chaque ajout d'acide.

pH de la solution	Viscosité Brookfield™ 100 tours par minute (mPa.s)
4,78	17
5,54	26
5,85	39
6	61
6,15	106
6,26	200
6,45	380
6,62	458
7,1	550
8,3	624
8,3	624
7,53	500
6,71	240
6,55	187
6,32	145
6,01	117
5,5	68
5,5	68
4,98	50

**Tableau 10**

Les résultats sont reportés dans le tableau 10.

5

Ils permettent d'établir la figure 2 / 2 qui représente l'évolution en fonction du pH, de la viscosité Brookfield mesurée à 100 tours par minute, pendant la période où le pH augmente, et pendant la période où le pH diminue.

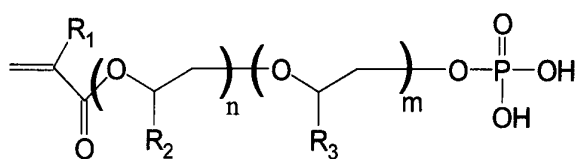
Cette figure illustre l'effet épaississant développé par le polymère selon l'invention, lorsqu'il est mise en œuvre dans le cadre de la technique dite de retour-acide.

10

## REVENdicATIONS

1 - Procédé d'épaississement d'une composition aqueuse, par introduction dans ladite composition à épaissir d'au moins un polymère, caractérisé en ce que ledit polymère  
5 contient au moins un monomère anionique qui est un monomère organophosphaté.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère organophosphaté est choisi parmi les molécules de formules :



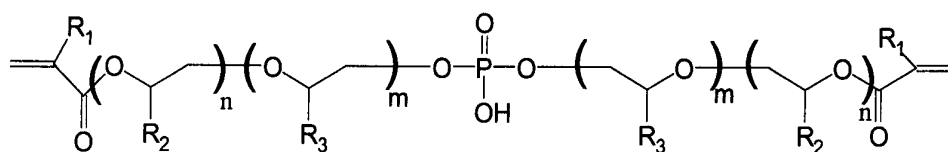
$\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}_3 : \text{H}, \text{CH}_3$

(Ia)

10



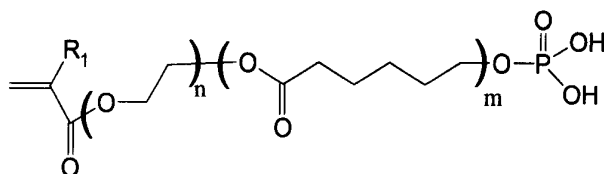
$\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}_3 : \text{H}, \text{CH}_3$

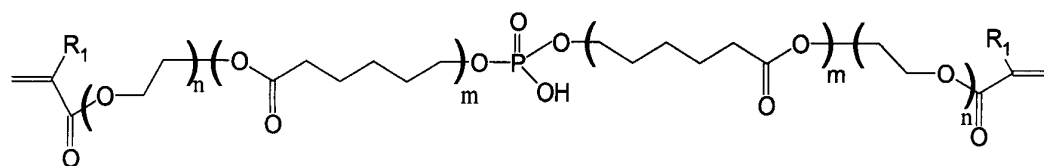
(Ib)

15



$\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$

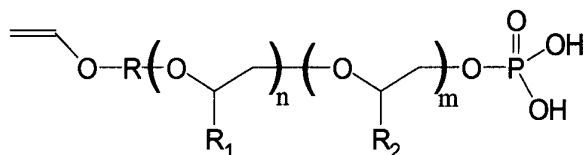
(Ic)



$\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$

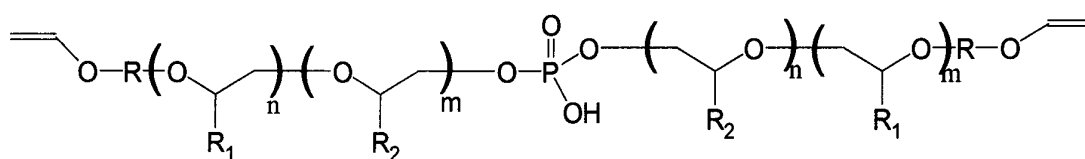
45

(Id)

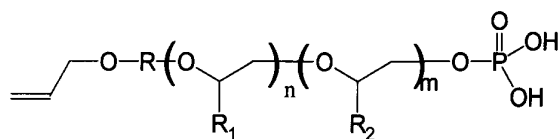
 $\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$  $\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$ 

(Ie)

5

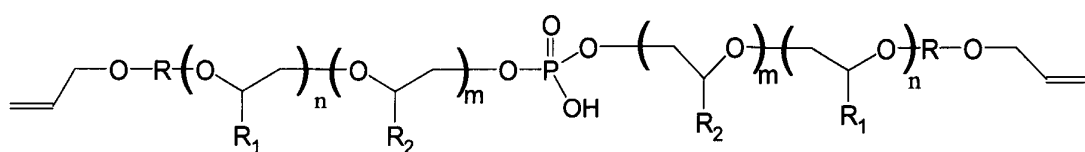
 $\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$  $\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$ 

(If)

 $\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$  $\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$ 

(Ig)

10

 $\text{R}_1 : \text{H}, \text{CH}_3$  $\text{R}_2 : \text{H}, \text{CH}_3$ 

(Ih)

15

et leurs mélanges, avec n désignant un entier compris entre 1 et 100, préférentiellement entre 1 et 20, m désignant un entier compris entre 0 et 100, préférentiellement entre 0 et 20, et R désignant une chaîne alkyle ayant de 2 à 8 atomes de carbone.

- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la composition à épaissir possède un pH compris entre 5 et 7, préférentiellement entre 5 et 6,5, très préférentiellement entre 5,5 et 6.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit polymère est  
5 introduit dans la composition aqueuse à épaissir sous forme de poudre, et / ou sous forme de dispersion aqueuse, et / ou sous forme de dispersion solvantée, et / ou sous forme de dispersion inverse, et / ou sous forme de solution aqueuse, et / ou sous forme de solution solvantée.
- 10 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il met en œuvre la technique retour-acide, c'est-à-dire qu'il comprend les étapes d'introduction dudit polymère dans la composition aqueuse à épaissir, d'introduction d'un composé alcalin permettant d'augmenter la valeur de pH à une valeur supérieure à 5, préférentiellement 6, très préférentiellement 6,5, puis de diminution de la valeur du pH par un composé acide à  
15 une valeur inférieure à 7, préférentiellement à 6,5, très préférentiellement inférieure à 5,5.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit polymère contient éventuellement :
- 20 a) au moins un autre monomère anionique différent du monomère organophosphaté,  
b) et / ou au moins un monomère non-ionique vinylique,  
c) et / ou au moins un monomère non-ionique à groupement hydrophobe,  
d) et / ou au moins un monomère organofluoré ou organosililé ou leurs mélanges,  
e) et / ou au moins un monomère réticulant, c'est-à-dire un monomère ayant au  
25 moins 2 liaisons polymérisables, ledit monomère étant différent des monomères organophosphatés de formules (Ib), (Id), (If), et (Ih).
- 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit polymère contient,  
30 exprimé en pourcentage en poids de chacun des constituants, de 0,01 à 100 %, préférentiellement de 10 à 100 %, très préférentiellement de 20 à 100 % du monomère organophosphaté, et :

- a) de 0 à 90 % d'au moins un autre monomère anionique différent du monomère organophosphaté,
  - b) de 0 à 50 % d'au moins un monomère non-ionique vinylique,
  - 5 c) de 0 à 20 % d'au moins un monomère non-ionique à groupement hydrophobe,
  - d) de 0 à 10 % d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé ou leurs mélanges,
  - e) de 0 à 5 % d'au moins un monomère réticulant, c'est-à-dire un monomère ayant au moins 2 liaisons polymérisables, ledit monomère étant différent des monomères organophosphatés de formules (Ib), (Id), (If), et (Ih).
- 10

la somme des pourcentages en poids des monomères constituant ledit polymère étant égale à 100.

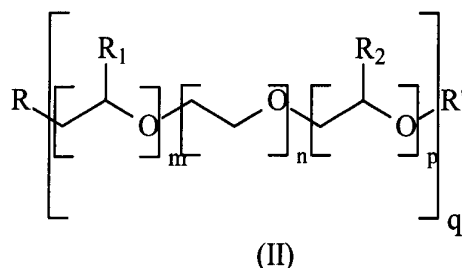
15

- 8 - Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le monomère anionique a) est un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique et est alors préférentiellement l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique ou leurs mélanges, ou choisi parmi les hémiesters de diacides et est alors préférentiellement un monoester en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié, et préférentiellement parmi l'acide, itaconique, maléique, fumarique, mésaconique ou leurs mélanges ou encore choisi parmi les anhydrides d'acides carboxyliques, et est alors préférentiellement l'anhydride maléique.
- 20
- 25

- 9 - Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le monomère non-ionique vinylique b) est choisi parmi les esters, les amides ou les nitriles des acides acrylique et méthacrylique, et est alors très préférentiellement choisi parmi les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyle-hexyle, et leurs mélanges ou est choisi parmi l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame et leurs mélanges.
- 30

10 - Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le monomère non-ionique à groupement hydrophobe c), est un monomère de formule (II) :

5

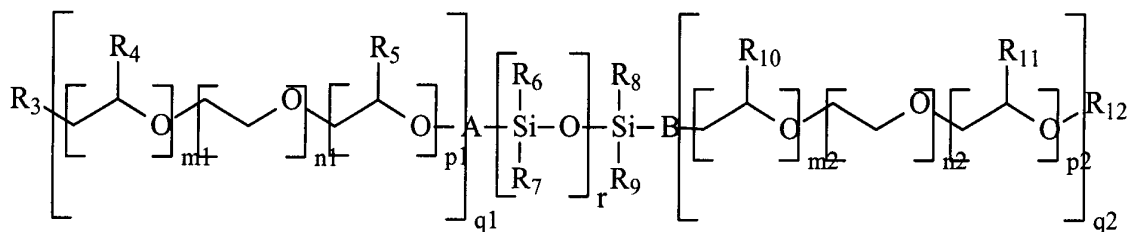


dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 10 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 15 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques
- 20 ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 5 à 50 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 12 à
- 25 50 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 16 à 36 atomes de carbone,

11 - Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le monomère organofluoré ou organosililé d), est un monomère de formule (IIIa) ou (IIIb) :

5 avec formule (IIIa)

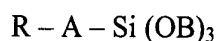


dans laquelle :

- m<sub>1</sub>, p<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> et p<sub>2</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 10 - n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q<sub>1</sub> et q<sub>2</sub> représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que 0 ≤ (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>+p<sub>1</sub>)q<sub>1</sub> ≤ 150 et 0 ≤ (m<sub>2</sub>+n<sub>2</sub>+p<sub>2</sub>)q<sub>2</sub> ≤ 150,
- r représente un nombre tel que 1 ≤ r ≤ 200,
- 15 - R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques
- 20 - ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 25 - R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,

- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

5 avec formule (IIIb)

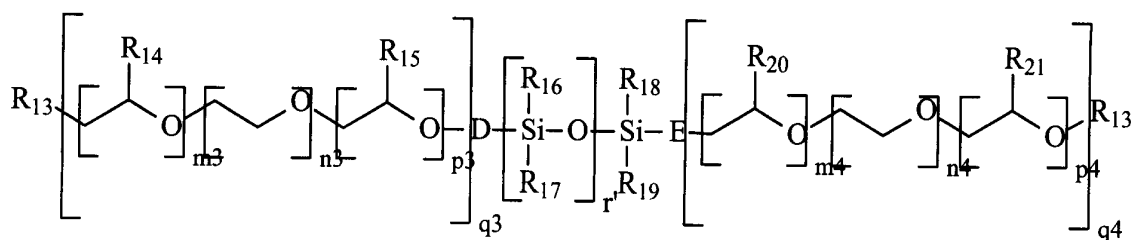


dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

20

12 - Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le monomère réticulant e) est choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (IV) :



25

## (IV)

dans laquelle :

- $m_3$ ,  $p_3$ ,  $m_4$  et  $p_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 5 -  $n_3$  et  $n_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- $q_3$  et  $q_4$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  et  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ,
- $r'$  représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- 10 -  $R_{13}$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques
- 15 - ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés
- 20 - alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou parmi les mélanges de ces molécules.

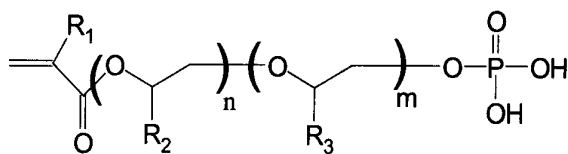
25

13 - Compositions aqueuses épaissies, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme épaississant un polymère contenant au moins un monomère anionique qui est un monomère organophosphaté.

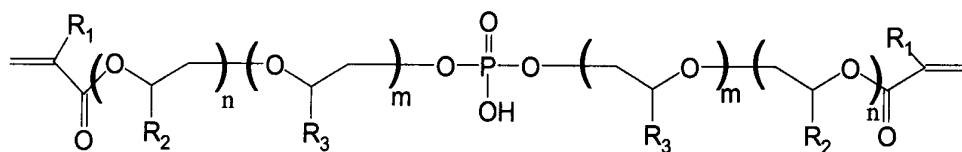
30

14 - Compositions aqueuses selon la revendication 13, caractérisées en ce que le monomère organophosphaté est choisi parmi les molécules de formules :

52

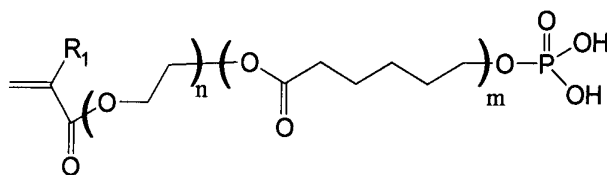

 $R_1 : \text{H, CH}_3$ 
 $R_2 : \text{H, CH}_3$ 
 $R_3 : \text{H, CH}_3$ 

(Ia)

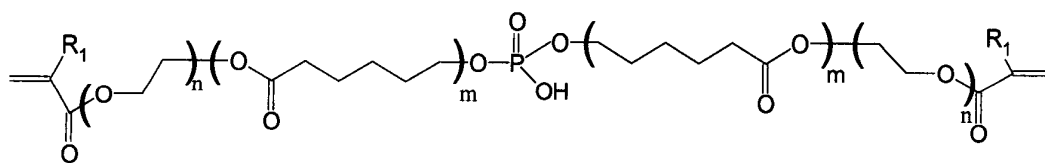

 $R_1 : \text{H, CH}_3$ 
 $R_2 : \text{H, CH}_3$ 
 $R_3 : \text{H, CH}_3$ 

(Ib)

5

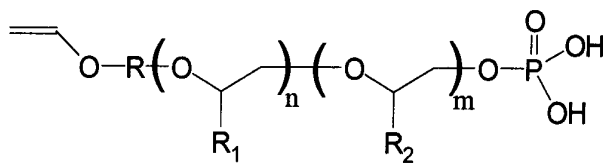

 $R_1 : \text{H, CH}_3$ 

(Ic)


 $R_1 : \text{H, CH}_3$ 

(Id)

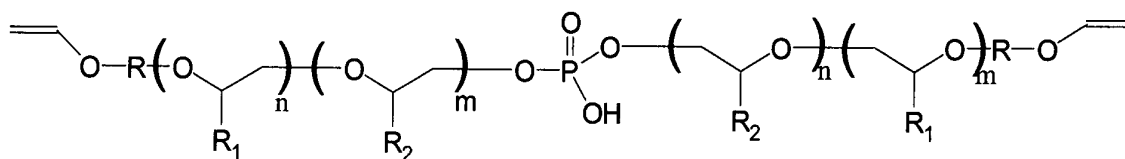
10


 $R_1 : \text{H, CH}_3$ 
 $R_2 : \text{H, CH}_3$ 

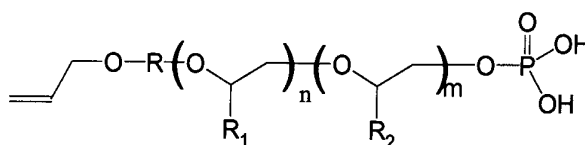
(Ie)

15

53

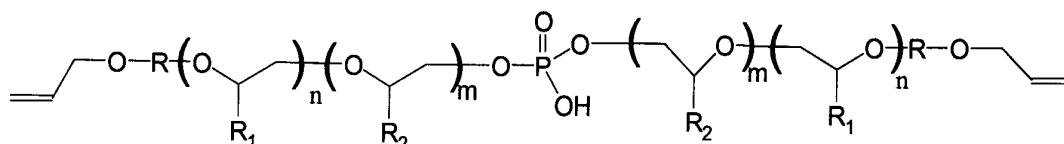

 $R_1 : H, CH_3$ 
 $R_2 : H, CH_3$ 

(If)


 $R_1 : H, CH_3$ 
 $R_2 : H, CH_3$ 

(Ig)

5


 $R_1 : H, CH_3$ 
 $R_2 : H, CH_3$ 

(Ih)

10 et leurs mélanges, avec n désignant un entier compris entre 1 et 100, préférentiellement entre 1 et 20, m désignant un entier compris entre 0 et 100, préférentiellement entre 0 et 20, et R désignant une chaîne alkyle ayant de 2 à 8 atomes de carbone.

15 - Compositions aqueuses selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisées en ce qu'elles possèdent un pH compris entre 5 et 7, préférentiellement entre 5 et 6,5, très préférentiellement entre 5,5 et 6.

16 - Compositions aqueuses selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisées en ce que ledit polymère épaississant qu'elles contiennent, contient éventuellement :

20

- a) au moins un autre monomère anionique différent du monomère organophosphaté,
- b) et / ou au moins un monomère non-ionique vinylique,
- c) et / ou au moins un monomère non-ionique à groupement hydrophobe,

- d) et / ou au moins un monomère organofluoré ou organosililé ou leurs mélanges,
- e) et / ou au moins un monomère réticulant, c'est-à-dire un monomère ayant au moins 2 liaisons polymérisables, ledit monomère étant différent des monomères organophosphatés de formules (Ib), (Id), (If), et (Ih).

5

17 - Compositions aqueuses selon la revendication 16, caractérisées en ce que ledit polymère épaississant qu'elles contiennent contient, exprimé en pourcentage en poids de chacun des constituants, de 0,01 à 100 %, préférentiellement de 10 à 100 %, très préférentiellement de 20 à 100 % du monomère organophosphaté, et :

10

- a) de 0 à 90 % d'au moins un autre monomère anionique différent du monomère organophosphaté,
- b) de 0 à 50 % d'au moins un monomère non-ionique vinylique,
- c) de 0 à 20 % d'au moins un monomère non-ionique à groupement hydrophobe,
- d) de 0 à 10 % d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé ou leurs mélanges,
- e) de 0 à 5 % d'au moins un monomère réticulant, c'est-à-dire un monomère ayant au moins 2 liaisons polymérisables, ledit monomère étant différent des monomères organophosphatés de formules (Ib), (Id), (If), et (Ih).

15

20

la somme des pourcentages en poids des monomères constituant ledit polymère étant égale à 100.

25

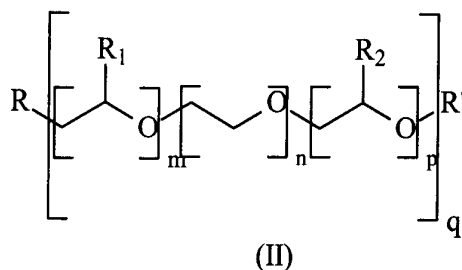
30

18 - Compositions aqueuses, selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisées en ce que le monomère anionique a) du polymère épaississant qu'elles contiennent, est un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique et est alors préférentiellement l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique ou leurs mélanges, ou choisi parmi les hémiesters de diacides et est alors préférentiellement un monoester en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié, et préférentiellement parmi l'acide, itaconique,

maléique, fumarique, mésaconique ou leurs mélanges ou encore choisi parmi les anhydrides d'acides carboxyliques, et est alors préférentiellement l'anhydride maléique.

- 5 19 - Compositions aqueuses, selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisées en ce que le monomère non-ionique vinylique b) du polymère épaississant qu'elles contiennent, est choisi parmi les esters, les amides ou les nitriles des acides acrylique et méthacrylique, et est alors très préférentiellement choisi parmi les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyle-hexyle, et leurs mélanges ou est choisi  
10 parmi l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame et leurs mélanges.

- 20 - Compositions aqueuses, selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisées en ce que le monomère non-ionique à groupement hydrophobe c) du polymère épaississant  
15 qu'elles contiennent, est un monomère de formule (II) :



dans laquelle :

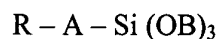
- 20 - m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 25 - R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,



benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5 - R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors  
10 un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIIb)

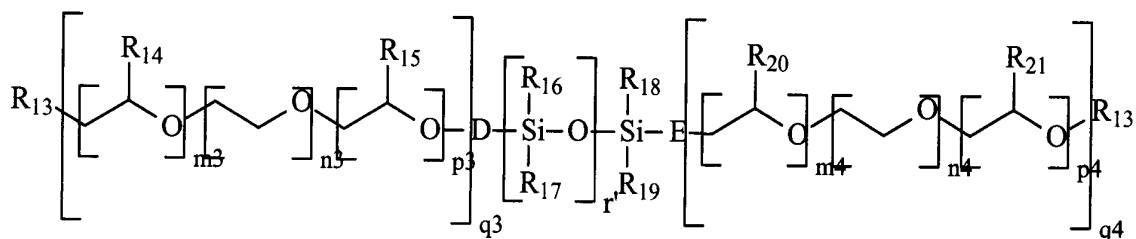


15

dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe  
20 des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des  
25 imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,  
30

22 - Compositions aqueuses, selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisées en ce que le monomère réticulant e) du polymère épaississant qu'elles contiennent, est choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (IV) :



(IV)

10 dans laquelle :

- $m_3$ ,  $p_3$ ,  $m_4$  et  $p_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- $n_3$  et  $n_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 15 -  $q_3$  et  $q_4$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  et  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ,
- $r'$  représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- $R_{13}$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20 -  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 25

- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent  
5 alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,  
ou parmi les mélanges de ces molécules.
- 23 - Compositions aqueuses, selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisées en ce  
qu'elles sont des compositions cosmétiques.
- 10
- 24 - Compositions aqueuses, selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisées en ce  
qu'elles sont des compositions pharmaceutiques.
- 25 - Compositions aqueuses, selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisées en ce  
15 qu'elles sont des compositions à base de liants hydrauliques et sont alors  
préférentiellement des bétons, des ciments, des mortiers, des coulis, des laitiers.
- 26 - Compositions aqueuses, selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisées en ce  
qu'elles sont des compositions détergentes.
- 20
- 27 - Compositions aqueuses, selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisées en ce  
qu'elles sont des sauces de couchage papetières.
- 28 - Compositions aqueuses, selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisées en ce  
25 qu'elles sont des peintures.

1/2

Figure 1

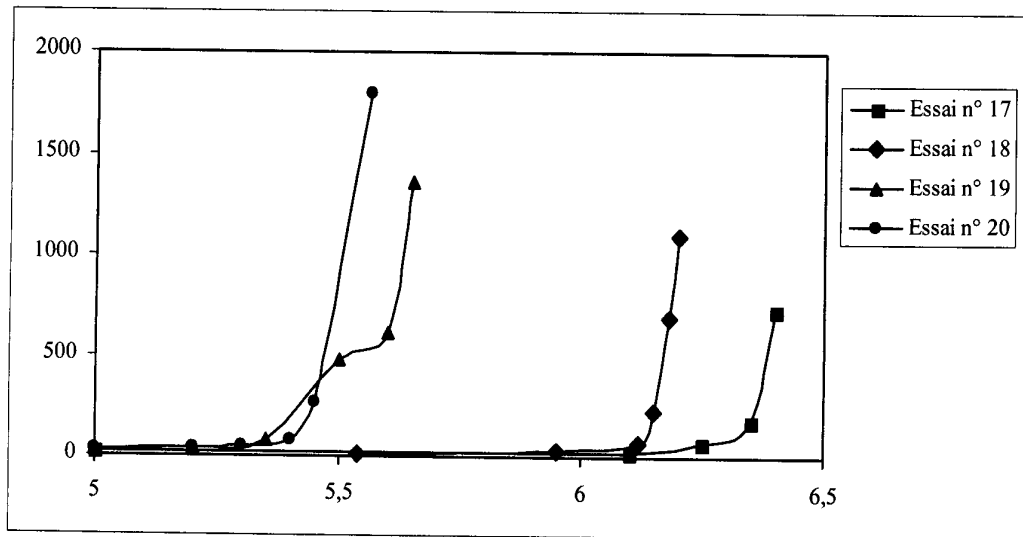
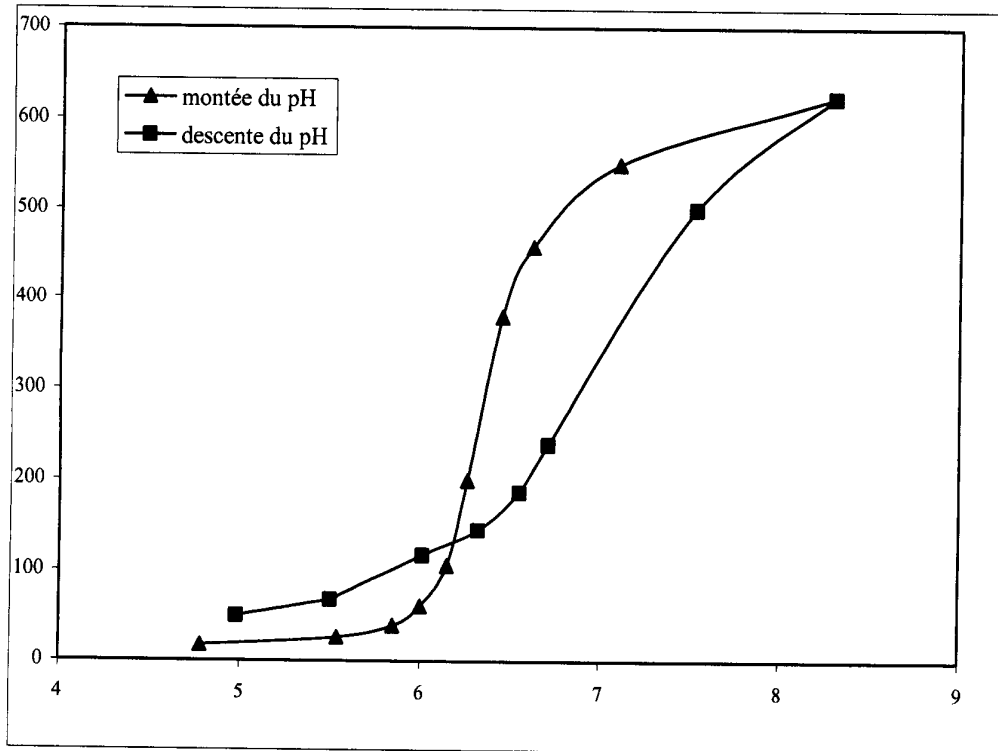


Figure 2





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 680766  
FR 0605103

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	FR 2 536 758 A1 (COATEX SA [FR]) 1 juin 1984 (1984-06-01) * le document en entier * -----	13-28	C08F230/02 C04B24/24 A61K8/81 A61Q19/00 A61Q99/00 C09D5/02 C09D7/12 C11D3/37 D21H17/42 C04B103/44  DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C08F
D,X	FR 2 637 511 A1 (COATEX SA [FR]) 13 avril 1990 (1990-04-13) * le document en entier * -----	13-28	
A	EP 1 617 277 A (SEED CO LTD [JP]) 18 janvier 2006 (2006-01-18) * le document en entier * -----	1-28	
E	DE 10 2005 022843 A1 (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]) 23 novembre 2006 (2006-11-23) * le document en entier * -----	1-28	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 décembre 2006		Rouault, Yannick	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0605103 FA 680766**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15-12-2006

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2536758	A1	01-06-1984	AU 575546 B2	04-08-1988
			AU 2184183 A	07-06-1984
			BR 8306574 A	03-07-1984
			CA 1191675 A1	13-08-1985
			DE 3343053 A1	28-06-1984
			DK 545783 A	31-05-1984
			FI 834367 A	31-05-1984
			GB 2133021 A	18-07-1984
			JP 1710074 C	11-11-1992
			JP 3077834 B	11-12-1991
			JP 59113083 A	29-06-1984
			NL 8304088 A	18-06-1984
			NO 834391 A	01-06-1984
			SE 459257 B	19-06-1989
			SE 8306530 A	31-05-1984
			US 4782120 A	01-11-1988
			-----	
FR 2637511	A1	13-04-1990	AT 120157 T	15-04-1995
			CA 1334775 C	14-03-1995
			DE 68921842 D1	27-04-1995
			DE 68921842 T2	16-11-1995
			EP 0366569 A2	02-05-1990
			ES 2072915 T3	01-08-1995
			FI 894793 A	11-04-1990
			JP 2172529 A	04-07-1990
			NO 893776 A	11-04-1990
			US 5109090 A	28-04-1992
			US 5110358 A	05-05-1992
			US 5147506 A	15-09-1992
			-----	
EP 1617277	A	18-01-2006	WO 2004090613 A1	21-10-2004
			US 2006187410 A1	24-08-2006
-----				
DE 102005022843	A1	23-11-2006	WO 2006122793 A1	23-11-2006
-----				