

(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
20 avril 2006 (20.04.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/040426 A2

(51) Classification internationale des brevets : **Non classée**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/002324

(22) Date de dépôt international :
20 septembre 2005 (20.09.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0410576 7 octobre 2004 (07.10.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LEP-
IZZERA, Stéphane** [FR/FR]; 22, rue des Genêts,
F-57500 Saint Avoird (FR). **PITH, Tha** [FR/FR]; 16, rue
du Château d'eau, F-67370 Truchtersheim (FR).

(74) Mandataire : **BONNEL, Claudine**; Arkema, Départe-
ment Propriété Industrielle, Cours Michelet-La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii))
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

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

(54) Title: WATER-IN-OIL EMULSIONS WITH HIGH INTERNAL PHASE AND USE THEREOF FOR MAKING
ABSORBENT COMPOSITE FOAMS WITH POROUS STRUCTURE INCLUDING A SUPERABSORBENT ACRYLIC
POLYMER

(54) Titre : EMULSIONS EAU-DANS-HUILE A PHASE INTERNE ELEVEE ET LEUR APPLICATION A LA FABRICATION
DE MOUSSES COMPOSITES ABSORBANTES A STRUCTURE POREUSE INCLUANT UN POLYMERE ACRYLIQUE SU-
PERABSORBANT

(57) Abstract: The invention concerns a water-in-oil emulsion with high internal phase (HIPE) whereof the continuous external oil
phase comprises at least one ethylenically saturated monomer and at least one emulsifier soluble in the oil phase. The invention is
characterized in that the aqueous phase contains, in solution, at least partly neutralized acrylic acid, and does not contain any mineral
salt, said emulsifier(s) being selected among macromolecular emulsifiers with or without added molecular emulsifiers, and, in the
case where the acrylic acid is partly neutralized and is present at a concentration lower than 20 wt. % in the aqueous phase, and
among molecular emulsifiers as well.

(57) Abrégé : Cette émulsion eau-dans-huile à phase interne élevée (EIPE") dont la phase huile externe continue comprend au
moins un monomère ayant une insaturation éthylénique et au moins un émulsifiant qui est soluble dans la phase huile, est caractérisée
par le fait que la phase aqueuse contient, en solution, de l'acide acrylique au moins partiellement neutralisé, et ne contient pas de
sel minéral, ledit ou lesdits émulsifiants étant choisis parmi les émulsifiants macromoléculaires additivés ou non d'émulsifiants
moléculaires, et, dans le cas où l'acide acrylique est partiellement neutralisé et est présent à une concentration inférieure à 20% en
poids dans la phase aqueuse, également parmi les émulsifiants moléculaires.

WO 2006/040426 A2

**EMULSIONS EAU-DANS-HUILE A PHASE INTERNE ÉLEVÉE ET LEUR
APPLICATION A LA FABRICATION DE MOUSSES COMPOSITES
ABSORBANTES A STRUCTURE POREUSE INCLUANT UN POLYMÈRE
ACRYLIQUE SUPERABSORBANT**

5

La présente invention porte sur une émulsion eau-dans-huile à phase interne élevée (High Internal Phase Emulsion - HIPE), ainsi que sur un procédé de fabrication en une seule étape à partir de ladite émulsion d'une mousse composite absorbante à structure poreuse incluant un polymère acrylique superabsorbant. L'invention porte également sur la mousse composite absorbante ainsi obtenue ainsi que sur son application comme élément absorbant dans les produits d'hygiène jetables pour absorber et retenir les fluides corporels, en particulier comme tampon absorbant ultramine.

Les émulsions HIPE, également désignées comme émulsions inverses hautement concentrées, sont des dispersions de particules d'eau discontinues ou discrètes ou phase aqueuse « interne » dans une phase huile continue ou « externe ». De telles émulsions peuvent contenir par exemple 70 pour cent en volume ou davantage de phase interne.

La phase huile externe est généralement constituée de monomères à insaturation éthylénique (vinyliques) hydrophobes, tels que le styrène ou un mélange de styrène et d'acrylate de 2-éthylhexyle, d'un agent réticulant et éventuellement d'un amorceur liposoluble. La phase aqueuse interne est généralement formée d'eau et d'un sel minéral nécessaire pour inhiber le processus de mûrissement d'Ostwald qui conduit inmanquablement à la déstabilisation de l'émulsion.

La synthèse de mousses absorbantes à cellules ouvertes par la polymérisation d'une émulsion HIPE est connue. A ce propos, on peut citer par exemple les

35

brevets américains US-A-5 352 711, US-A-5 550 167, US-A-5 741 581, US-A-5 786 395 et US-A-5 977 194 :

Le brevet américain US-A-5 352 711 décrit une matière mousse polymère sensiblement hydrophobe, préparée
5 par polymérisation d'une émulsion HIPE comportant une phase aqueuse formée de chlorure de calcium et de persulfate de potassium dissous dans de l'eau distillée, et une phase huile comprenant du styrène, du divinylbenzène et de l'acrylate de 2-éthylhexyle, auquel est ajouté du
10 monolaurate de sorbitan comme émulsifiant. Ce brevet décrit également un procédé pour rendre cette matière mousse appropriée pour absorber des liquides hydrophiles, ce procédé consistant à incorporer dans la matière mousse un agent tensio-actif sensiblement insoluble dans l'eau
15 choisi dans une famille donnée, et une solution de sel hydrophilisant choisi parmi les sels de calcium et de magnésium hydratés ou hydratables, puis à sécher la matière mousse pour en éliminer le solvant.

Le brevet américain US-A-5 550 167 décrit un
20 procédé pour obtenir des mousses absorbantes ayant des caractéristiques particulières de capacité après désorption à 30 cm, de pression d'absorption capillaire, de pression de désorption capillaire, de résistance à la flexion par compression, et de capacité absorbante libre. Ce procédé
25 comprend les opérations consistant à :

- former une émulsion eau-dans-huile à une température d'environ 50°C ou au-dessus dans des conditions de mélange à faible cisaillement, à partir d'une phase huile comprenant environ 85-98% en poids d'une
30 composition de monomères capable de former un copolymère ayant une Tg d'environ 35°C ou au-dessous, et environ 2-15% en poids d'une composition émulsifiante qui est soluble dans la phase huile et qui est appropriée pour former une émulsion eau-dans-huile stable ; et d'une phase aqueuse comprenant une
35 solution aqueuse contenant environ 0,2-20% en poids

d'un électrolyte soluble dans l'eau et une quantité efficace d'un amorceur de polymérisation ; le rapport volume à poids de la phase aqueuse à la phase huile étant d'environ 12:1 à 125:1 ;

- 5 - à polymériser la composition de monomères dans la phase huile de l'émulsion eau-dans-huile afin de former une matière mousse polymère ; et
- hydrophiliser la mousse.

Le brevet américain US-A-5 741 581 décrit également des matières mousses absorbantes préparées par polymérisation d'émulsions eau-dans-huile dont la phase aqueuse comprend environ 0,2-20% en poids d'un électrolyte soluble dans l'eau. Elles sont caractérisées par leur surface spécifique, l'incorporation dans celles-ci d'un sel
15 hygroscopique, hydraté, toxicologiquement acceptable, une pression d'expansion dans leur état affaissé, une capacité absorbante libre, un rapport d'épaisseur expansée à affaissée, une résistance au fléchissement par compression. D'autres caractéristiques de ces mousses sont la surface
20 spécifique d'aspiration capillaire, la teneur en eau résiduelle, la présence de 1-10% en poids de chlorure de calcium et de 0,5-10% en poids d'un agent tensio-actif hydrophilisant incorporé dans celle-ci pour rendre la surface de la structure de la mousse hydrophile.

25 Le brevet américain US-A-5 786 395 décrit également une matière mousse polymère capable d'absorber et de distribuer des fluides aqueux, ladite matière mousse polymère comprenant une structure de mousse polymère non ionique flexible, hydrophile, de cellules ouvertes
30 interconnectées, qui présente des caractéristiques particulières d'aptitude à absorber par effet de mèche de l'urine synthétique, de pression d'absorption capillaire, de pression de désorption capillaire, de résistance à la flexion par compression, de capacité absorbante libre, et
35 de récupération à partir d'une compression humide. Cette mousse est préparée par polymérisation d'une émulsion eau-

dans-huile, dont la phase aqueuse comprend environ 0,2-20% en poids d'un électrolyte soluble dans l'eau.

Le brevet américain US-A-5 977 194 décrit une émulsion eau-dans-huile à phase interne élevée, ayant une
5 phase aqueuse interne de plus de 70% en volume et une phase huile externe comprenant un monomère vinylique polymérisable et un agent tensio-actif de stabilisation de l'émulsion à phase interne élevée dont au moins 50% en poids est lié chimiquement aux monomères qui sont
10 polymérisés. La phase aqueuse interne peut comprendre un électrolyte soluble dans l'eau pour aider l'agent tensio-actif à former une émulsion stable, à contrôler la porosité de la mousse et/ou à augmenter le caractère hydrophile de la matière mousse polymère résultante s'il est laissé comme
15 composant résiduel de la matière mousse.

Un inconvénient majeur des procédés décrits réside dans la nécessité de réaliser un post-traitement d'hydrophilisation de la mousse au moyen de sels hygroscopiques ou de tensio-actifs (voir, par exemple, les
20 brevets US-A-5 550 167, US-A-5 352 711). Dans le brevet US-A-5 977 194, l'hydrophilisation est réalisée par la copolymérisation d'un tensio-actif polymérisable.

La Société déposante a recherché à améliorer le procédé de fabrication des mousses absorbantes du type
25 décrit ci-dessus sans la nécessité d'assurer l'hydrophilisation par un post-traitement.

Elle a alors découvert de façon surprenante qu'il était possible d'introduire un acide acrylique au moins partiellement neutralisé dans la phase aqueuse sans
30 utiliser de sel minéral, en respectant des conditions sur la nature des émulsifiants et la concentration de l'acide acrylique/acrylate dans la phase aqueuse, la seule étape de polymérisation permettant alors de parvenir au produit recherché.

35 La Société déposante a également cherché à proposer de nouveaux produits d'hygiène jetables pour

absorber les fluides corporels, permettant notamment de remplacer par des mousses - ayant en tant que telles les propriétés absorbantes recherchées - les tampons absorbants actuellement sur le marché à base de fibre « fluff » et de
5 poudre de polymère superabsorbant.

En effet, les principaux inconvénients des tampons absorbants actuels sont leur volume - le « fluff » chargé de distribuer les liquides est volumineux - et leur fabrication - le mélange de la poudre de polymère
10 superabsorbant et des fibres « fluff » est l'étape la plus sensible d'une machine de fabrication des produits jetables.

La Société déposante a découvert qu'en se passant du sel minéral dans la phase aqueuse et en utilisant
15 l'acide acrylique au moins partiellement neutralisé dans les conditions précitées, on pouvait réussir à polymériser l'émulsion HIPE - c'est-à-dire dans le cas de l'invention, à la fois l'acide acrylique et la matrice hydrophobe de la mousse - pour obtenir directement en une seule étape un
20 produit mousse notamment directement applicable comme tampon absorbant.

Ces moyens de l'invention n'étaient pas évidents car il est connu que la présence de l'acide acrylique en partie non dissocié, soluble dans la phase organique, rend
25 très difficile l'obtention d'une émulsion HIPE eau-dans-huile stable à l'aide des tensio-actifs classiques (voir B. Kriwet, E. Walter, T. Kissel, Journal of Controlled Release 56 (1998) 149-158 qui décrivent la préparation de nano- et microparticules d'acide polyacrylique par polymérisation en
30 émulsion inverse).

Egalement, dans Journal of Applied Polymer Science, Vol 42 2429-2434 (1991), E. Ruckenstein et H. H. Chen décrivent la copolymérisation de l'acide acrylique et du divinylbenzène, en émulsion concentrée, l'émulsion
35 n'étant pas stable pour un pH inférieur à 7. Cet article montre que, pour obtenir une émulsion HIPE (DVB-acide

acrylique) stable avec un tensio-actif moléculaire (tel que le monooléate de sorbitan) et sans sel minéral supplémentaire, il faut que l'acide acrylique soit complètement neutralisé, avec, par ailleurs, une
5 concentration en acrylate dans la phase aqueuse de 35% (8 g d'acide acrylique neutralisé à 100% = 10,4 g d'acrylate de sodium).

Pour des raisons applicatives, il est intéressant de pouvoir travailler également avec de l'acide acrylique
10 partiellement neutralisé au lieu de totalement neutralisé. Egalement, il est intéressant de pouvoir travailler sans contrainte de concentration en acide acrylique/acrylate.

La Société déposante a montré que, lorsque l'acide acrylique n'est pas totalement neutralisé (Exemple
15 comparatif 3 de la présente demande), et que l'on utilise ou pas de sel minéral (voir également Exemple comparatif 4), avec un émulsifiant de type monooléate de sorbitan, l'émulsion n'est pas stable pour une concentration en acide acrylique/acrylate supérieure à 20% en poids. Pour pouvoir
20 utiliser un émulsifiant de ce type (appelé dans ce qui suit moléculaire) et de l'acide acrylique partiellement neutralisé, la Société déposante a découvert de façon surprenante que la concentration en acide acrylique/acrylate doit être inférieure à 20% en poids.

25 La Société déposante a également découvert, de façon surprenante, que l'on peut s'affranchir de cette condition de concentration en utilisant un émulsifiant non plus moléculaire mais macromoléculaire, et ce, que l'acide acrylique soit ou non partiellement neutralisé.

30 La présente invention apporte donc une solution au problème posé de pouvoir travailler à n'importe quelle concentration en acide acrylique/acrylate sans être limité à l'utilisation de l'acide acrylique totalement neutralisé par le simple choix du type de l'émulsifiant.

35 Même si Ruckenstein a montré une émulsion stable avec l'acide acrylique totalement neutralisé avec un

émulsifiant moléculaire à une concentration en acrylate de 35% en poids, il n'était pas évident que cette émulsion soit stable au-dessous ou au-dessus de 35% en poids compte tenu du fait que, dans le cas de l'acide acrylique
5 partiellement neutralisé, il est nécessaire que la concentration en acide acrylique/acrylate soit inférieure à une valeur particulière.

Les émulsions HIPE étaient donc en pratique systématiquement préparées en présence d'un sel minéral.
10 La présence de ces sels complique les procédés connus d'obtention de mousses absorbantes à cellules ouvertes car un lavage ultérieur supplémentaire est nécessaire pour atteindre des capacités d'absorption raisonnables. On voit donc bien l'intérêt de disposer d'un procédé de
15 polymérisation en une seule étape.

Quant aux inconvénients des tampons absorbants actuels, ils sont éliminés avec le procédé de l'invention, car la distribution du liquide se fait par la structure poreuse des mousses ; le volume des mousses se développe
20 avec le liquide absorbé, étant initialement très faible, et le fabricant de produits jetables n'a plus à utiliser de « fluff » et peut supprimer l'étape de fabrication du tampon absorbant.

La présente invention a donc d'abord pour objet
25 une émulsion eau-dans-huile à phase interne élevée (HIPE) dont la phase huile externe continue comprend au moins un monomère ayant une insaturation éthylénique, et au moins un émulsifiant qui est soluble dans la phase huile, caractérisée par le fait que la phase aqueuse contient, en
30 solution, de l'acide acrylique au moins partiellement neutralisé, et ne contient pas de sel minéral, ledit ou lesdits émulsifiants étant choisis parmi les émulsifiants macromoléculaires additivés ou non d'émulsifiants moléculaires, et, dans le cas où l'acide acrylique est
35 partiellement neutralisé et est présent à une concentration

inférieure à 20% en poids dans la phase aqueuse, également parmi les émulsifiants moléculaires.

Phase aqueuse

5

L'acide acrylique est neutralisé au plus à 100%, en particulier entre 10% et 90%, par exemple par NaOH, Na₂CO₃, KOH, etc.

10 Ainsi, dans le cas où l'acide acrylique est partiellement neutralisé, il sera neutralisé de préférence à 10%-90%.

La phase aqueuse peut contenir jusqu'à 50, en particulier de 0,1 à 45 parties en poids d'acide acrylique au moins partiellement neutralisé pour 100 parties en poids
15 d'eau + acide acrylique au moins partiellement neutralisé.

La phase aqueuse peut contenir jusqu'à 1, en particulier de 0,05 à 0,5, partie en poids pour 100 parties en poids d'eau + acide acrylique au moins partiellement neutralisé d'au moins un amorceur hydrosoluble, choisi
20 notamment parmi le persulfate de potassium, le persulfate de sodium, et les systèmes redox tels que le persulfate d'ammonium avec le métabisulfite de sodium.

La phase aqueuse peut contenir de 0,001 à 0,5 partie en poids pour 100 parties en poids d'eau + acide
25 acrylique au moins partiellement neutralisé d'au moins un agent réticulant choisi parmi les (méth)acrylates polyfonctionnels et les (méth)acrylamides polyfonctionnels, tels que le méthylènebisacrylamide.

30

Phase huile (ou phase organique)

Le ou les monomères à insaturation éthylénique de la phase huile sont, d'une manière générale, choisis parmi les monomères vitreux et les monomères caoutchouteux.

35

Les monomères vitreux sont notamment choisis parmi les monomères très hydrophobes qui sont aptes à

produire des homopolymères ayant une température de transition vitreuse supérieure à environ 40°C, comme les méthacrylates, tels que le méthacrylate d'isobornyle, et les monomères aromatiques monovinylidéniques, tels que le
5 styrène, l'o-méthylstyrène, le chlorométhylstyrène, le vinyléthylbenzène et le vinyltoluène.

Le ou les monomères caoutchouteux sont notamment choisis parmi les monomères très hydrophobes qui sont aptes à produire des homopolymères ayant une température de
10 transition vitreuse d'environ 40°C ou au-dessous, comme les (méth)acrylates, tels que l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'hexyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate d'isodécyle et leurs mélanges, les hydrocarbures aliphatiques et
15 alicycliques vinyliques, tels que le butadiène et l'isoprène et les combinaisons de ces monomères.

La phase huile peut contenir au moins un monomère de réticulation insaturé multifonctionnel, tel que le divinylbenzène, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le
20 diméthacrylate de 3-butylène glycol, le triacrylate de triméthylol propane et le méthacrylate d'allyle, à raison notamment de 0,1 à 30 parties en poids, en particulier de 1 à 25 parties en poids, pour 100 parties en poids de la phase huile.

25 Les émulsifiants peuvent être des agents tensio-actifs non-ioniques, cationiques, anioniques ou amphotères.

Parmi ces émulsifiants, on distingue selon l'invention, les émulsifiants moléculaires et les émulsifiants macromoléculaires. Au sens de l'invention, on
30 entend par émulsifiant macromoléculaire, une macromolécule comportant une répétition d'au moins trois fois un même motif ou une même unité et possédant des propriétés tensio-actives, c'est-à-dire permettant de diminuer la tension interfaciale.

35 Comme exemples d'émulsifiants, on peut citer :

- les polymères à blocs oxyde d'éthylène-oxyde de propylène, les polymères à blocs oxyde de butylène-oxyde de propylène, les copolymères à blocs poly(acide 12-hydroxystéarique)-(polyéthylèneglycol)-(polyacide 12-hydroxystéarique) ;
5
- les esters d'acides gras et de sorbitan, tels que le monolaurate de sorbitan, le monomyristylate de sorbitan, le monopalmitate de sorbitan, le monostéarate de sorbitan, le tristéarate de sorbitan
10 le monooléate de sorbitan, le trioléate de sorbitan, le sesquioléate de sorbitan et le distéarate de sorbitan ;
- le monooléate de diglycérol ;
- les produits d'addition nonyl phénol poly(oxyde d'éthylène) ;
15
- les esters d'acides gras et de glycérol, tels que le monostéarate de glycérol, le monooléate de glycérol, le monooléate de diglycérol, et le monostéarate de glycérol autoémulsifiant ;
- 20 - les alkyléthers polyoxyéthylénés, tels que le lauryl éther polyoxyéthyléné, le cétyl éther polyoxyéthyléné, le stéaryl éther polyoxyéthyléné, l'oléyl éther polyoxyéthyléné et les alcools éthers supérieurs polyoxyéthylénés ;
- 25 - les alkylaryl éthers polyoxyéthylénés, tels que le nonylphényléther polyoxyéthyléné ;
- les esters d'acides gras et de sorbitan polyoxyéthylénés, tels que le monolaurate de sorbitan polyoxyéthyléné, le monomyristylate de sorbitan
30 polyoxyéthyléné, le monopalmitate de sorbitan polyoxyéthyléné, le monostéarate de sorbitan polyoxyéthyléné, le tristéarate de sorbitan polyoxyéthyléné, le monooléate de sorbitan polyoxyéthyléné et le trioléate de sorbitan
35 polyoxyéthyléné ;

- les esters d'acides gras et de sorbitol polyoxyéthylénés, tels que l'ester d'acide tétraoléique et de sorbitol polyoxyéthyléné ;
- les esters d'acides gras polyoxyéthylénés, tels que
5 le monolaurate de polyéthylène glycol, le monostéarate de polyéthylène glycol, le distéarate de polyéthylène glycol et le monooléate de polyéthylène glycol ; les alkyl amines polyoxyéthylénées ;
- l'huile de ricin polyoxyéthylénée hydrogénée ; et
- 10 - les alkyl alcanol amides.

Comme exemples d'émulsifiants cationiques, on peut citer :

- les sels d'ammonium quaternaire, tels que le chlorure de stéaryl triméthyl ammonium, le ditallow diméthyl
15 ammonium méthyl sulfate, le chlorure de lauryl triméthyl ammonium, le chlorure de cétyl triméthyl ammonium, le bromure de cétyl triméthyl ammonium, le chlorure de distéaryl diméthyl ammonium et le chlorure d'alkylbenzyl diméthyl ammonium ;
- 20 - les sels d'alkyl amine, tels que l'acétate d'amine de coco et l'acétate de stéaryl amine ;
- les alkyl bétaines, telles que la lauryl bétaine, la stéaryl bétaine et la lauryl carboxyméthyl hydroxyéthyl imidazolinium bétaine ; et
- 25 - les oxydes d'amines tels que l'oxyde de lauryl diméthyl amine.

Le ou les émulsifiants macromoléculaires sont avantageusement choisis parmi les copolymères à blocs oxyde de butylène-oxyde d'éthylène et les copolymères à blocs
30 poly(acide 12-hydroxystéarique)-(polyéthylène glycol)-(polyacide 12-hydroxystéarique).

Le ou les émulsifiants moléculaires sont avantageusement choisis parmi les esters d'acides gras et de sorbitan, tels que le monolaurate de sorbitan, le
35 monomyristylate de sorbitan, le monopalmitate de sorbitan, le monostéarate de sorbitan, le tristéarate de sorbitan, le

monooléate de sorbitan, le trioléate de sorbitan, le sesquioléate de sorbitan et le distéarate de sorbitan ; le monooléate de glycérol et le monooléate de diglycérol.

De façon préférée, les émulsifiants utilisés
5 selon l'invention possèdent un HLB inférieur à 10, de façon davantage préférée inférieur à 6, se situant par exemple dans la plage de 2 à 6.

La phase huile peut contenir au moins un amorceur liposoluble tel que ~~l'azobisisobutyronitrile, le peroxyde~~
10 de benzoyle, le peroxyde de méthyl éthyl cétone, le peroxydicarbonate de di-2-éthyl-hexyle et le peroxyde de lauroyle, à raison notamment de jusqu'à 2 parties en poids, en particulier de 0,05 à 1 partie en poids pour 100 parties en poids de la phase huile.

15 Le rapport en poids phase eau : phase huile de l'émulsion selon l'invention est avantageusement de 3 à 50, en particulier de 5 à 40.

Comme émulsions eau-dans-huile selon l'invention, on peut citer en particulier celles dans lesquelles :

- 20 - la phase aqueuse contient de l'acide acrylique partiellement neutralisé ;
- l'acide acrylique est présent dans la phase aqueuse à moins de 20% en poids ; et
- le ou les émulsifiants sont des émulsifiants moléculaires ou macromoléculaires.
25

On peut également citer celles dans lesquelles :

- la phase aqueuse contient de l'acide acrylique partiellement neutralisé ;
- l'acide acrylique est présent dans la phase aqueuse à
30 plus de 20% en poids ; et
- le ou les émulsifiants sont des émulsifiants macromoléculaires additivés ou non d'émulsifiants moléculaires.

La présente invention porte également sur un
35 procédé de fabrication d'une mousse absorbante à cellules ouvertes, caractérisé par le fait que l'on conduit la

polymérisation radicalaire d'une émulsion eau-dans-huile telle que définie ci-dessus.

On peut conduire la polymérisation à une température de 10°C à 95°C, pendant un laps de temps de 0,1
5 à 12 heures. Les conditions de température dépendent dans une très large mesure du système d'amorceur utilisé et de la géométrie de la pièce moulée.

La présente invention a également pour objet une
~~mousse absorbante à cellules ouvertes composée d'une~~
10 matrice polymère poreuse et d'inclusions de polymère acrylique superabsorbant dans lesdites cellules, en particulier sur une mousse obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus.

L'invention porte également sur l'utilisation de
15 la mousse telle que définie ci-dessus comme élément absorbant d'un article d'hygiène ou comme article d'hygiène absorbant, en particulier comme tampon absorbant.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces
20 exemples, les parties et pourcentages sont en poids sauf indication contraire. Dans ces exemples, on a utilisé le monooléate de sorbitan commercialisé par la société « UNIQUEMA » sous la dénomination « Span 80 ».

25 Exemple 1 : Préparation d'un composite avec une concentration en acide acrylique/acrylate de sodium dans la phase aqueuse inférieure à 20%, tensio-actif moléculaire, sans sel minéral

30 Phase aqueuse

Solution d'acide acrylique neutralisé à 75% contenant 42% en masse de monomère (pH = 5,5).	45 parties
Eau déionisée	60 parties
Solution aqueuse à 1% de méthylène bisacrylamide	1 partie
Solution aqueuse à 4% de persulfate d'ammonium	5 parties

Le pH de la solution aqueuse est de 4,8.

Phase organique

Styrène	4 parties
Acrylate de 2-éthylhexyle	4 parties
Divinylbenzène	2 parties
Monooléate de sorbitan	2 parties
Peroxyde de lauroyle.....	0,05 partie

-5-

Après préparation de la phase organique, la phase aqueuse est introduite lentement dans celle-ci sous forte agitation. On obtient ainsi une HIPE très visqueuse et stable. Cette HIPE est ensuite placée dans un moule fermé dont les surfaces sont recouvertes de PET. Cette HIPE est polymérisée dans une étuve à 65°C pendant 12 heures.

On obtient ainsi un matériau sous la forme d'un disque. Ce matériau est finalement séché à 45°C. Le matériau séché présente une masse volumique de 0,95 kg/l et une absorption de 3 g/g.

La densité est déterminée simplement à partir des mesures du poids et des dimensions d'un échantillon prélevé dans le matériau.

L'absorption est déterminée en plaçant un échantillon de 0,2 g (épaisseur ~ 2 mm, largeur ~ 6 mm) du matériau dans une solution saline de NaCl à 0,9% massique et en mesurant la quantité de liquide absorbée après 15h.

Exemple 2 : Préparation d'un composite avec une concentration en acide acrylique/acrylate de sodium dans la phase aqueuse supérieure à 20%, tensio-actif macromoléculaire, sans sel minéral

Phase aqueuse

30

Solution d'acide acrylique neutralisé à 75% contenant 42% en masse de monomère (pH = 5,5).	100 parties
Eau déionisée	50 parties

Solution aqueuse à 1% de méthylène bisacrylamide	2 parties
Solution aqueuse à 4% de persulfate d'ammonium	5 parties

Le pH de la solution aqueuse est de 5.

Phase organique

5

Acrylate de 2-éthylhexyle	8 parties
Divinylbenzène	2 parties
Copolymère à blocs poly(acide 12-hydroxystéarique)-(polyéthylène glycol)-(polyacide 12-hydroxystéarique) commercialisé par la Société « UNIQUEMA » sous la dénomination « B246 »	2 parties
Peroxyde de lauroyle.....	0,025 partie

Le matériau séché présente une masse volumique de 1,1 kg/l et une absorption de 32 g/g.

- 10 Exemple 3 (comparatif) : Préparation d'un composite avec une concentration en acide acrylique/acrylate de sodium dans la phase aqueuse supérieure à 20%, tensio-actif moléculaire, sans sel minéral

15 Phase aqueuse

Solution d'acide acrylique neutralisé à 75% contenant 42% en masse de monomère (pH =5,5) ..	60 parties
Eau déionisée	40 parties
Solution aqueuse à 1% de méthylène bisacrylamide	2 parties
Solution aqueuse à 4% de persulfate d'ammonium	5 parties

Phase organique

Styrène	5 parties
Acrylate de 2-éthylhexyle	5 parties
Divinylbenzène	1 partie
Monooélate de sorbitan	2 parties

La HIPE n'est pas stable et il y a séparation de phase pendant la polymérisation conduite à 65°C.

5 Exemple 4 (comparatif) : Préparation d'un composite avec une concentration en acide acrylique / acrylate de sodium dans la phase aqueuse supérieure à 20%, tensio-actif moléculaire, avec sel minéral

Phase aqueuse

10

Solution d'acide acrylique neutralisé à 75% contenant 42% en masse de monomère (pH =5,5) ..	60 parties
Eau déionisée	40 parties
Solution aqueuse à 1% de méthylène bisacrylamide	2 parties
Solution aqueuse à 4% de persulfate d'ammonium	5 parties
NaCl	1 partie

Phase organique

Styrène	5 parties
Acrylate de 2-éthylhexyle	5 parties
Divinylbenzène	1 partie
Monooléate de sorbitan	2 parties

15 La HIPE n'est pas stable et il y a séparation de phase pendant la polymérisation conduite à 65°C.

REVENDEICATIONS

1 - Emulsion eau-dans-huile à phase interne élevée (HIPE) dont la phase huile externe continue comprend
5 au moins un monomère ayant une insaturation éthylénique et au moins un émulsifiant qui est soluble dans la phase huile, caractérisée par le fait que la phase aqueuse contient, en solution, de l'acide acrylique au moins
partiellement neutralisé, et ne contient pas de sel
10 minéral, ledit ou lesdits émulsifiants étant choisis parmi les émulsifiants macromoléculaires additivés ou non d'émulsifiants moléculaires, et, dans le cas où l'acide acrylique est partiellement neutralisé et est présent à une concentration inférieure à 20% en poids dans la phase
15 aqueuse, également parmi les émulsifiants moléculaires.

2 - Emulsion eau-dans-huile selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'acide acrylique est neutralisé au plus à 100%, en particulier entre 10% et 90%.

20 3 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que la phase aqueuse contient jusqu'à 50, en particulier de 0,1 à 45 parties en poids d'acide acrylique au moins partiellement neutralisé pour 100 parties en poids d'eau +
25 acide acrylique au moins partiellement neutralisé.

4 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la phase aqueuse contient jusqu'à 1, en particulier de 0,05 à 0,5 partie en poids pour 100 parties en poids d'eau + acide
30 acrylique au moins partiellement neutralisé d'au moins un amorceur hydrosoluble, choisi notamment parmi le persulfate de potassium, le persulfate de sodium, et les systèmes redox tels que le persulfate d'ammonium avec le métabisulfite de sodium.

35 5 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la phase

aqueuse contient de 0,001 à 0,5 partie en poids pour 100 parties en poids d'eau + acide acrylique au moins partiellement neutralisé d'au moins un agent réticulant choisi parmi les (méth)acrylates polyfonctionnels et les
5 (méth)acrylamides polyfonctionnels, tels que le méthylènebisacrylamide.

6 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le ou ~~les monomères à insaturation éthylénique de la phase huile~~
10 sont choisis parmi les monomères vitreux et les monomères caoutchouteux.

7 - Emulsion eau-dans-huile selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les monomères vitreux sont choisis parmi les monomères très
15 hydrophobes qui sont aptes à produire des homopolymères ayant une température de transition vitreuse supérieure à environ 40°C, comme les méthacrylates, tels que le méthacrylate d'isobornyle, et les monomères aromatiques monovinylidéniques, tels que le styrène, l'o-méthylstyrène,
20 le chlorométhylstyrène, le vinyléthylbenzène et le vinyltoluène.

8 - Emulsion eau-dans-huile selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les monomères caoutchouteux sont choisis parmi les monomères
25 très hydrophobes qui sont aptes à produire des homopolymères ayant une température de transition vitreuse d'environ 40°C ou au-dessous, comme les (méth)acrylates, tels que l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'hexyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de lauryle, le
30 méthacrylate d'isodécyle et leurs mélanges, les hydrocarbures aliphatiques et alicycliques vinyliques, tels que le butadiène et l'isoprène et les combinaisons de ces monomères.

9 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des
35 revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la phase huile contient, pour 100 parties en poids du ou des

monomères à insaturation éthylénique, au moins un monomère de réticulation insaturé multifonctionnel, tel que le divinylbenzène, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate de 3-butylène glycol, le triacrylate de triméthylol propane et le méthacrylate d'allyle, à raison
5 notamment de 0,1 à 30 parties en poids, en particulier de 1 à 25 parties en poids, pour 100 parties en poids de la phase huile.

~~10~~ ~~Emulsion eau-dans-huile selon l'une des~~
10 revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le ou les émulsifiants sont choisis parmi les émulsifiants non-ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères.

11 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le ou
15 les émulsifiants macromoléculaires sont choisis parmi les copolymères à blocs oxyde de butylène-oxyde d'éthylène et les copolymères à blocs poly(acide 12-hydroxystéarique)-(polyéthylène glycol)-(polyacide 12-hydroxystéarique).

12 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que le ou
20 les émulsifiants moléculaires sont choisis parmi les esters d'acides gras et de sorbitan, tels que le monolaurate de sorbitan, le monomyristylate de sorbitan, le monopalmitate de sorbitan, le monostéarate de sorbitan, le tristéarate de
25 sorbitan, le monooléate de sorbitan, le trioléate de sorbitan, le sesquioléate de sorbitan et le distéarate de sorbitan, le monooléate de glycérol et le monooléate de diglycérol.

13 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le ou
30 les émulsifiants sont choisis parmi les émulsifiants ayant un HLB inférieur à 10, de préférence inférieur à 6.

14 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que la
35 phase huile contient au moins un amorceur liposoluble tel que l'azobisisobutyronitrile, le peroxyde de benzoyle, le

peroxyde de méthyl éthyl cétone, le peroxydicarbonate de di-2-éthyl-hexyle et le peroxyde de lauroyle, à raison notamment de jusqu'à 2 parties en poids, en particulier de 0,05 à 1 partie en poids, pour 100 parties en poids de la phase huile.

15 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que le rapport en poids phase eau : phase huile est de 3 : 50, en particulier de 5 à 40.

10 16 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que :

- la phase aqueuse contient de l'acide acrylique partiellement neutralisé ;
- l'acide acrylique est présent dans la phase aqueuse à moins de 20% en poids ; et
- le ou les émulsifiants sont des émulsifiants moléculaires ou macromoléculaires.

17 - Emulsion eau-dans-huile selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que :

- 20 - la phase aqueuse contient de l'acide acrylique partiellement neutralisé ;
- l'acide acrylique est présent dans la phase aqueuse à plus de 20% en poids ; et
- le ou les émulsifiants sont des émulsifiants macromoléculaires additivés ou non d'émulsifiants moléculaires.

18 - Procédé de fabrication d'une mousse absorbante à cellules ouvertes, caractérisé par le fait que l'on conduit la polymérisation radicalaire d'une émulsion eau-dans-huile telle que définie à l'une des revendications 1 à 17.

19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que l'on conduit la polymérisation à une température de 10°C à 95°C, pendant un laps de temps de 0,1 à 12 heures.

20 - Mousse absorbante à cellules ouvertes composée d'une matrice polymère poreuse et d'inclusions de polymère acrylique superabsorbant dans lesdites cellules.

21 - Mousse selon la revendication 20,
5 caractérisée par le fait qu'elle a été obtenue par le procédé tel que défini à l'une des revendications 18 ou 19.

22 - Utilisation de la mousse telle que définie à l'une des revendications 20 ou 21 comme élément absorbant
~~d'un article d'hygiène ou comme article d'hygiène~~
10 absorbant, en particulier comme tampon absorbant.