

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 janvier 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/006549 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C08L 53/00
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02481
- (22) Date de dépôt international : 12 juillet 2002 (12.07.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
09/904,947 13 juillet 2001 (13.07.2001) US
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BAVOUZET, Bruno [FR/FR]; 156, avenue Parmentier,
F-75010 PARIS (FR). DESTARAC, Mathias
[FR/FR]; 64, boulevard du Port-Royal, F-75005 PARIS
(FR). HERVE, Pascal [FR/US]; 22, Galston Drive, WEST
WINDSOR, NJ 08550 (US). TATON, Daniel [FR/FR];
31, rue Catulle-Mendes, F-33000 BORDEAUX (FR).
- (74) Mandataire : WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Ser-
vices, Direction de la Propriété Industrielle, 40, Rue de la
Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COMPOSITION COMPRISING A COPOLYMER BEARING AT LEAST TWO IONICALLY CHARGED BLOCKS AND AN OPPOSITE IONIC CHARGE COMPOUND

(54) Titre : COMPOSITION COMPRENANT UN COPOLYMER PORTANT AU MOINS DEUX BLOCS IONIQUEMENT CHARGES ET UN COMPOSE DE CHARGE IONIQUE OPPOSEE

(57) Abstract: The invention concerns an aqueous composition associating at least a block copolymer (A) comprising, at a given pH, pH_0 , of the composition, ranging between 1 and 14, at least two blocks bearing at least two ionic charges of the same type, with at least a compound (B) bearing one or more ionic charge(s) opposite to that of said blocks in the same pH conditions; the compound (B) being selected among ions bearing at least two ionic charges, surfactants bearing at least an ionic charge, oligomers and/or polymers bearing at least two ionic charges and/or the mineral particles bearing at least two ionic charges; the block copolymer (A) content being such that the viscosity of the composition is higher by three times, preferably by not less than ten times, than that of an aqueous solution of block copolymer (A) and than that of an aqueous solution of compound (B), at pH_0 , and in the same temperature and concentration conditions. The invention is in gel form before and during use.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition aqueuse associant au moins un copolymère bloc (A) comprenant, à un pH de la composition donné, pH_0 , compris entre 1 et 14, au moins deux blocs portant au moins deux charges ioniques de même nature et au moins un bloc ne portant pas de charge ionique, avec au moins un composé (B) portant une ou plusieurs charges ioniques de charge opposée à celle desdits blocs dans les mêmes conditions de pH ; le composé (B) étant choisi parmi les ions portant au moins deux charges ioniques, les tensioactifs portant au moins une charge ionique, les oligomères et/ou polymères portant au moins deux charges ioniques et/ou les particules minérales portant au moins deux charges ioniques ; la teneur en copolymère bloc (A) étant telle que la viscosité de la composition est supérieure à trois fois, de préférence supérieure ou égale à dix fois, celle d'une solution aqueuse de copolymère bloc (A) et à celle d'une solution aqueuse du composé (B), à pH_0 et dans les mêmes conditions de température et de concentration.

WO 03/006549 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**COMPOSITION COMPRENANT UN COPOLYMERE PORTANT AU MOINS
DEUX BLOCS IONIQUEMENT CHARGES ET UN COMPOSE DE CHARGE
IONIQUE OPPOSEE**

5 La présente invention a pour objet une composition aqueuse comprenant un copolymère bloc portant au moins deux blocs de même charge ionique, associé à au moins un composé ionique portant une ou plusieurs charges ioniques opposées à celles portées par le copolymère.

10 Plus particulièrement, la composition aqueuse se trouve soit sous la forme d'un gel, soit sous la forme d'un fluide visqueux.

 Dans de nombreux domaines, on cherche à contrôler la rhéologie des formules dans des conditions variables de pH, de température par exemple. Dans ce but, il existe divers systèmes comme par exemple les phases structurées de tensioactifs, les dispersions de polymères.

15 L'objet de la présente invention a plus précisément trait au domaine des compositions présentant une viscosité élevée et/ou une élasticité élevée caractéristique de compositions gélifiées, du fait d'interactions électrostatiques entre les espèces présentes.

20 Cependant, ce type de compositions reste très peu développé, l'une des raisons principales étant due au fait qu'elles n'existent que dans des conditions très spécifiques et relativement limitées. Par exemple, et dans la plupart des cas, lesdites compositions ne sont obtenues que pour des associations précises de composés. En effet, le mélange de deux espèces de charge opposée conduit souvent à une séparation macroscopique de phases, résultant de la forte association électrostatique des espèces
25 entre elles. Par ailleurs, les conditions dans lesquelles on n'observe pas ce genre d'inconvénient, et dans lesquelles des propriétés rhéologiques intéressantes et exploitables sont atteintes, sont, elles aussi, limitées. En effet, de telles conditions favorables se trouvent la plupart du temps dans une zone restreinte du diagramme de phases et fréquemment non loin d'un domaine biphasique. Par conséquent, lors de
30 l'utilisation de ce type de système, le changement de certains paramètres, causé par exemple par une dilution, peut faire en sorte que le système tende vers une séparation macroscopique de phases non souhaitée. On observe alors bien souvent une déstabilisation du gel et la perte des propriétés rhéologiques attendues.

35 La présente invention a donc pour objet de proposer des compositions présentant une viscosité relativement élevée et/ou des propriétés de gel, avec pour origine des interactions électrostatiques entre les divers éléments constitutifs de ladite composition.

Par ailleurs, un autre objet de l'invention est proposer des compositions dont les caractéristiques précitées peuvent être observées non seulement pour une large gamme de composés mais aussi dans un domaine de concentrations étendu.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet
5 une composition aqueuse associant au moins un copolymère bloc (A) comprenant, à un pH de la composition donné, pH_0 , compris entre 1 et 14, au moins deux blocs portant au moins deux charges ioniques de même nature et au moins un bloc ne portant pas de charge ionique, avec au moins un composé (B) portant une ou plusieurs charges ioniques opposées à celle desdits blocs dans les mêmes conditions de pH ; le composé
10 (B) étant choisi parmi les ions portant au moins deux charges ioniques, les tensioactifs portant au moins une charge ionique, les oligomères et/ou polymères portant au moins deux charges ioniques et/ou les particules minérales portant au moins deux charges ioniques ; la teneur en copolymère bloc (A) étant telle que la viscosité de la composition est supérieure à trois fois, de préférence supérieure ou égale à dix fois, celle d'une
15 solution aqueuse de copolymère bloc (A) et à celle d'une solution aqueuse du composé (B), à pH_0 et dans les mêmes conditions de température et de concentration.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition dans les domaines de l'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz, de la détergence, de la cosmétique.

Enfin, un dernier objet de l'invention est constitué par des formulations
20 comprenant la composition selon l'invention, destinées aux domaines de l'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz, de la détergence, de la cosmétique.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, les compositions selon l'invention présentent l'avantage, entre autres, de permettre l'accès à des gels électrostatiques en mettant en œuvre de nombreux composés, dans des gammes étendues de
25 concentration.

Par ailleurs, les compositions selon l'invention sont relativement peu sensibles à des facteurs extérieurs comme la température.

Une telle propriété rend les compositions selon l'invention particulièrement appropriées pour des applications dans le domaine de l'exploitation de gisements de
30 pétrole ou de gaz, notamment en tant qu'additif entrant dans la composition de fluides de forage. En effet, les températures rencontrées la plupart du temps dans ces applications sont élevées et beaucoup d'additifs mis en œuvre en tant qu'agent épaississant perdent leur capacité viscosante dans de telles conditions, contrairement aux compositions selon l'invention.

Par ailleurs, les compositions selon l'invention, dans certains cas, peuvent aussi
35 conserver de manière substantielle leur viscosité élevée, ainsi que leurs caractéristiques de gel le cas échéant, même avec l'addition de composés hydrophobes.

Selon une autre caractéristique des compositions selon l'invention, la sensibilité au pH peut être adaptée en fonction des besoins, selon la nature des motifs ioniquement chargés présents sur les blocs correspondants du copolymère. En effet, si les motifs comprennent un acide ou une base faible, leur charge ionique varie selon le pH du milieu. Cela peut représenter un avantage important dans le cas où l'on souhaite faire évoluer les caractéristiques rhéologiques de la composition en fonction de ce paramètre (gel stimuable au pH - pH responsive gels). Par exemple, dans certaines applications, il peut être avantageux de pouvoir disposer de moyens agissant quasiment instantanément qui permettent de déstructurer une composition gélifiée ou bien au contraire de gélifier la composition.

Par ailleurs, la présente invention permet de gélifier et/ou d'épaissir des compositions comprenant des espèces cationiques, ce qui est difficile pour beaucoup d'épaississants classiques. En effet, ces derniers sont dans la majorité des cas des composés anioniques. Or lorsque ces derniers sont au contact desdites espèces cationiques, on observe généralement une précipitation de l'ensemble.

Mais d'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Il est à noter que la composition aqueuse selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un gel. Par gel, on désigne plus précisément des compositions qui présentent un module élastique (G') supérieur ou égal au module de perte (G'') sur une gamme de fréquence comprise entre 1 et 10 Hz, avec une géométrie de type cône-plan ; les modules étant mesurés dans le régime linéaire de viscoélasticité, à 25°C, avec un Rhéomètre Rheometrics ou Carrimed.

De plus, dans ce qui suit, les conditions de température, de pH de la composition concernent la composition en tant que telle avant son utilisation, que celle-ci ne comprenne que le copolymère à bloc et le composé portant une ou plusieurs charges ioniques, ou bien qu'elle soit associée à divers autres constituants nécessaires pour obtenir des formulations complètes. Ces "conditions" peuvent aussi concerner la composition durant son utilisation, plus spécifiquement durant l'utilisation de la formulation complète.

Comme cela a été mentionné plus haut, le premier type d'élément constitutif de la composition selon l'invention est constitué par un ou plusieurs copolymères blocs (A) comprenant, à un pH donné de la composition, appelé pH_0 , compris entre 1 et 14, au moins deux blocs portant au moins deux charges ioniques de même nature et au moins un bloc ne portant pas de charge ionique. Deux charges ioniques sont de même nature lorsqu'elles sont de même signe.

Plus particulièrement, le copolymère bloc (A) est choisi parmi les copolymères blocs linéaires, des copolymères blocs de structure peigne, de structure étoile ou dendrimère (hyperbranchée).

5 Les copolymères blocs linéaires ont plus particulièrement une structure comprenant au moins trois blocs. De préférence, les copolymères sont des copolymères comprenant trois blocs (triblocs).

10 Les copolymères blocs de structure peigne présentent, de manière préférentielle, un squelette ne portant pas de charge ionique sur lequel sont greffés des segments portant au moins deux charges ioniques. Il est à noter que d'autres combinaisons sont possibles dès l'instant que le copolymère présente au moins deux blocs portant des charges ioniques et au moins un bloc n'en portant pas.

15 En ce qui concerne les copolymères blocs de structure étoile, plusieurs possibilités sont envisageables. Selon un mode de réalisation particulier, si l'on considère chaque branche de l'étoile, celle-ci peut comprendre soit un copolymère bloc, de préférence un dibloc, dont l'un porte au moins deux charges ioniques, l'autre non ; soit un homopolymère, portant ou non des charges ioniques. Quelle que soit la variante retenue, le choix des blocs est tel que le copolymère possède au moins deux blocs portant au moins deux charges ioniques et au moins un bloc n'en portant pas.

20 Il est rappelé que le copolymère mis en œuvre dans la présente invention, est constitué d'une somme de blocs (fragments) comprenant au moins cinq unités monomères de répétition. En outre, ces blocs sont tels qu'il existe au moins deux blocs dont la composition chimique est différente. Par composition chimique différente, on entend plus particulièrement que la nature chimique d'au moins l'un des monomères est différente d'un bloc à l'autre, et/ou que les proportions respectives des monomères d'un bloc à l'autre sont différentes. Enfin, lesdits fragments peuvent se trouver dans la chaîne principale du polymère, ou dans les chaînes latérales (greffons) ou bien encore dans les branches (cas des polymères sous forme d'étoiles). Précisons de plus que chaque bloc peut présenter une répartition des monomères de type statistique, ou présenter un gradient de concentration.

30 Les copolymères dendrimères ou hyperbranchés ont plus particulièrement une structure arborescente.

Une première variante de l'invention est constituée par des compositions dans lesquelles les blocs portant au moins deux charges ioniques du copolymère bloc (A) sont des blocs anioniques à pH₀.

35 De manière avantageuse, les monomères à partir desquels sont obtenus les blocs sont choisis parmi ceux qui restent sous une forme anionique sur une large gamme de pH, plus particulièrement entre 1 et 14 (acides forts) ou bien qui peuvent évoluer d'une forme neutre à anionique (ou inversement) selon la gamme de pH (acide faibles). Le

terme anionique sera utilisé par la suite pour désigner à la fois les monomères sous forme ionique mais aussi sous une forme potentiellement ionisable, dans la gamme de pH de la composition.

5 De manière avantageuse, lesdits blocs anioniques du copolymère sont obtenus à partir d'au moins un monomère portant au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, les sels correspondants, ou les précurseurs correspondants.

Plus particulièrement, les blocs anioniques du copolymère sont obtenus à partir d'au moins un monomère choisi parmi :

- 10 - les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides, les monoesters d'acides polycarboxyliques, , comprenant au moins une insaturation éthylénique;
- les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;
- les aminoacides, comprenant au moins une insaturation éthylénique, les N-carboxy anhydride d'aminoacides ;
- 15

seuls ou en mélanges, leurs dérivés sulfoniques ou phosphoniques, les macromonomères dérivant de tels monomères, les sels ou les précurseurs de ces monomères. Il est rappelé que le terme macromonomère désigne une macromolécule portant une ou plusieurs fonctions polymérisables.

20 A titre d'exemples de monomères susceptibles d'entrer dans la préparation des blocs anioniques du copolymère, on peut citer sans intention de s'y limiter :

- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide maléique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide acrylamido glycolique, l'acide 2-propène 1-sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide α -acrylamido méthylpropane sulfonique, le 2-sulfoéthylène méthacylate, l'acide sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl méthacrylique, l'acide sulfatoéthyl méthacrylique, le monoester phosphate d'acide hydroxyéthyl méthacrylique, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;
- 25
- l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide vinyl phosphonique, l'acide vinylidène phosphorique, l'acide vinyl benzoïque, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;
- le N-méthacryloyl alanine, le N-acryloyl-hydroxy-glycine ;
- 30

seuls ou en mélanges, les macromonomères dérivant de tels monomères, les sels ou les précurseurs de ces monomères.

35

Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre des monomères précurseurs de ceux qui viennent d'être cités. En d'autres termes, ces monomères présentent des motifs qui, une fois incorporés dans la chaîne

polymère, peuvent être transformés, notamment par un traitement chimique tel que l'hydrolyse, pour redonner les espèces anioniques précitées. Par exemple, les monomères totalement ou partiellement estérifiés des monomères précités peuvent être mis en œuvre en tant que précurseurs.

5 Selon une deuxième variante de la présente invention, les blocs du copolymère bloc (A) portant au moins deux charges ioniques, sont des blocs cationiques à pH0.

De manière avantageuse, les monomères à partir desquels sont obtenus les blocs sont choisis parmi ceux qui se trouvent sous une forme cationique quel que soit le pH ou bien qui peuvent évoluer d'une forme neutre à cationique (ou inversement) selon la
10 gamme de pH (bases faibles). Le terme cationique sera utilisé par la suite pour désigner à la fois les monomères sous forme ionique mais aussi sous une forme potentiellement ionisable, dans la gamme de pH de la composition.

Plus particulièrement, lesdits blocs cationiques sont obtenus à partir d'au moins un monomère choisi parmi :

- 15 - les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ;
- les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ;
- les sels d'ammonium de diallyldialkyl ;
20 seuls ou en mélanges, leurs sels, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Lorsque lesdits monomères se trouvent sous une forme ionisée, plus particulièrement sous la forme d'un ammonium quaternaire de type $-NR_3^+$, dans laquelle R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle
25 comprenant 1 à 10 atomes de carbone, un radical benzyle, éventuellement porteur d'un radical hydroxyle, le contre-ion peut être choisi parmi les halogénures comme par exemple les chlorures, les bromures, les sulfates, les hydrosulfates, les alkylsulfates (par exemple comprenant 1 à 6 atomes de carbone), les phosphates, les citrates, les formates, les acétates.

30 A titre d'exemples de monomères cationiques susceptibles d'entrer dans la composition des blocs cationiques du copolymère, on peut citer :

- diméthyl amino éthyl (méth)acrylate, diméthyl amino propyl (méth)acrylate le ditertiobutyl aminoéthyl (méth)acrylate, le diméthyl amino méthyl (méth)acrylamide, le diméthyl amino propyl (méth)acrylamide ;
35 - l'éthylène imine, la vinylamine, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
- le chlorure de triméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le méthyl sulfate de triméthylammonium éthyl acrylate, le chlorure de benzyl diméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le chlorure de 4-benzoylbzyl diméthyl ammonium éthyl acrylate, le

chlorure de triméthyl ammonium éthyl (méth)acrylamido, le chlorure de triméthyl ammonium de vinylbenzyl ;

- le chlorure d'ammonium de diallyldiméthyl ;

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

- 5 Il est aussi précisé que les blocs portant des charges ioniques peuvent aussi comprendre un ou plusieurs monomères de type non ionique, qui seront décrits plus loin. Ces derniers peuvent être répartis au sein du bloc de manière statistique avec les monomères portant des charges ioniques ou bien selon un gradient de concentration. Au cas où des monomères non ioniques sont présents dans les blocs portant des
- 10 charges ioniques, les monomères non ioniques mis en œuvre sont de préférence choisis parmi les monomères hydrosolubles.

A titre d'exemples de monomères non ioniques à pH₀, susceptibles d'être mis en œuvre dans la préparation du ou des blocs du copolymère ne portant pas de charge ionique, on peut citer :

- 15
- l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène,
 - les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
 - les amides des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
- 20
- les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, la N-vinylpyrrolidone, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène, les amides de vinylamine,
 - les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, comprenant au moins une double liaison carbone-carbone,

- 25 seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

A titre d'exemples particuliers de monomères susceptibles d'entrer dans la préparation des blocs ne portant pas de charge ionique du copolymère, on peut citer, sans intention de s'y limiter :

- l'oxyde d'éthylène ;
- 30
- les esters d'acide (méth)acrylique avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de carbone comme le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de t-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyl, le (méth)acrylate d'hydroxyéthyl ;
- 35
- l'acétate de vinyle (permettant d'obtenir l'alcool polyvinylique partiellement ou totalement désacétylé), le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le méthyl vinyléther, l'éthyl vinyléther, le (méth)acrylonitrile, la N-vinylpyrrolidone, le vinylformamide, le vinylacétamide ;

- le (méth)acrylamide, les N-alkyl (méth)acrylamide comme l'isopropyl acrylamide, le N-méthylol (méth)acrylamide ;
 - le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le butadiène, le chloroprène ;
- seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

5 Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le bloc ne portant pas de charge ionique du copolymère bloc, est de préférence hydrosoluble, ou le cas échéant soluble dans un mélange solvant/eau ; le solvant étant plus particulièrement un alcool comme l'éthanol, l'isopropanol.

10 En outre, il est préférable que la proportion de motifs hydrophiles dans au moins l'un des blocs ne portant pas de charge ionique, soit d'au moins 70 % en moles, de préférence au moins 90 % en moles, par rapport au nombre total de moles de motifs dudit bloc ne portant pas de charge ionique. Par motif hydrophile, on entend un monomère choisi parmi ceux qui, une fois homopolymérisé avec un degré de polymérisation compris entre 40 et 100, donnent un polymère soluble dans les
15 conditions de température de la composition et à pH0. Plus particulièrement, la température est comprise entre 15 et 35°C.

Le ou les monomères entrant dans la composition du ou des blocs ne portant pas de charge ionique sont avantageusement choisis de telle sorte et dans des proportions telles, qu'une composition dans l'eau, comprenant le copolymère bloc (A) en solution
20 entre 1 et 5% en poids, en présence d'un composé (B) à une teneur telle que le rapport molaire de la totalité des charges cationiques sur la totalité des charges anioniques est compris entre 0,001 et 1000, plus particulièrement entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10, à 25°C, ait un aspect monophasique stable. Plus particulièrement, cet état monophasique stable peut être observé à l'équilibre. On considère que l'équilibre
25 est atteint, dans ces conditions de température, après un mois. En d'autres termes, ladite composition ne présente pas de séparation macroscopique de phases.

Selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, chaque bloc ne portant pas de charge ionique du copolymère bloc (A) présente une masse molaire en poids au moins trois fois supérieure à celle de l'un au moins des blocs portant des charges
30 ioniques.

Les copolymères qui viennent d'être détaillés sont des composés bien connus de l'homme de l'art.

Ainsi, les copolymères peuvent être préparés en mettant en œuvre des polymérisations par voie anionique, par voie cationique, par voie radicalaire dite vivante
35 ou contrôlée. Il est de même possible de mettre en œuvre, selon les monomères employés, une polymérisation par transfert de groupe (dite "group transfert") ou bien une polymérisation par ouverture de cycle (cas notamment de polymérisation à partir de

cycle N-carboxy anhydride), ou encore par une polymérisation mettant en jeu une transestérification de groupements terminaux.

De préférence, les polymères sont obtenus en mettant en œuvre au moins une étape de polymérisation radicalaire vivante.

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

- procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates,
- 10 - procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôles de type dithioesters de la demande WO 98/01478,
- procédé de la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes,
- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type 15 dithiocarbamates de la demande WO 99/31144,
- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbazates de la demande WO 02/26836.
- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiophosphoroesters de la demande WO 02/10223,
- 20 - procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
- 25 - procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995),
- procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tetraphényléthane, divulgué par D. Braun et al. Dans Macromol. Symp. 111,63 30 (1996), ou encore,

procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. Dans J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994).

35 Dans le cas de polymères portant des greffons (polymères peignes), ils peuvent notamment être obtenus par diverses méthodes, comme par exemple une copolymérisation d'un monomère avec un macromonomère. Plus particulièrement, cette méthode en met en œuvre dans un premier temps le greffage à l'extrémité du segment d'une fonction polymérisable par voie radicalaire. Ce greffage peut être réalisé par des méthodes usuelles de chimie organique. Puis, dans un second temps, le

macromonomère ainsi obtenu est polymérisé avec le monomère choisi pour former le squelette et on obtient un polymère dit "peigne".

On peut de même obtenir des polymères peigne par polymérisation d'un monomère suivie d'un greffage sur le squelette ainsi obtenu. Le greffage des segments polymériques latéraux sur un segment polymérique squelette peut être effectué selon
5 des techniques classiques et familières à l'homme de l'art (European Polymer Journal 4, 343 (1968) par exemple). Parmi ces techniques classiques, on peut notamment citer celles dites de greffage direct.

Dans le cas de polymères de type étoile, les synthèses peuvent être
10 essentiellement classées en deux groupes. Le premier correspond à la formation des bras des polymères à partir d'un composé plurifonctionnel constituant le centre (technique "core-first") (Kennedy, J.P. and coll. *Macromolecules*, **29**, 8631 (1996), Deffieux, A. and coll. *Ibid*, **25**, 6744, (1992), Gnanou, Y. and coll. *Ibid*, **31**, 6748 (1998)) et le second correspond à une méthode où les molécules de polymères qui vont
15 constituer les bras sont d'abord synthétisées et ensuite liées ensemble sur un cœur pour former un polymère en forme d'étoile (technique "arm-first"). Parmi les méthodes utilisables pour lier les bras, on peut notamment citer la méthode comprenant la réaction de ces bras avec un composé présentant une pluralité de groupes fonctionnels capables de réagir avec des groupements fonctionnels antagonistes terminaux desdits
20 bras (Fetters, L.J. and coll. *Macromolecules*, **19**, 215 (1986), Hadjichristidis, N. and coll. *Macromolecules*, **26**, 2479 (1993), Roovers, J. and coll. *Macromolecules*, **26**, 4324 (1993)). Citons également la méthode comprenant l'ajout d'un composé présentant une pluralité de groupes polymérisables, suivi de la polymérisation desdits bras (Rempp, P. and coll., *Polym. Sci. Part C*, **22**, 145 (1968), Fetters, L. J. and coll. *Macromolecules*, **8**,
25 90 (1975), Higashimura and coll. *Ibid*, **24**, 2309 (1991)).

Pour obtenir les chaînes polymères constituant ultérieurement les bras des étoiles, on a généralement recours à des méthodes permettant de contrôler la réaction de polymérisation. Ainsi, les polymérisations anionique et cationique vivantes sont les méthodes les plus utilisées actuellement.

30 Selon une méthode particulièrement avantageuse de synthèse de polymères de forme étoile, par la méthode "core-first", on effectue une étape de polymérisation radicalaire d'une composition comprenant au moins un monomère réticulant, une source de radicaux libres, et au moins un polymère de première génération.

Ce procédé présente l'avantage de pouvoir faire varier le nombre de bras et donc
35 les masses molaires moyennes en nombre des polymères en étoile en ajustant un certain nombre de paramètres expérimentaux parmi lesquels : la concentration des réactifs dans le milieu réactionnel, la proportion et la nature chimique de ces réactifs,

tels que l'agent réticulant ou le polymère de première génération, et la masse molaire des chaînes polymères linéaires de première génération.

Le polymère de première génération est obtenu par un procédé qui comprend une étape de polymérisation radicalaire contrôlée d'une composition comprenant au moins un monomère éthyléniquement insaturé, une source de radicaux libres, et au moins un agent de contrôle.

Selon une variante du procédé selon l'invention, l'obtention des polymères en étoile est réalisée en une seule étape en ajoutant le ou les monomère(s) réticulant(s) directement après la formation du polymère de première génération, sans isoler ce dernier, voire avant la fin de la formation du polymère de première génération.

Ainsi, plus spécifiquement, avant la fin de la formation du polymère de première génération peut correspondre au moment où il reste moins de 30% en poids du monomère éthyléniquement insaturé introduit lors de l'étape de polymérisation radicalaire contrôlée.

Les monomères réticulants peuvent être également ajoutés au polymère de première génération seuls ou avec un ou plusieurs comonomères éthyléniquement insaturés ou bien avec un autre ou plusieurs autres comonomères réticulants. En outre, les monomères réticulants peuvent être introduits en une seule fois, par portion, en addition continue ou semi-continue.

Les polymères de première génération peuvent être des homopolymères, des copolymères statistiques (de deux monomères ou plus), des copolymères à blocs (di, tri...) ou des copolymères à blocs où un, voire plus d'un, des blocs est un copolymère statistique.

Parmi les agents de contrôle utilisables donc pour préparer le ou les polymères de première génération, on peut notamment citer les agents d'addition-fragmentation réversible de type dithioester, xanthates, dithiocarbamates, thioether-thiones (notamment décrit dans FR 2794464).

Le procédé de préparation du polymère étoile, comme celui du polymère de première génération, est mis en œuvre dans la plupart des cas en présence d'une source de radicaux libres. En effet, pour certains monomères, tels que le styrène, les radicaux libres permettant d'initier la polymérisation peuvent être générés par le monomère réticulant, ou le monomère à insaturation éthylénique, lui-même à des températures suffisamment élevées généralement supérieures à 100°C. Il n'est donc pas nécessaire, dans de tels cas, d'ajouter une source de radicaux libres supplémentaires.

La source de radicaux libres est généralement un initiateur de polymérisation radicalaire. L'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire, comme par exemple :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydro peroxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butyl-peroxybenzoate, le t-butyl peroxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le
5 peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,
- les composés azoïques tels que : le 2-2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis (hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl)-
10 propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylène isobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide)
15 dihydrate,
- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :
 - les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres
20 réducteurs,
 - les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,
 - les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel
25 que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs. La quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 50 % en mole, de préférence d'au plus 20 % en mole, par rapport à la quantité de polymère de première génération ou d'agent de contrôle.
- 30 Les monomères réticulants mis en œuvre sont plus particulièrement choisis parmi les monomères qui polymérisent en présence des chaînes polymères actives du polymère de première génération pour donner de nouvelles chaînes polymères actives dont la polymérisation radicalaire contrôlée donne accès aux polymères en forme d'étoile.
- 35 Plus particulièrement, lesdits monomères réticulants sont choisis parmi des composés organiques comportant au moins deux insaturations éthyléniques et au plus 10 insaturations et connus comme étant réactifs par voie radicalaire. De préférence, ces monomères présentent deux insaturations éthyléniques.

A titre d'exemple, on peut mentionner les dérivés (méth)acryliques, (méth)acrylamido, ester ou éther vinylique, diénique, styrénique, alpha-méthyl styrénique et allylique.

5 Comme monomères réticulants, on préfère le N,N'-méthylènebisacrylamide, le divinylbenzène et le diacrylate d'éthylène glycol.

Les types et quantités de monomères réticulants mis en œuvre varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère en forme d'étoile. Ces variations sont facilement déterminées par l'homme du métier.

10 De préférence, le rapport molaire de composés réticulants par rapport aux polymères de première génération, est supérieur ou égal à 1. De préférence encore, ce rapport molaire est inférieur ou égal à 100. De manière plus préférentielle, ce rapport est compris entre 5 et 70, de préférence entre 5 et 20.

Ces monomères réticulants peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

15 Le procédé selon l'invention peut être réalisé en masse, en solution, en émulsion, en dispersion ou en suspension. De préférence, il est mis en œuvre en solution ou en émulsion.

Lorsqu'il est réalisé en solution, en émulsion, en dispersion ou en suspension, l'extrait sec est avantageusement compris entre 1 et 20% en poids, encore plus avantageusement de 4 à 15%.

20 La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères réticulants utilisés.

Généralement, le procédé est mis en œuvre en l'absence de source UV, par amorçage thermique.

25 Le procédé de préparation de polymères de première génération peut être mis en œuvre à partir d'un mélange de monomères à insaturation éthylénique. On obtient dans ce cas un polymère de première génération statistique. Il est également possible de sélectionner des monomères à insaturation éthylénique hydrophiles, présentant soit des charges ioniques positives, soit des charges ioniques négatives. Le polymère en forme d'étoile obtenu à partir de ce type de polymère de première génération présente ainsi
30 des bras chargés soit positivement, soit négativement.

Selon une variante du procédé selon l'invention, on réalise, ultérieurement à l'étape de synthèse du polymère en étoile, une nouvelle étape de polymérisation radicalaire contrôlée, dont les conditions de mise en œuvre sont identiques à celles décrites précédemment pour la synthèse du polymère de première génération,
35 l'adjonction d'agent de contrôle n'étant cependant pas nécessaire.

Un tel mode de préparation est notamment décrit dans la demande WO 00/02939.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère possède des blocs portant des charges ioniques et ne portant pas de charge ionique, tels que pour

l'un au moins des blocs portant des charges ioniques et pour l'un au moins des blocs ne portant pas de charge ionique, le degré de polymérisation est d'au moins 5, de préférence d'au moins 10.

5 Par ailleurs, l'un au moins des blocs du copolymère, de préférence les blocs portant une charge ionique, présentent de préférence un degré de polymérisation d'au plus 5000.

En outre, pour l'un au moins des blocs ne portant pas de charge ionique, le degré de polymérisation est plus particulièrement d'au moins 50, plus précisément d'au moins 500. Il est habituellement inférieur ou égal à $2 \cdot 10^6$.

10 En ce qui concerne la quantité de copolymère entrant dans la composition selon l'invention, celle-ci est plus particulièrement telle que la viscosité de la composition est au moins supérieure à trois fois, de préférence au moins supérieure à 10 fois, celle d'une solution aqueuse de copolymère bloc (A) et à celle d'une solution aqueuse de composé (B) dans les conditions de température et de concentration de la composition et à pH₀.

15 La viscosité est mesurée au moyen d'un viscosimètre de type Carrimed, avec une géométrie à cône-plan ; la mesure est effectuée à 25°C à un gradient de cisaillement de 1 s^{-1} .

20 La masse molaire en poids du copolymère bloc (A) est de manière avantageuse supérieure ou égale à 10^4 g/mol . Plus particulièrement, elle est inférieure ou égale à 10^9 g/mol . De préférence, la masse molaire en poids du copolymère bloc (A) est comprise entre $5 \cdot 10^4$ et 10^8 g/mol .

25 Il est à noter que les masses molaires sont des masses en poids, absolues, qui sont mesurées par MALLS (Multiangle laser light scattering) couplée à une chromatographie par perméation de gel.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la teneur en copolymère bloc est comprise entre 0,001 à 30% en poids de la composition, de préférence comprise entre 0,01 et 5% en poids de la composition.

30 Selon une variante de la présente invention, le copolymère bloc tel qu'il vient d'être décrit, est associé à au moins un copolymère dibloc, qui à pH₀, comprend un bloc portant au moins une charge ionique de même nature que celle des blocs portant au moins deux charges ioniques du copolymère à bloc (A), et un bloc ne portant pas de charge ionique.

35 Il est à noter que ce qui a été mentionné auparavant relativement à la nature des monomères des types ionique et non ionique, de même qu'aux modes de préparation de ces copolymères, reste valable et l'on pourra s'y référer pour ce qui a trait au copolymère dibloc.

Lorsqu'il est présent, et s'il est associé à un copolymère (A) linéaire, la quantité de copolymère dibloc, exprimée en pourcentage en poids, rapportée à la somme du copolymère (A) précité et du copolymère dibloc, représente 50 à 99,9 %, de préférence entre 80 et 99% en poids.

5 Dans le cas où ledit copolymère dibloc est associé à un copolymère (A) de structure peigne, ramifiée, étoile ou dendrimère, la quantité de copolymère dibloc, exprimée en pourcentage en poids, rapportée à la somme du copolymère (A) précité et du copolymère dibloc, représente de 0 exclu à 99 %, avantageusement de 0 exclu à 60 %.

10 Le deuxième élément constitutif entrant dans la composition selon l'invention est constitué par au moins un composé (B) portant au moins une charge ionique opposée à celle des blocs portant au moins deux charges ioniques du copolymère bloc (A), à pH₀ ; le composé (B) étant choisi parmi les ions portant au moins deux charges ioniques, les tensioactifs portant au moins une charge ionique, les oligomères et/ou polymères
15 portant au moins deux charges ioniques, et/ou les particules minérales portant au moins deux charges ioniques. Il est précisé qu'il est possible de mettre en œuvre un mélange de plusieurs composés ioniques.

Précisons que, dans ce qui va suivre, la charge ionique d'un composé comprenant une ou plusieurs charges signifie la charge nette de ce composé. La charge nette
20 correspond à la différence entre le nombre de charges ioniques positives et le nombre de charges ioniques négatives (ou inversement), sachant que dans certains cas, le composé peut ne porter qu'un seul type de charge ionique.

Lorsque les blocs portant des charges ioniques du copolymère (A) sont des blocs anioniques, le composé (B) est choisi parmi les composés cationiques, à pH₀.

25 Selon un premier mode de réalisation particulier de l'invention, le composé cationique est un ion portant au moins deux charges ioniques. De préférence, ledit cation est choisi parmi l'un au moins des éléments des colonnes IIA, IIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VIII de la classification périodique des éléments (parue au Bulletin de la société chimique de France – bulletin n°1 - janvier 1966), et les terres-rares.

30 Parmi les cations susceptibles d'entrer dans la composition selon l'invention, on peut citer par exemple l'aluminium, le calcium, le magnésium, le baryum, le cuivre, le cobalt, le zinc, le titane, le zirconium, le fer, le gallium, le lanthane, seuls ou en mélange.

Selon un deuxième mode de réalisation particulier de l'invention, le composé cationique est choisi parmi les tensioactifs présentant au moins une charge cationique,
35 à pH₀.

A titre d'exemple de tels tensioactifs, on peut citer :

- les mono- ou poly- amines primaires, secondaires ou tertiaires, ou possédant un ou plusieurs groupement ammonium quaternaire, comprenant plus particulièrement 6 à

40 atomes de carbone, aliphatiques linéaires ou ramifiées, aromatiques, ainsi que celles comprenant éventuellement un ou plusieurs groupement(s) alcoylé(s) (éthoxylés et/ou propoxylés).

- 5 A titre d'exemples, on peut citer l'hexylamine, l'octylamine, la dodécylamine, la stéarylamine, l'hexadécylamine, l'oléylamine, la diaminohexane, la diaminoheptane, la diaminododécane, benzotamine, les halogénures d'alkyldialkylammonium ou d'alkyltrialkylammonium ou d'alkylbenzylalkylammonium, comme le chlorure, le bromure de dodécyltriméthyl-ammonium, le chlorure, le bromure d'hexadécyl-triméthylammonium, le chlorure, le bromure de benzalkonium ;
- 10 - les sels de pipéridinium ;
- les imidazoles ;
- les amines hétérocycliques ;
seuls ou en mélange.

15 Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre, seuls ou en combinaison avec les tensioactifs précités, un ou plusieurs tensioactifs amphotères qui à pH₀, se trouvent sous une forme cationique, ou peuvent évoluer vers une telle forme. Il est rappelé qu'un tensioactif amphotère porte une charge anionique et/ou une charge cationique ; son degré d'ionisation variant en fonction du pH du milieu dans lequel il se trouve.

20 A titre d'exemples de tels tensioactifs, on peut citer notamment les bétaïnes, comme notamment la laurylbétaïne (Mirataine BB de la société Rhodia Chimie) ; les sulfo-bétaïnes ; les amidoalkylbétaïnes, comme la cocoamidopropylbétaïne (Mirataine BDJ de la société Rhodia Chimie) ; les alkylampho-acétates ou -diacétates, comme les cocoamphoacétates et cocoamphodiacétates (Miranol C2M, Miranol Ultra C32 de la

25 société Rhodia Chimie), les alkylampho -propionates ou -dipropionates, tels que le Miranol C2M SF de la société Rhodia Chimie, seuls ou en mélange.

Selon un troisième mode de réalisation particulier de l'invention, le composé cationique est choisi parmi les oligomères et/ou polymères comprenant au moins deux charges cationiques, à pH₀. Il est à noter que le terme polymères couvre à la fois les

30 homopolymères et les copolymères, qu'ils soient sous forme de bloc ou non.

De préférence, le composé cationique sous forme oligomère présente un degré de polymérisation d'au moins 2 et de préférence, inférieur ou égal à 10.

Par ailleurs, le composé sous forme polymère présente un degré de polymérisation supérieur à 10, plus particulièrement supérieur ou égal à 100, de

35 préférence supérieur ou égal à 1000, et inférieur ou égal à 10⁹.

Tous les monomères mentionnés à l'occasion de la description du bloc cationique du copolymère bloc (A) peuvent convenir pour le composé sous forme oligomère ou polymère du composé cationique considéré ici.

De plus, il n'est pas exclu de mettre en œuvre des oligomères ou polymères, cationiques possédant en outre un ou plusieurs motifs non ioniques, dès l'instant que le polymère en question possède au moins deux charges cationiques à pH0. Il est à noter que la répartition des monomères dans l'oligomère ou polymère peut être de toute nature (alternée, statistique, bloc). On pourra se reporter à la liste de monomères non ioniques donnée auparavant.

Par ailleurs, il est possible de mettre en œuvre un oligomère ou un polymère ampholyte, c'est-à-dire possédant un nombre et un type de charges ioniques tels que la charge ionique de l'oligomère ou du polymère soit d'au moins deux charges ioniques positives, à pH0.

Enfin, le composé (B) sous forme polymère peut être un latex, c'est-à-dire d'une dispersion de polymère dans une phase aqueuse, de préférence l'eau.

Selon une dernière possibilité, le composé cationique peut se trouver sous la forme de particules minérales choisies par exemple parmi des particules de dioxyde de titane ou de dioxyde de silicium, traité par des cations métalliques, comme notamment l'aluminium ou le zinc.

De préférence, ces particules présentent une taille moyenne inférieure ou égale à 10 μm , et de préférence comprise entre 20 nm et 1 μm .

Lorsque les blocs portant des charges ioniques, du copolymère bloc (A) sont des blocs cationiques, le composé est choisi parmi les composés anioniques.

Selon un premier mode de réalisation particulier de l'invention, le composé anionique est un ion portant au moins deux charges ioniques. De préférence, ledit anion est choisi parmi le sulfate, le carbonate, le phosphate.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre un ion organique portant au moins deux charges négatives. Par exemple, on peut citer les sels d'acides dicarboxyliques saturés ayant au plus 6 atomes de carbone, l'EDTA.

Selon un deuxième mode de réalisation particulier de l'invention, le composé anionique est choisi parmi les tensioactifs présentant au moins une charge anionique à pH0.

Plus particulièrement, les tensioactifs anioniques convenables peuvent être choisis parmi les tensioactifs suivants, seuls ou en mélange :

- les alkylesters sulfonates, par exemple de formule $\text{R-CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{-CH}_2\text{COOR}'$, où R représente un radical hydrocarboné en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$, de préférence en $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$, éventuellement porteur d'une ou plusieurs insaturations, R' un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_3$ et M est un atome d'hydrogène, un cation alcalin (sodium, potassium, lithium) ou ammonium non substitué ou substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthyl pipéridinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On

- peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en $C_{14}-C_{16}$;
- les alkylesters sulfates, par exemple de formule $R-CH(OSO_3M)-CH_2COOR'$, où R représente un radical hydrocarboné en C_8-C_{20} , de préférence en $C_{10}-C_{16}$, éventuellement porteur d'une ou plusieurs insaturations, R' un radical alkyle en C_1-C_6 , de préférence en C_1-C_3 et M a la signification ci-dessus ;
 - les alkylbenzènesulfonates, plus particulièrement en C_9-C_{20} , les alkylsulfonates primaires ou secondaires, notamment en C_8-C_{22} , les alkylglycérol sulfonates ;
 - les alkylsulfates par exemple de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $C_{10}-C_{24}$, de préférence en $C_{12}-C_{20}$; M a la signification ci-dessus ;
 - les alkyléthersulfates par exemple de formule $RO(AO)_nSO_3M$ où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $C_{10}-C_{24}$, de préférence en $C_{12}-C_{20}$; OA représentant un groupement éthoxylé et/ou propoxylé ; M a la signification ci-dessus, n variant généralement de 1 à 4, comme par exemple le lauryléthersulfate avec $n = 2$;
 - les alkylamides sulfates, par exemple de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C_2-C_{22} , de préférence en C_6-C_{20} , R' un radical alkyle en C_2-C_3 , M a la signification ci-dessus, ainsi que leurs dérivés polyalcoylés (éthoxylés et/ou propoxylés) ;
 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés, par exemple comme ceux en C_8-C_{24} , de préférence en $C_{14}-C_{20}$ et d'un cation ayant la même définition que M, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyéthoxy carboxylates ; et
 - les alkyl- ou dialkyl- sulfosuccinates, par exemple comme ceux en C_6-C_{24} ; le cation étant de même définition que M ; notamment les dioctylsulfosuccinate de sodium ;
 - les mono et di esters phosphates, par exemple de formule suivante : $(RO)_x-P(=O)(OM)_x$ ou R représente un radical alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle, éventuellement polyalcoylés, x et x' étant égaux à 1 ou 2, à la condition que la somme de x et x' soit égale à 3, M a la signification ci-dessus ; notamment dérivés des alcools gras polyalcoylés, des di- et tri- (phényl-1 éthyl) phénols polyalcoylés ; des alkylphénols polyalcoylés ; seuls ou en mélanges.

Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre, seuls ou combinés aux tensioactifs précités, des tensioactifs amphotères qui, à pH0, se trouvent sous une forme anionique, ou peuvent évoluer vers une telle forme. Certains tensioactifs amphotères mentionnés auparavant peuvent convenir à ce mode de réalisation, comme notamment les bétaïnes, les amidoalkylbétaïnes ; les

alkylamphoacétates et alkylamphodiacétates ; les alkylamphopropionates ou alkyl amphodipropionates, seuls ou en mélange.

Selon un troisième mode de réalisation particulier de l'invention, le composé anionique est choisi parmi les oligomères ou polymères comprenant au moins deux charges anioniques à pH0. Il est à noter que le terme polymères couvre à la fois les homopolymères et les copolymères, qu'ils soient sous forme de bloc ou non.

De préférence, le composé anionique sous forme oligomère, présente un degré de polymérisation d'au moins 2 et de préférence, inférieur ou égale à 10.

Par ailleurs, le composé anionique sous forme polymère présente un degré de polymérisation supérieur à 10, plus particulièrement supérieur ou égal à 100, de préférence supérieur ou égal à 1000, et inférieur ou égal à 10^9 .

Tous les monomères mentionnés à l'occasion de la description des blocs anioniques du copolymère bloc (A) peuvent convenir pour le composé sous forme oligomère ou polymère du composé anionique considéré ici.

De plus, il n'est pas exclu de mettre en œuvre des oligomères ou polymères, anioniques possédant en outre un ou plusieurs motifs non ioniques, dès l'instant que le polymère en question possède au moins deux charges nettes anioniques à pH0. Il est à noter que la répartition des monomères dans l'oligomère ou polymère peut être de toute nature (alternée, statistique, bloc). On pourra se reporter à la liste de monomères non ioniques donnée auparavant.

Par ailleurs, il est possible de mettre en œuvre un oligomère ou un polymère ampholyte, c'est-à-dire possédant un nombre et un type de charges tels que la charge de l'oligomère ou du polymère soit d'au moins deux charges négatives, à pH0.

Enfin, le composé sous forme polymère peut être un latex, c'est-à-dire d'une dispersion de polymère dans une phase aqueuse, de préférence de l'eau.

Selon un dernier mode de réalisation de l'invention, le composé (B) peut être choisi parmi les particules minérales.

A titre d'exemple de telles particules, on peut citer notamment les particules de dioxyde de titane, de dioxyde de silicium, de dioxyde de cérium.

De préférence, ces particules présentent une taille moyenne inférieure ou égale à 10 μm , et de préférence comprise entre 20 nm et 1 μm .

Il est à noter que selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le rapport molaire de la totalité des charges cationiques à la totalité des charges anioniques, dans la composition, à pH0 est compris entre 0,001 et 1000, de préférence entre 0,01 et 100, plus particulièrement entre 0,1 et 10.

Par conséquent, la quantité en composé (B) sera calculée de manière à satisfaire le critère mentionné ci-dessus.

Comme indiqué auparavant, la composition selon l'invention est une composition aqueuse. De préférence, les éléments constitutifs de la composition sont mis en présence d'eau. Cependant, bien que cela ne soit pas préféré, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant un mélange eau/solvant ; ledit solvant étant
5 choisi parmi les composés miscibles dans l'eau et solubilisant le copolymère bloc (A) et le composé (B). Comme solvant convenable, on peut citer les alcools comme le méthanol, l'éthanol.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition comprend au moins un copolymère (A) comprenant, à pH0, au moins deux blocs anioniques et au
10 moins un bloc ne portant pas de charge ionique, avec au moins un composé cationique comprenant, selon sa nature, une ou plusieurs charges ioniques.

La composition selon l'invention peut être obtenue par tout moyen classique. De manière avantageuse, les divers éléments constitutifs sont mis en contact, en présence d'une phase aqueuse, de préférence d'eau.

15 De préférence, on mélange les divers éléments constitutifs alors qu'ils ont été préalablement solubilisés dans l'eau ou éventuellement dans un mélange eau/solvant.

La mise en contact a lieu avantageusement à une température comprise entre 15 et 35°C.

L'invention concerne de même l'utilisation de la composition qui vient d'être
20 décrite, dans les domaines de l'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz, de la détergence, de la cosmétique, le traitement du métal (transformation, déformation).

Enfin, un dernier objet de l'invention est constitué par des formulations comprenant ladite composition ; les formulations étant destinées aux domaines de
l'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz, de la détergence, de la cosmétique.

25

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

30 **EXEMPLE 1 :**

Cet exemple a pour objet l'obtention de gels à partir de polymères blocs de structure étoile.

1/ Synthèse du polymère bloc étoile

35

a) Synthèse du bras précurseur : PAA_{5k}-PAM_{60k}-

Elle se déroule selon un procédé en discontinu, à 70°C, dans un réacteur à double enveloppe.

- Première étape : synthèse du PAA_{5k}-X

- 5 L'acide acrylique, l'eau, le S-éthylpropionyl O-éthyl xanthate et l'isopropanol sont introduits en pied de cuve, avec l'acide 4,4-azo-bis-4-cyanovalérique ou ACP (50% par rapport aux fonctions xanthates). Le mélange est ainsi chauffé pendant 6 heures à 70°C.

| Masse des réactifs introduits pour 100g de produit final | | | | |
|--|--------|----------|-------------|----------|
| Acide acrylique | Eau | Xanthate | Isopropanol | ACP |
| 7,7 g | 16,7 g | 0,32 g | 2,5 g | 0,2158 g |

- Seconde étape : synthèse du PAA_{5k}-PAM_{60k}-X

- 10 L'acrylamide, dissous dans l'eau et l'ACP (50% par rapport aux fonctions xanthates) sont rajoutés au mélange précédent qui est à nouveau chauffé pendant 6 heures à 70°C.

| Masse des réactifs introduits | | |
|-------------------------------|---------|----------|
| Acrylamide | Eau | ACP |
| 92,3 g | 215,8 g | 0,2158 g |

- 15 L'extrait sec de la solution finale est de 34%.

Le copolymère est solubilisé dans un mélange Eau /IPA, il est utilisé sous cette forme lors des étapes suivantes.

b) Synthèse du polymère en étoile : PAA_{5k}-PAM_{60k}-MBA-X

- 20 Dans un ballon muni d'un réfrigérant, le bras précurseur synthétisé précédemment, le MBA (méthylène bisacrylamide), l'eau, l'isopropanol, l'ACP et l'acétone sont rajoutés au mélange initial.

L'ensemble est chauffé à 80°C pendant 4 heures.

22

| Masse des réactifs introduits | | | |
|--|---------|--------|----------|
| PAA _{5k} -PAM _{60k} -X | Eau | MBA(*) | ACP (**) |
| 28,60 g | 50,54 g | 5,93 g | 0,32 g |

(*) MBA en solution à 4% dans un mélange eau/Acétone (9/1)

(**) ACP en solution à 5% dans l'acétone

L'extrait sec de la solution obtenue est de 10%.

5

2/ Formation d'un gel à partir d'un polymère bloc de structure étoile

La solution de polymère bloc de structure en étoile obtenue précédemment est neutralisée par de la soude (1 équivalent par groupement acide), puis diluée avec de l'eau pour obtenir un extrait sec final en poids de 6%.

10

| Masse des réactifs introduits | | |
|-------------------------------|------------------------------|---------|
| Polymère (*) | NaOH (1mol.l ⁻¹) | Eau |
| 10,013 g | 1,102 g | 8,903 g |

(*) Solution à 12% du polymère bloc en étoile

Cette solution à 6% est ensuite mélangée avec une solution aqueuse de polymère cationique : Glokill PQ (produit RHODIA) de telle sorte que le rapport molaire de la totalité des charges cationiques sur la totalité des charges anioniques, $Z=[-]/[+]$ égale 1.

15

L'ensemble est enfin dilué avec de l'eau de façon à obtenir une solution finale à 3% de polymère en étoile.

20

| Masse des réactifs introduits | | |
|-------------------------------|--------------|-------|
| Polymère (*) | Glokill (**) | Eau |
| 3 g | 0,277 g | 2,7 g |

(*) Solution à 3% du polymère en étoile neutralisée par la soude

(**) Solution aqueuse de Glokill à 54,6g/l.

L'ensemble est agité avec un barreau aimanté. Le gel se forme immédiatement.

25

3/ Analyse rhéologique du gel électrostatique

Le gel ainsi obtenu est analysé avec l'appareil Carrimed CSL 100.

La viscosité du gel est 3 fois supérieure à la viscosité des composés seuls dans les mêmes conditions de température (25°C) , de pH et de concentration (ci-dessus).

5 La contrainte en déformation est imposée à 10%, les modules élastiques G' et de perte G'' sont mesurés lors du balayage en fréquence de 0,3 à 30 Hz. Les données sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

| Fréquence (Hz) | G' (Pa) | G'' (Pa) |
|----------------|-----------|------------|
| 0,3001 | 141,8 | 19,8 |
| 0,3824 | 144,3 | 19,38 |
| 0,4875 | 147,1 | 19,42 |
| 0,6203 | 149,9 | 19,64 |
| 0,7906 | 152,8 | 19,95 |
| 1,007 | 155,7 | 20,36 |
| 1,282 | 158,7 | 20,79 |
| 1,641 | 161,9 | 21,27 |
| 2,09 | 165,1 | 21,73 |
| 2,654 | 168,2 | 22,26 |
| 3,391 | 171,7 | 22,75 |
| 4,329 | 175,1 | 23,34 |
| 5,499 | 178,5 | 23,87 |
| 7,016 | 182,2 | 24,37 |
| 8,91 | 185,8 | 24,82 |
| 11,41 | 191,4 | 25,12 |
| 14,53 | 195,6 | 25,61 |
| 18,5 | 200,1 | 25,26 |
| 23,48 | 204,8 | 23,59 |
| 30,14 | 209,8 | 15,96 |

REVENDICATIONS

1. Composition aqueuse associant au moins un copolymère bloc (A) comprenant, à un pH de la composition donné, pH_0 , compris entre 1 et 14, au moins deux blocs portant au moins deux charges ioniques de même nature et au moins un bloc ne portant pas de charge ionique, avec au moins un composé (B) portant une ou plusieurs charges ioniques de charge opposée à celle desdits blocs dans les mêmes conditions de pH ; le composé (B) étant choisi parmi les ions portant au moins deux charges ioniques, les tensioactifs portant au moins une charge ionique, les oligomères et/ou polymères portant au moins deux charges ioniques et/ou les particules minérales portant au moins deux charges ioniques ; la teneur en copolymère bloc (A) étant telle que la viscosité de la composition est supérieure à trois fois, de préférence supérieure ou égale à dix fois, celle d'une solution aqueuse de copolymère bloc (A) et à celle d'une solution aqueuse du composé (B), à pH_0 et dans les mêmes conditions de température et de concentration.
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un gel.
3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère bloc (A) est choisi parmi les copolymères linéaires, des copolymères de structure peigne, de structure étoile, les copolymères dendritiques ou hyperbranchés.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les blocs portant au moins deux charges ioniques du copolymère bloc (A) sont des blocs anioniques à pH_0 .
5. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les blocs anioniques du copolymère bloc (A) sont obtenus à partir d'au moins un monomère portant au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, les sels correspondants, ou les précurseurs correspondants.
6. Composition selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce que les blocs anioniques du copolymère bloc (A) sont obtenus à partir d'au moins un monomère choisi parmi :

- les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides, les monoesters d'acides polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;
 - les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;
- 5 - les aminoacides comprenant , comprenant au moins une insaturation éthylénique, les N-carboxy anhydride d'aminoacides ;
seuls ou en mélanges, leurs dérivés sulfoniques ou phosphoniques, les macromonomères dérivant de tels monomères, les sels ou les précurseurs de ces monomères.
- 10
7. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les blocs portant au moins deux charges ioniques du copolymère bloc (A) sont des blocs cationiques à pH0.
- 15
8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les blocs cationiques du copolymère bloc (A) sont obtenus à partir d'au moins un monomère choisi parmi :
- les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ;
 - les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou
- 20 quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ;
- les sels d'ammonium de diallyldialkyl ;
- seuls ou en mélanges, leurs sels, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ; lesdits monomères pouvant présenter un contre-ion choisi parmi les
- 25 halogènes, comme le chlore, les sulfates, les hydrosulfates, les alkylsulfates, les phosphates, les citrates, les formates, les acétates.
9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le
- ou les blocs du copolymère bloc (A) ne portant pas de charge ionique sont obtenus à
- 30 partir d'au moins un monomère non ionique choisi parmi :
- l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène,
 - les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
 - les amides des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques
- 35 ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
- les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, la N-vinylpyrrolidone, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène, les amides de vinylamine,

- les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, comprenant au moins une double liaison carbone-carbone, seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.
- 5 10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les blocs du copolymère bloc (A) ne portant pas de charge ionique, sont hydrosolubles.
- 10 11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que chacun des blocs ne portant pas de charge ionique du copolymère bloc (A) présente une masse molaire en poids au moins trois fois supérieure à celle de l'un au moins des blocs portant au moins deux charges ioniques dudit copolymère bloc (A).
- 15 12. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion de motifs hydrophiles dans au moins l'un des blocs du copolymère bloc (A) ne portant pas de charge ionique, est d'au moins 70 % en moles, de préférence au moins 90 % en moles, par rapport au nombre total de moles de motifs dudit bloc ne portant pas de charge ionique.
- 20 13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en copolymère bloc (A) est comprise entre 0,001 à 30% en poids de la composition, de préférence comprise entre 0,01 et 5% en poids de la composition.
- 25 14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère bloc (A) est associé à au moins un copolymère dibloc, qui, à pH₀, comprend un bloc portant au moins une charge ionique de même nature que celle des blocs portant au moins deux charges ioniques du copolymère (A) et un bloc ne portant pas de charge ionique.
- 30 15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de copolymère dibloc, exprimée en pourcentage en poids, rapportée à la somme du copolymère bloc (A) précité et du copolymère dibloc, représente 50 à 99,9 %, de préférence entre 80 et 99% en poids, lorsque le copolymère bloc (A) est linéaire ; ou représente de 0 exclu à 99 %, avantageusement de 0 exclu à 60 %, lorsque
- 35 le copolymère bloc (A) est de structure peigne, ramifiée, étoile ou dendrimère.

16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé (B) est choisi parmi les composés cationiques, à pH₀, lorsque les blocs portant au moins deux charges ioniques du copolymère bloc (A) sont anioniques.
- 5 17. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé cationique est un ion portant au moins deux charges, choisi parmi l'un au moins des éléments des colonnes IIA, IIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VIII de la classification périodique des éléments.
- 10 18. Composition selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisée en ce que, le composé cationique est choisi parmi :
- les tensioactifs présentant au moins une charge cationique, à pH₀, suivants :
 - les mono- ou poly- amines primaires, secondaires ou tertiaires, ou possédant un ou plusieurs groupement ammonium quaternaire, aliphatiques linéaires ou ramifiées, aromatiques, ainsi que celles comprenant éventuellement un ou plusieurs groupement(s) alcoxylé(s) ;
 - les sels de pipéridinium ;
 - les imidazoles ;
 - les amines hétérocycliques ;
- 15
- 20 seuls ou en mélange ;
- et/ou parmi les tensioactifs amphotères choisis parmi les bétaïnes ; les sulfo-bétaïnes ; les alkylampho-acétates ou -diacétates ; les alkylampho -propionates ou -dipropionates, seuls ou en mélanges.
- 25 19. Composition selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisée en ce que le composé (B) est choisi parmi des particules minérales cationiques comme les particules de dioxyde de titane ou de dioxyde de silicium traité par des cations métalliques.
- 30 20. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 et 7 à 15, caractérisée en ce que le composé (B) est choisi parmi les composés anioniques, à pH₀, lorsque les blocs portant au moins deux charges ioniques du copolymère bloc (A) sont cationiques.
- 35 21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé anionique est un ion portant au moins deux charges anioniques, choisi parmi le sulfate, le carbonate, le phosphate, ou leurs mélanges ; ou un ion organique choisi parmi les sels d'acides dicarboxyliques saturés ayant au plus 6 atomes de carbone.

22. Composition selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisée en ce que le composé anionique est choisi parmi :

- les tensioactifs suivants, seuls ou en mélanges, présentant au moins une charge anionique, à pH₀ :

- 5 - les alkylesters sulfonates, les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfonates primaires ou secondaires, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés,
- les alkylsulfates, les sulfates d'alkylglycosides, les alkylamides sulfatés,
- les alkylphosphates,
- 10 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les iséthionates, les alkylsuccinamates, les N-acyl sarcosinates,
- les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates,
- les polyéthoxycarboxylates,
- seuls ou en mélanges ;
- 15 - et/ou parmi les tensioactifs amphotères choisis parmi les bétaïnes ; les alkylampho-acétates ou -diacétates ; les alkylampho -propionates ou -dipropionates, seuls ou en mélanges.

23. Composition selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisée en ce que le composé (B) est choisi parmi des particules minérales comme les particules de dioxyde de titane, de dioxyde de silicium, de dioxyde de cérium.

24. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport molaire de la totalité des charges cationiques sur la totalité des charges anioniques, dans la composition, à pH₀, est compris entre 0,001 et 1000, de préférence entre 0,01 et 100, plus particulièrement entre 0,1 et 10.

25. Utilisation de la composition selon l'une des revendications précédentes dans les domaines de l'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz, de la détergence, de la cosmétique.

26. Formulations comprenant la composition selon l'une des revendications 1 à 24, destinées aux domaines de l'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz, de la détergence, de la cosmétique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | MAURITZ K A ET AL: "Poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene) block copolymer ionomers (BCPI), and BCPI/silicate nanocomposites. 1. Organic counterion: BCPI sol-gel reaction template" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 43, no. 16, July 2002 (2002-07), pages 4315-4323, XP004359645 ISSN: 0032-3861 the whole document | 1-6,9, 16,18 |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

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

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 November 2002

Date of mailing of the international search report

15/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/02481

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08L53/00 | | |
|---|--|--|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08L | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | MAURITZ K A ET AL: "Poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene) block copolymer ionomers (BCPI), and BCPI/silicate nanocomposites. 1. Organic counterion: BCPI sol-gel reaction template" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 43, no. 16, juillet 2002 (2002-07), pages 4315-4323, XP004359645 ISSN: 0032-3861 le document en entier | 1-6,9, 16,18 |
| <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents | | |
| <input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | |
| ° Catégories spéciales de documents cités: | | |
| *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 6 novembre 2002 | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 15/11/2002 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé Rouault, Y |