

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 926 558**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **08 00233**

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 F 20/28** (2006.01), C 08 F 20/58, 8/14, 8/32,
C 08 G 81/02

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.01.08.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.07.09 Bulletin 09/30.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *COATEX S.A.S Société par actions
simplifiée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : SUAU JEAN MARC et PLATEL DAVID.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ **AMELIORATION D'UN PROCEDE DE FABRICATION DE POLYMERES PEIGNES PAR AJOUT D'UN
ANTIOXYDANT, POLYMERES OBTENUS ET LEURS APPLICATIONS.**

⑤⑦ L'invention réside dans la mise en oeuvre d'un an-
tioxyciant au cours de la réaction de fonctionnalisation d'un
polymère (méth)acrylique à l'état sec par des groupements
latéraux polyoxyalkylés, de manière à améliorer le taux de
greffage du polymère final. Les polymères obtenus consti-
tuent un autre objet de l'invention, de même que les formu-
lations aqueuses qui les contiennent.

FR 2 926 558 - A1



**AMELIORATION D'UN PROCEDE DE FABRICATION DE POLYMERES
PEIGNES PAR AJOUT D'UN ANTIOXYDANT, POLYMERES OBTENUS
ET LEURS APPLICATIONS**

5

La présente invention est relative à l'amélioration d'un procédé de synthèse d'un polymère peigne, disposant d'une chaîne principale (méth)acrylique sur laquelle sont fixés des groupements latéraux polyoxyalkylés.

10 On sait que de tels polymères apportent notamment aux compositions à base de liants hydrauliques, des propriétés intéressantes en termes de fluidité, de maniabilité ou encore de réduction de leur teneur en eau.

Pendant de longues années, l'homme du métier s'est appuyé sur 4 méthodes de
15 préparation de tels polymères. La plus ancienne consiste à réaliser un copolymère de l'anhydride maléique avec un autre monomère hydrophobe en présence d'un solvant organique (comme le toluène ou la méthyl éthyl cétone), sur lequel sont ensuite greffées des chaînes latérales oxyalkylées (voir par exemple le document WO 97 / 39037). Or, les solvants organiques demeurent des substances dangereuses qu'il est
20 difficile d'éliminer.

La deuxième voie de synthèse consiste à copolymériser en milieux solvant ou aqueux un monomère (méth)acrylique et un macromonomère du type polyéther (méth)acrylique (voir les documents US 2001 001797 et FR 2 861 399). Le prix
25 élevé du macromonomère de départ (méth)acrylique constitue ici un frein à la mise en œuvre d'une telle méthode.

Une troisième voie de synthèse consiste à copolymériser en milieux solvant ou aqueux un macromonomère vinylique disposant de chaînes pendantes oxyalkylées
30 avec un monomère (méth)acrylique (voir le document US 2004 / 235687). Comme précédemment, le prix du macromonomère initial constitue un obstacle pour l'homme du métier.

Il existe une quatrième voie de synthèse qui consiste à estérifier un homo- ou copolymère de l'acide (méth)acrylique par un alcoxy polyoxyalkylène glycol en milieu solvant (voir le document EP 1 016 638) ou aqueux (voir le document FR 2 776 285). Néanmoins, cette méthode ne conduit pas à des rendements satisfaisants.

5

Aussi, il a été mis au point selon le document FR 2 900 930 une nouvelle méthode de fabrication de ces polymères peignes, palliant aux inconvénients des techniques de synthèse mettant en œuvre des solvants dangereux ou des macromonomères coûteux, et conduisant à des rendements plus élevés que ceux obtenus par estérification en milieux aqueux.

10

L'originalité de cette méthode consiste à effectuer la réaction d'estérification sur un homo- ou un copolymère de l'acide (méth)acrylique à l'état sec. Concrètement, on introduit l'homo- ou le copolymère de l'acide (méth)acrylique sous forme sèche dans le milieu fondu contenant les groupements servant à la fonctionnalisation : la réaction de synthèse s'effectue à une température supérieure à 100°C. On diminue ainsi largement le temps de réaction (conduisant à un taux de transformation donné) par rapport à la même synthèse réalisée en milieu aqueux.

15

Dans le document FR 2 900 930, le taux de transformation est mesuré par indice d'acide selon une méthode de titration des fonctions carboxyliques : les fonctions carboxyliques dosées sont les fonctions qui n'ont pas réagi. Ce document élargit même le concept du greffage sur un polymère sec, à des réactions d'amidification avec un alcoxy polyoxyalkylène amine et d'éthoxylation avec un oxyde d'alkylène.

20

Sur la base de l'invention réalisée dans le document FR 2 900 930, la Demanderesse a dosé par GPC la quantité de groupements méthoxy n'ayant pas réagi, dans le cas de l'estérification d'un acide polyméthacrylique par du méthoxy polyéthylène glycol. Comme le démontrent les essais n° 1 et 2 de la présente Demande, la valeur obtenue est élevée puisqu'elle est égale à 20 % en poids du méthoxy polyéthylène glycol de départ. Or, la méthode de titration des groupements carboxyliques révèle une disparition totale des fonctions acides : ceci démontre que la réaction d'estérification a été totale.

30

Cherchant à expliquer de tels résultats qui apparaissent contradictoires, la Demanderesse a su identifier un problème technique inconnu jusqu'alors dans un tel procédé : la présence de réactions secondaires, vraisemblablement catalysées par la température élevée de réaction, et qui conduisent à une libération des chaînes méthoxy pendants. En vue de pallier à un tel inconvénient, elle est ensuite parvenue à mettre au point un procédé d'amélioration de la technique proposée par l'art antérieur.

Cette amélioration consiste à mettre en œuvre au moins un antioxydant, avant et/ou pendant l'étape de fonctionnalisation, qui permet de réduire la quantité des fonctions qui n'ont pas réagi, telle que déterminée par GPC. On est ainsi parvenu à limiter de manière très significative le nombre des réactions oxydatives secondaires, qui conduisaient à une libération des chaînes pendants : le rendement de la réaction s'en trouve largement amélioré. Par antioxydant, on entend une substance possédant la capacité de limiter le clivage des molécules et/ou la propagation des radicaux libres.

Outre l'effet technique très marqué lié à la mise en œuvre de cet antioxydant, le caractère inventif de la présente invention repose aussi sur la mise à jour d'un problème technique encore inconnu dans un procédé déjà connu : celui de la libération des chaînes pendants du polymère peigne sous l'effet de la température. Résolvant ensuite ce problème, la Demanderesse est parvenue à améliorer un procédé fondamental de l'art antérieur, puisque permettant à l'homme du métier de s'affranchir de techniques dangereuses (solvants) et / ou coûteuses (macromonomère de départ). Possibilité est donc offerte à l'homme du métier, de produire à moindre coût, sans solvant, de manière rapide et avec un rendement élevé, des polymères peignes disposant d'une chaîne principale (méth)acrylique sur laquelle sont fixés des groupements latéraux polyoxyalkylés.

Aussi, un premier objet de l'invention consiste en un procédé de fabrication de polymères peignes disposant d'une chaîne principale (méth)acrylique et de groupements latéraux polyoxyalkylés, consistant à :

- 5 a) réaliser une solution contenant au moins un homopolymère et / ou copolymère de l'acide (méth)acrylique avec au moins un autre monomère,
- b) sécher la solution obtenue à l'étape a), en vue d'obtenir un homopolymère et / ou un copolymère de l'acide (méth)acrylique avec au moins un autre monomère à l'état sec,
- 10 c) mélanger le produit à l'état sec obtenu selon l'étape b) avec au moins un alcoxy polyoxyalkylène glycol à l'état fondu et / ou au moins un alcoxy polyoxyalkylène amine à l'état fondu et / ou au moins un oxyde d'alkylène à l'état liquide ou gazeux,
- d) fonctionnaliser alors l'homopolymère et / ou le copolymère de l'acide (méth)acrylique par :
- estérification avec au moins un alcoxy polyoxyalkylène glycol,
 - et / ou amidification avec au moins un alcoxy polyoxyalkylène amine,
 - ou éthoxylation avec au moins un oxyde d'alkylène.

15

et caractérisé en ce qu'on introduit un antioxydant pendant l'étape a) et /ou l'étape b) et / ou l'étape c).

20 Selon une première variante préférentielle de l'invention, l'antioxydant est une amine ayant au moins un groupement aromatique substitué par une chaîne alkyle, préférentiellement deux groupements aromatiques dont l'un au moins est substitué par une chaîne alkyle ayant de 3 à 9 atomes de carbone et est très préférentiellement le composé dont le numéro CAS est le 68411-46-1. L'Irganox™ 5057 commercialisé par la société CIBA™ est un exemple commercial d'un tel composé.

25

Selon une deuxième variante préférentielle de l'invention, l'antioxydant est composé organophosphate, préférentiellement un phosphite aromatique et/ou aliphatique, et est très préférentiellement choisi parmi les composés dont les numéros CAS sont 25550-98-5 et 101-02-0. Le Doverphos™ 7 et le Doverphos™ 10 commercialisés par la société DOVER™ sont des exemples commerciaux de tels composés.

30

La Demanderesse souligne que le caractère inventif de ces 2 variantes préférentielles est notamment supporté par le fait que l'Irganox™ 5057 et les Doverphos™ 7 et 10

n'étaient utilisés jusqu'alors que dans des domaines techniques très éloignés, respectivement pour stabiliser des mousses polyuréthannes et des polyesters.

5 Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que l'étape c) est effectuée à une température comprise entre 150 °C et 250 °C, préférentiellement entre 180 °C et 220 °C.

10 Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que l'étape c) est effectuée en présence d'un catalyseur, ledit catalyseur étant préférentiellement choisi parmi l'acide p-toluène sulfonique et l'hydroxyde de lithium.

15 Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que l'alcoxy polyoxyalkylène glycol est un méthoxy polyoxyalkylène glycol, et préférentiellement un méthoxy polyoxyéthylène glycol.

Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que l'alcoxy polyoxyalkylène amine est un méthoxy polyoxyalkylène amine, et préférentiellement un méthoxy polyoxyéthylène amine.

20 Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que l'oxyde d'alkylène est un oxyde d'éthylène, ou de propylène ou leurs mélanges.

25 Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que l'homopolymère et / ou le copolymère de l'acide (méth)acrylique est obtenu par des procédés de polymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée et préférentiellement par la polymérisation contrôlée par des nitroxydes (NMP) ou par des cobaltoximes, la polymérisation par transfert d'atome radicalaire (ATRP), la polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés, 30 choisis parmi des carbamates, des dithioesters ou des trithiocarbonates (RAFT) ou des xanthates.

Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que l'autre monomère du copolymère de l'acide (méth)acrylique est choisi parmi :

- 5 - au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique qui est préférentiellement l'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs mélanges,
 - 10 - au moins un monomère à insaturation éthylénique, choisi parmi au moins un monomère à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique et est préférentiellement choisi parmi l'acide crotonique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, et est préférentiellement l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique et est préférentiellement choisi parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane-sulfonique, l'acide vinyl sulfonique, ou les sels de l'acide allyl éther sulfonate, l'acide styrène sulfonique ou bien
15 encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique et est préférentiellement choisi parmi l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien
20 encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique et est préférentiellement l'acide vinyl phosphonique, ou encore choisi parmi la vinylcaprolactone ou la vinylpyrrolidone, ou leurs mélanges,
 - 25 - au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou les méthacrylates d'alkyles, ou leurs mélanges,
- ou les mélanges de ces monomères.

Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que le séchage de l'homopolymère et / ou du copolymère de l'acide (méth)acrylique réalisé selon
30 l'étape b) est effectué dans un sécheur par atomisation. Toutefois, l'homme du métier saura recourir à toutes les techniques de séchage bien connues de lui en vue de sécher l'homopolymère et / ou le copolymère au cours de l'étape b).

- Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que le séchage de l'homopolymère et / ou du copolymère de l'acide (méth)acrylique réalisé selon l'étape b), est effectué jusqu'à obtenir un taux de matière sèche supérieur à 80 %, préférentiellement 90 %, et très préférentiellement supérieur à 95 % du poids dudit
- 5 homopolymère et / ou dudit copolymère, tel que mesuré par une balance-dessicateur commercialisée par la société METTLER-TOLEDO™ sous le nom de HR83, la mesure étant réalisée par séchage à 150°C jusqu'à obtenir une perte en masse inférieure à 1 mg pendant 30 secondes.
- 10 Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce qu'il comporte une étape éventuelle e), ultérieure à l'étape d), qui consiste à mettre en solution aqueuse le produit obtenu à l'issue de l'étape d), puis éventuellement à neutraliser totalement ou partiellement ledit produit par un ou plusieurs agents de neutralisation.
- 15 Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que les agents de neutralisation sont choisis parmi ceux disposant d'une fonction neutralisante monovalente et sont alors préférentiellement choisis parmi les cations alcalins, et très préférentiellement choisis parmi le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou sont préférentiellement choisis parmi les amines primaires, secondaires, tertiaires
- 20 aliphatiques et / ou cycliques, et très préférentiellement choisis parmi la stéarylamine, les éthanamines (mono-, di-, triéthanamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine, ou sont choisis parmi les agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante divalente et sont préférentiellement choisis parmi les
- 25 cations divalents alcalino-terreux, et sont très préférentiellement choisis parmi le magnésium, le calcium, le zinc, ou sont choisis parmi les agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante trivalente et consistent préférentiellement en l'aluminium, ou sont choisis parmi les agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante plus élevée que la fonction trivalente, ou sont choisis parmi
- 30 leurs mélanges.

Un deuxième objet de l'invention réside dans les polymères peignes, à l'état sec, disposant d'une chaîne principale (méth)acrylique et de groupements latéraux

polyoxyalkylés greffés, caractérisés en ce qu'ils présentent un taux de greffage supérieur à 70 %, préférentiellement 80 %, très préférentiellement 90 %, tel que mesuré par GPC. Bien évidemment, ces polymères sont ceux obtenus par le procédé précédemment décrit (sans mettre naturellement en œuvre l'étape optionnelle e) de mise en solution aqueuse).

Ces polymères peigne, à l'état sec, sont aussi caractérisés en ce qu'ils présentent un taux de matière sèche supérieur à 80 %, préférentiellement supérieur à 85 %, très préférentiellement supérieur à 90 %, et extrêmement préférentiellement supérieur à 95 % de leur poids, tel que mesuré par une balance-dessicateur commercialisée par la société METTLER-TOLEDO™ sous le nom de HR83, la mesure étant réalisée par séchage à 150°C jusqu'à obtenir une perte en masse inférieure à 1 mg pendant 30 secondes.

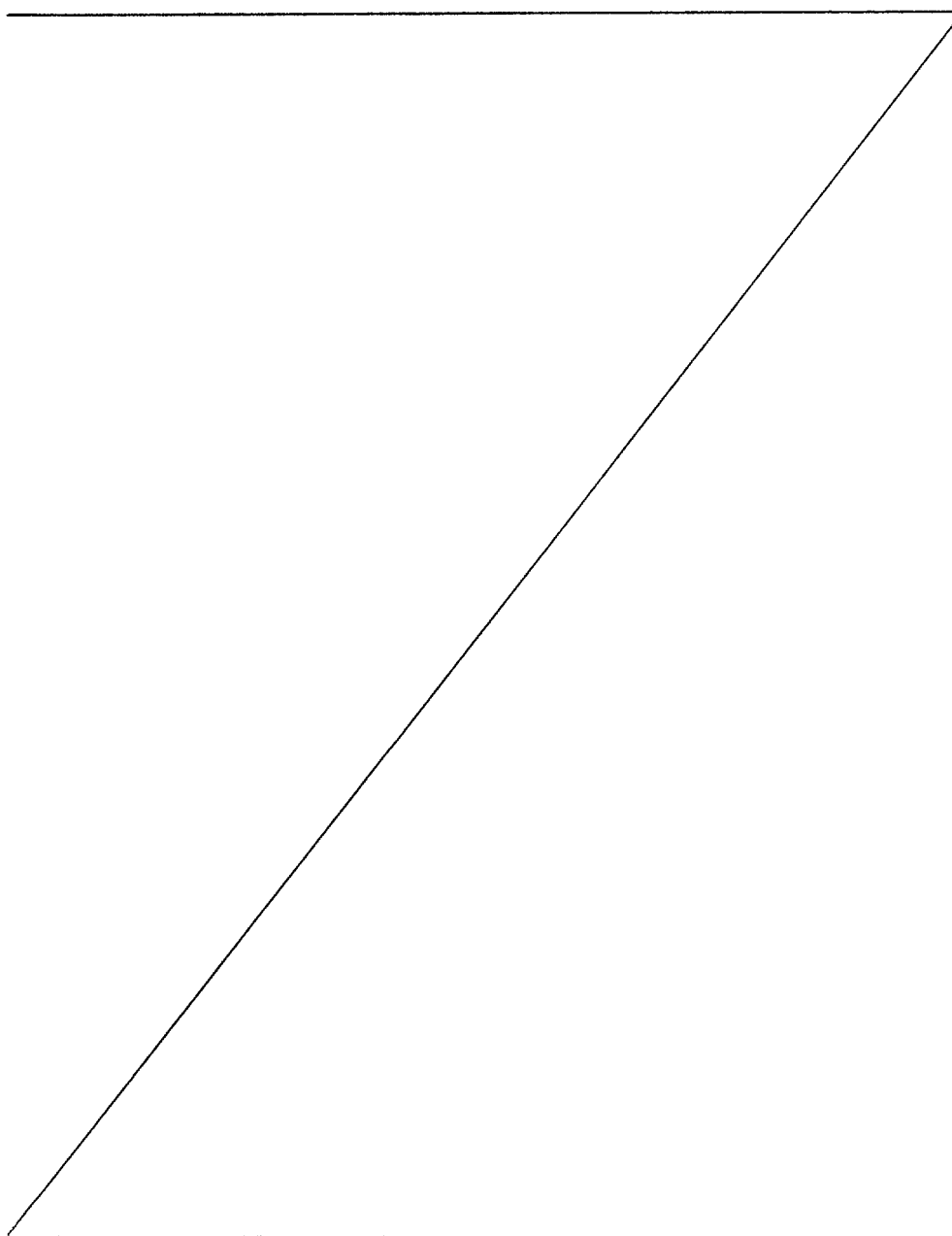
Un troisième objet de l'invention réside dans les polymères peignes, en solution aqueuse, disposant d'une chaîne principale (méth)acrylique et de groupements latéraux polyoxyalkylés greffés, caractérisés en ce qu'ils présentent un taux de greffage supérieur à 70 %, préférentiellement 80 %, très préférentiellement 90 %, tel que mesuré par GPC. Bien évidemment, ces polymères sont ceux obtenus par le procédé précédemment décrit et par mise en œuvre de l'étape e) de mise en solution aqueuse.

Un quatrième objet de la présente invention réside dans les formulations contenant des matières minérales ou organiques, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins un polymère peigne de la présente invention.

Ces formulations sont aussi caractérisées en ce qu'elles sont des formulations aqueuses contenant des matières minérales ou organiques, lesdites formulations étant choisies parmi des dispersions ou des suspensions aqueuses de matières minérales ou organiques, contenant éventuellement un agent de dispersion et / ou un agent d'aide au broyage et / ou un agent anti sédimentation et / ou un agent épaississant, ou des compositions aqueuses à base de liants hydrauliques, et sont préférentiellement des bétons, des mortiers, des laitiers, des coulis, des plâtres, ou des sauce de couchage

papetière, ou des peintures, ou des formulations cosmétiques ou détergentes, ou des formulations textiles, ou des formulations céramiques, ou des boues de forage.

- 5 Les exemples suivants permettront de mieux appréhender le contenu de l'invention, sans toutefois en limiter la portée.



EXEMPLES

Dans l'ensemble des exemples de la présente Demande le taux d'estérification est calculé à partir du suivi de l'indice d'acide ce qui permet de déterminer la proportion
5 de fonctions acides n'ayant pas réagi (selon la méthode décrite dans le document FR 2 900 930).

Le poids moléculaire du polymère peigne fabriqué ainsi que la teneur en méthoxy
10 polyalkylène glycol non greffé sont déterminés par GPC selon la méthode suivante.

Le système chromatographique est composé de passeur d'échantillons Waters™ 717, de dégazeur en ligne ERC 3112, d'une pompe HPLC Waters 515, d'un four à colonnes, d'un réfractomètre Waters™ 2410, d'un détecteur viscosimétrique et à
15 diffusion de lumière Viscotek™ T60 A, d'une colonne de garde Ultrahydrogel Waters™, d'une colonne Waters™ Ultrahydrogel linéaire + 2 colonnes Waters Ultrahydrogel 120 (longueur 30 cm ; diamètre 7,8 mm) et d'un système informatique avec logiciel TriSEC 3.0. La phase mobile est préparée à partir d'une solution mère de sulfate de sodium à 666 mM filtrée à 0,1 µm. 10% de cette solution sont mélangés
20 à 5 % d'ACN qsp eau ultra pure, neutralisé à pH 9 avec la soude. Le débit est de 0,8 ml/min, la température des colonnes et du réfractomètre est de 30°C, la sensibilité et le scale facteur du réfractomètre étant égaux à respectivement 4 et 20. Les échantillons possèdent 4 mg sec de produit /ml de phase mobile. Ils sont filtrés à 0,2 µm avant injection. Le volume d'injection est de 100 µl, le temps d'analyse de 50
25 min. L'étalonnage est réalisé avec le PEO 21k étalon Viscotek™ avec correction de débit sur le pic négatif de l'eau et dextran T70K.

30 Exemple 1

Cet exemple illustre le procédé de l'art antérieur tel que décrit dans le document FR 2 900 930 et qui ne met pas en œuvre d'antioxydant.

On commence par prendre une solution d'un homopolymère de l'acide méthacrylique en solution dans l'eau à 30 % massique, et commercialisé par la société COATEX™ sous le nom TP 941.

5 Cette solution est ensuite séchée. Elle est introduite dans une chambre de pré-chauffage à une température de 85 °C. Le produit est injecté dans la chambre d'atomisation d'un sécheur-atomiseur à travers une buse, sous une pression de 60 bars. On injecte également dans la chambre d'atomisation de l'air chaud à 300 °C, ce qui provoque l'évaporation flash de l'eau de la solution de polymère.

10 Le rendement de ce séchage est supérieur à 99 %, c'est-à-dire que la masse de polymère sec obtenu après séchage est au moins égale à 99 % de la masse de polymère contenu dans la solution aqueuse de départ.

La température du polymère en sortie est égale à 50 °C.

Cette opération de séchage est extrêmement rapide, puisqu'elle ne dure que quelques secondes. On récupère alors le polymère sous forme d'une poudre sèche.

15

Essai n° 1

Ensuite, dans un réacteur en verre de 0,25 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage électrique on mélange :

- 20 - 80 g de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire égale à 2000 g/mole, commercialisé par la société CLARIANT™ sous le nom de Polyglykol™ M 2000, sous forme fondu (soit 0,04 mole)
- 0,24 g d'hydroxyde de lithium,
- 13,8 g de l'homopolymère de l'acide méthacrylique sec obtenu par la méthode de séchage précédemment décrite (soit 0,16 mole d'acide méthacrylique)

25

La réaction d'estérification de l'homopolymère de l'acide méthacrylique par le méthoxy polyéthylène glycol a alors lieu. L'ensemble est dégazé par un courant d'azote pendant 20 minutes. Sous agitation, on monte ensuite progressivement la température jusqu'à 190°C et on met l'ensemble sous vide (20 mm de mercure) cette
30 montée en température s'effectuant en 60 minutes. On cuit alors le mélange durant 120 minutes à 190°C. L'ensemble est alors refroidi et dilué avec 78,3 g d'eau puis neutralisé avec de la soude 50 % jusqu'à pH 8,4.

Avant estérification, l'indice d'acide (IA_i) du mélange est égal à 83 mg de potasse par gramme de produit. Après estérification, cet indice (IA_f) est égal à 34 mg de potasse par gramme de produit. Ceci se traduit par une consommation totale des fonctions alcools introduites. On obtient un poids moléculaire de 155 600 g/mole. La teneur en méthoxy polyéthylène glycol non réagi est égale à 20 % en poids du méthoxy initial, soit un rendement calculé de méthoxy effectivement greffé de 57 % en poids du méthoxy initial.

10 Essai n° 2

Ensuite, dans un réacteur en verre de 0,25 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage électrique on mélange :

- 80 g de Polyglykol™ M 2000, sous forme fondu (soit 0,04 mole)
- 1,9 g d'acide p-toluène sulfonique,
- 15 - 13,8 g de l'homopolymère de l'acide méthacrylique sec obtenu par la méthode de séchage précédemment décrite (soit 0,16 mole d'acide méthacrylique)

La réaction d'estérification de l'homopolymère de l'acide méthacrylique par le méthoxy polyéthylène glycol a alors lieu. L'ensemble est dégazé par un courant d'azote pendant 20 minutes. Sous agitation, on monte ensuite progressivement la température jusqu'à 190°C et on met l'ensemble sous vide (20 mm de mercure) cette montée en température s'effectuant en 60 minutes. On cuit alors le mélange durant 120 minutes à 190°C. L'ensemble est alors refroidi et dilué avec 78,3 g d'eau puis neutralisé avec de la soude 50 % jusqu'à pH 8,4

25

Avant estérification, l'indice d'acide du mélange est égal à 83 mg de potasse par gramme de produit. Après estérification, il est égal à 35 mg de potasse par gramme de produit. Ceci se traduit par une consommation totale des fonctions alcools introduites. On obtient un poids moléculaire de 201 400 g/mole. La teneur en méthoxy polyéthylène glycol non réagi est égale à 20,5 % en poids du méthoxy initial, soit un rendement calculé de méthoxy effectivement greffé de 55,5 % en poids du méthoxy initial.

30

Ces résultats démontrent clairement que l'estérification directe à haute température d'un polyacide méthacrylique s'effectue avec des rendements élevés si l'on considère la disparition de la fonction acide. En revanche, la forte teneur en polyéthylène glycol libre démontre que les méthoxy ne sont pas stables pour ces températures, ce qui conduit à des dégradations thermiques produisant une libération des chaînes pendantes.

Exemple 2

10

Cet exemple illustre l'invention, c'est-à-dire le procédé tel que décrit dans le document FR 2 900 930 et dans lequel on a mis en œuvre un antioxydant.

Pour chacun des essais n° 3 à 9, on commence par prendre une solution d'un homopolymère de l'acide méthacrylique et à sécher celle-ci selon les étapes a) et b) du procédé de l'invention, avec un protocole identique à celui des essais 1 et 2.

Essai n° 3

Selon l'étape c) du procédé de l'invention, dans un réacteur en verre de 0,25 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage électrique on mélange :

- 80 g de Polyglykol™ M 2000,
- 0,24 g d'hydroxyde de lithium
- 13,8 g de l'homopolymère de l'acide méthacrylique sec obtenu par la méthode de séchage précédemment décrite (soit 0,16 mole d'acide méthacrylique)
- 0,20 g d'Irganox™ 5057 commercialisé par la société CIBA™.

25

Selon l'étape d) du procédé de l'invention, intervient alors la réaction d'estérification. L'ensemble est dégazé par un courant d'azote pendant 20 minutes. Puis sous agitation, on monte progressivement la température jusqu'à 190°C et on met l'ensemble sous vide (20 mm de mercure) cette montée en température s'effectuant en 60 minutes. On cuit alors le mélange durant 120 minutes à 190°C. L'ensemble est alors refroidi et dilué avec 128 g d'eau puis neutralisé avec de la soude 50 % jusqu'à pH 8,4.

30

Essai n° 4

Selon l'étape c) du procédé de l'invention, dans un réacteur en verre de 0,25 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage électrique on mélange :

- 36,1 g de Polyglykol™ M 2000, sous forme fondu,
- 5 - 0,24 g d'hydroxyde de lithium
- 15,68 g de l'homopolymère de l'acide méthacrylique sec obtenu par la méthode de séchage précédemment décrite,
- 0,18 g d'Irganox™ 5057.

- 10 Selon l'étape d) du procédé de l'invention, intervient alors la réaction d'estérification. L'ensemble est dégazé par un courant d'azote pendant 20 minutes. Puis sous agitation, on monte progressivement la température jusqu'à 210°C et on met l'ensemble sous vide (20 mm de mercure) cette montée en température s'effectuant en 60 minutes. On cuit alors le mélange durant 30 minutes à 210°C.
- 15 L'ensemble est alors refroidi et dilué avec 78,3 g d'eau puis neutralisé avec de la soude 50 % jusqu'à pH 8,4.

Essai n° 5

Selon l'étape c) du procédé de l'invention, dans un réacteur en verre de 0,25 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage électrique on mélange :

- 52,1 g de Polyglykol™ M 2000, sous forme fondu,
- 20 - 0,24 g d'hydroxyde de lithium,
- 15 g de l'homopolymère de l'acide méthacrylique sec obtenu par la méthode de séchage précédemment décrite,
- 25 - 0,2 g d'Irganox™ 5057.

- 30 Selon l'étape d) du procédé de l'invention, intervient alors la réaction d'estérification. L'ensemble est dégazé par un courant d'azote pendant 20 minutes. Puis sous agitation, on monte progressivement la température jusqu'à 210°C et on met l'ensemble sous vide (20 mm de mercure) cette montée en température s'effectuant en 45 minutes. On cuit alors le mélange durant 30 mn à 210°C. L'ensemble est alors refroidi et dilué avec 105 g d'eau puis neutralisé avec de la soude 50 % jusqu'à pH 8,4.

Essai n° 6

Selon l'étape c) du procédé de l'invention, dans un réacteur en verre de 0,25 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage électrique on mélange :

- 5 - 44,1 g de Polyglykol™ M 2000, sous forme fondu,
 - 0,24 g d'hydroxyde de lithium,
 - 15,34 g de l'homopolymère de l'acide méthacrylique sec obtenu par la méthode de séchage précédemment décrite,
 - 0,2 g d'Irganox™ 5057.

10

Selon l'étape d) du procédé de l'invention, intervient alors la réaction d'estérification. L'ensemble est dégazé par un courant d'azote pendant 20 minutes. Puis sous agitation, on monte progressivement la température jusqu'à 210°C et on met l'ensemble sous vide (20 mm de mercure) cette montée en température s'effectuant en 45 minutes. On cuit alors le mélange durant 60 minutes à 210°C. L'ensemble est alors refroidi et dilué avec 89,8 g d'eau puis neutralisé avec de la soude 50 % jusqu'à pH 8,4.

15

Essai n° 7

20 Selon l'étape c) du procédé de l'invention, dans un réacteur en verre de 0,25 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage électrique on mélange :

- 80 g de Polyglykol™ M 2000, sous forme fondu,
 - 1,9 g d'acide p-toluène sulfonique,
 - 13,8 g de l'homopolymère de l'acide méthacrylique sec obtenu par la méthode de séchage précédemment décrite,
25 - 0,20 g d'Irganox™ 5057.

25

Selon l'étape d) du procédé de l'invention, intervient alors la réaction d'estérification. L'ensemble est dégazé par un courant d'azote pendant 20 minutes. Puis sous agitation, on monte progressivement la température jusqu'à 190°C et on met l'ensemble sous vide (20 mm de mercure) cette montée en température s'effectuant en 60 minutes. On cuit alors le mélange durant 120 minutes à 190°C.

30

L'ensemble est alors refroidi et dilué avec 128 g d'eau puis neutralisé avec de la soude 50 % jusqu'à pH 8,4.

Essai n° 8

- 5 Selon l'étape c) du procédé de l'invention, dans un réacteur en verre de 0,25 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage électrique on mélange :
- 80 g de Polyglykol™ M 2000, sous forme fondu,
 - 0,24 g d'hydroxyde de lithium,
 - 13,8 g de l'homopolymère de l'acide méthacrylique sec obtenu par la méthode
 - 10 de séchage précédemment décrite,
 - 0,20 g de Doverphos™ 7 commercialisé par la société DOVER CHEMICAL™.

Selon l'étape d) du procédé de l'invention, intervient alors la réaction d'estérification. L'ensemble est dégazé par un courant d'azote pendant 20 minutes.

15 Puis sous agitation, on monte progressivement la température jusqu'à 210°C et on met l'ensemble sous vide (20 mm de mercure) cette montée en température s'effectuant en 60 minutes. On cuit alors le mélange durant 30 minutes à 210°C. L'ensemble est alors refroidi et dilué avec 128 g d'eau puis neutralisé avec de la soude 50 % jusqu'à pH 8,4.

20

Essai n° 9

- Selon l'étape c) du procédé de l'invention, dans un réacteur en verre de 0,25 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage électrique on mélange :
- 80 g de Polyglykol™ M 2000 commercialisé par la société CLARIANT™, sous
 - 25 forme fondu,
 - 0,24 g d'hydroxyde de lithium,
 - 13,8 g de l'homopolymère de l'acide méthacrylique sec obtenu par la méthode de séchage précédemment décrite,
 - 0,20 g de Doverphos™ 10 commercialisé par la société DOVER
 - 30 CHEMICAL™.

Selon l'étape d) du procédé de l'invention, intervient alors la réaction d'estérification. L'ensemble est dégazé par un courant d'azote pendant 20 minutes.

Puis sous agitation, on monte progressivement la température jusqu'à 210°C et on met l'ensemble sous vide (20 mm de mercure) cette montée en température s'effectuant en 60 minutes. On cuit alors le mélange durant 30 minutes à 210°C. L'ensemble est alors refroidi et dilué avec 128 g d'eau puis neutralisé avec de la soude 50 % jusqu'à pH 8,4.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 1.

Essai n°	1	2	3	4	5
Art Antérieur (AA) / INvention (IN)	AA	AA	IN	IN	IN
IA _i (mg KOH / mg polymère)	83	83	86	188	140
IA _f (mg KOH / mg polymère)	34	35	30	130	70
M _w (g/mole)	155600	198000	73950	51200	64400
Taux greffage (% méthoxy greffé)	57	56	79	91	86

Essai n°	6	7	8	9
Art Antérieur (AA) / INvention (IN)	IN	IN	IN	IN
IA _i (mg KOH / mg polymère)	160	86	86	86
IA _f (mg KOH / mg polymère)	80	30	30	30
M _w (g/mole)	61400	69200	78100	63400
Taux greffage (% méthoxy greffé)	91	90	96	95

10

Tableau 1

15

Ces résultats démontrent clairement que l'estérification directe à haute température d'un polyacide méthacrylique s'effectue avec des rendements élevés si on considère uniquement la disparition de la fonction acide. En revanche, la forte teneur en groupements polyoxyéthylène libres, de même que la masse moléculaire élevée du polymère final démontrent que les groupements méthoxy polyoxyéthylène ne sont pas stables aux températures où on fonctionnalise l'acide polyméthacrylique. Ceci

conduit à une dégradation thermique du polymère peigne produisant une libération des chaînes polyoxyéthylène pendantes.

- 5 Par opposition, la mise en œuvre d'un antioxydant permet, tout en conservant un degré de substitution identique au niveau des fonctions carboxyliques, d'obtenir un polymère greffé de plus bas poids moléculaire et avec une teneur en groupes polyoxyéthylène plus faible que dans les essais 1 et 2 : on a donc très largement amélioré le rendement du procédé de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de polymères peignes disposant d'une chaîne principale
5 (méth)acrylique et de groupements latéraux polyoxyalkylés, consistant à :

- a) réaliser une solution contenant au moins un homopolymère et / ou
copolymère de l'acide (méth)acrylique avec au moins un autre monomère,
- b) sécher la solution obtenue à l'étape a), en vue d'obtenir un homopolymère et /
10 ou un copolymère de l'acide (méth)acrylique avec au moins un autre
monomère à l'état sec,
- c) mélanger le produit à l'état sec obtenu selon l'étape b) avec au moins un
alcoxy polyoxyalkylène glycol à l'état fondu et / ou au moins un alcoxy
polyoxyalkylène amine à l'état fondu et / ou au moins un oxyde d'alkylène à
15 l'état liquide ou gazeux,
- d) fonctionnaliser alors l'homopolymère et / ou le copolymère de l'acide
(méth)acrylique par :
 - estérification avec au moins un alcoxy polyoxyalkylène glycol,
 - et / ou amidification avec au moins un alcoxy polyoxyalkylène amine,
 - 20 - ou éthoxylation avec au moins un oxyde d'alkylène.

et caractérisé en ce qu'on introduit un antioxydant pendant l'étape a) et /ou l'étape b)
et / ou l'étape c).

25 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'antioxydant est une
amine ayant au moins un groupement aromatique substitué par une chaîne alkyle,
préférentiellement deux groupement aromatiques dont l'un au moins est substitué par
une chaîne alkyle ayant de 3 à 9 atomes de carbone et est très préférentiellement le
composé dont le numéro CAS est le 68411-46-1.

30 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'antioxydant est composé
organophosphate, préférentiellement un phosphite aromatique et/ou aliphatique, et

est très préférentiellement choisi parmi les composés dont les numéros CAS sont 25550-98-5 et 101-02-0.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape c) est effectuée à une température comprise entre 150 °C et 250 °C, préférentiellement entre 180 °C et 220 °C.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape c) est effectuée en présence d'un catalyseur, ledit catalyseur étant préférentiellement choisi parmi l'acide p-toluène sulfonique et l'hydroxyde de lithium.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'alcoxy polyoxyalkylène glycol est un méthoxy polyoxyalkylène glycol, et préférentiellement un méthoxy polyoxyéthylène glycol.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'alcoxy polyoxyalkylène amine est un méthoxy polyoxyalkylène amine, et préférentiellement un méthoxy polyoxyéthylène amine.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'oxyde d'alkylène est un oxyde d'éthylène, ou de propylène ou leurs mélanges.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'homopolymère et / ou le copolymère de l'acide (méth)acrylique est obtenu par des procédés de polymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée et préférentiellement par la polymérisation contrôlée par des nitroxydes (NMP) ou par des cobaltoximes, la polymérisation par transfert d'atome radicalaire (ATRP), la polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés, choisis parmi des carbamates, des dithioesters ou des trithiocarbonates (RAFT) ou des xanthates.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'autre monomère du copolymère de l'acide (méth)acrylique est choisi parmi :

- 5 - au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique qui est préférentiellement l'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs mélanges,
 - 10 - au moins un monomère à insaturation éthylénique, choisi parmi au moins un monomère à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique et est préférentiellement choisi parmi l'acide crotonique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, et est préférentiellement l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique et est préférentiellement choisi parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane-sulfonique, l'acide vinyl sulfonique, ou les sels de l'acide allyl éther sulfonate, l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique et est préférentiellement choisi parmi l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique et est préférentiellement l'acide vinyl phosphonique, ou encore choisi parmi la vinylcaprolactone ou la vinylpyrrolidone, ou leurs mélanges,
 - 20 - au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou les méthacrylates d'alkyles, ou leurs mélanges,
 - 25
- ou les mélanges de ces monomères.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le séchage de l'homopolymère et / ou du copolymère de l'acide (méth)acrylique réalisé selon 30 l'étape b) est effectué dans un sécheur par atomisation.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le séchage de l'homopolymère et / ou du copolymère de l'acide (méth)acrylique réalisé selon

l'étape b), est effectué jusqu'à obtenir un taux de matière sèche supérieur à 80 %, préférentiellement 90 %, et très préférentiellement supérieur à 95 % du poids dudit homopolymère et / ou dudit copolymère, tel que mesuré par une balance-dessicateur commercialisée par la société METTLER-TOLEDO™ sous le nom de HR83, la
5 mesure étant réalisée par séchage à 150°C jusqu'à obtenir une perte en masse inférieure à 1 mg pendant 30 secondes.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comporte une étape éventuelle e), ultérieure à l'étape d), qui consiste à mettre en solution
10 aqueuse le produit obtenu à l'issue de l'étape d), puis éventuellement à neutraliser totalement ou partiellement ledit produit par un ou plusieurs agents de neutralisation.

14 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les agents de neutralisation sont choisis parmi ceux disposant d'une fonction neutralisante
15 monovalente et sont alors préférentiellement choisis parmi les cations alcalins, et très préférentiellement choisis parmi le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou sont préférentiellement choisis parmi les amines primaires, secondaires, tertiaires aliphatiques et / ou cycliques, et très préférentiellement choisis parmi la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et
20 diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine, ou sont choisis parmi les agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante divalente et sont préférentiellement choisis parmi les cations divalents alcalino-terreux, et sont très préférentiellement choisis parmi le magnésium, le calcium, le zinc, ou sont choisis parmi les agents de neutralisation
25 disposant d'une fonction neutralisante trivalente et consistent préférentiellement en l'aluminium, ou sont choisis parmi les agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante plus élevée que la fonction trivalente, ou sont choisis parmi leurs mélanges.

30 15 - Polymères peignes, obtenus par le procédé selon l'une des revendications 1 à 12, à l'état sec, disposant d'une chaîne principale (méth)acrylique et de groupements latéraux polyoxyalkylés greffés, caractérisés en ce qu'ils présentent un taux de

greffage supérieur à 70 %, préférentiellement 80 %, très préférentiellement 90 %, tel que mesuré par GPC.

5 16 - Polymères peigne, à l'état sec, selon la revendication 15, caractérisés en ce qu'ils présentent un taux de matière sèche supérieur à 80 %, préférentiellement supérieur à 85 %, très préférentiellement supérieur à 90 %, et extrêmement préférentiellement supérieur à 95 % de leur poids, tel que mesuré par une balance-dessiccateur commercialisée par la société METTLER-TOLEDO™ sous le nom de HR83, la mesure étant réalisée par séchage à 150°C jusqu'à obtenir une perte en
10 masse inférieure à 1 mg pendant 30 secondes.

17 - Polymères peignes, obtenus par le procédé selon l'une des revendications 1 à 14, en solution aqueuse, disposant d'une chaîne principale (méth)acrylique et de groupements latéraux polyoxyalkylés greffés, caractérisés en ce qu'ils présentent un
15 taux de greffage supérieur à 70 %, préférentiellement 80 %, très préférentiellement 90 %, tel que mesuré par GPC.

18 - Formulations contenant des matières minérales ou organiques, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins un polymère peigne selon l'une des revendications
20 15 à 17.

19 - Formulations selon la revendication 18, caractérisées en ce qu'elles sont des formulations aqueuses contenant des matières minérales ou organiques, lesdites formulations étant choisies parmi des dispersions ou des suspensions aqueuses de
25 matières minérales ou organiques, contenant éventuellement un agent de dispersion et / ou un agent d'aide au broyage et / ou un agent anti sédimentation et / ou un agent épaississant, ou des compositions aqueuses à base de liants hydrauliques, et sont préférentiellement des bétons, des mortiers, des laitiers, des coulis, des plâtres, ou des sauce de couchage papetière, ou des peintures, ou des formulations cosmétiques
30 ou détergentes, ou des formulations textiles, ou des formulations céramiques, ou des boues de forage.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 706673
FR 0800233

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 900 930 A (COATEX SAS [FR]) 16 novembre 2007 (2007-11-16) * revendications 1-28 * -----	1-19	C08F20/28 C08F20/58 C08F8/14 C08F8/32 C08G81/02
A	PRITCHARD: PLASTIC ADDITIVES: AN A-Z REFERENCE, 1998, XP008094530 * page 568 - page 571 * -----	1-19	
A	IONESCU: "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes" 2005, 19000101, XP008094529 * page 146 - page 148 * -----	1-19	
A	US 6 433 114 B1 (KINOSHITA MITSUO [JP] ET AL) 13 août 2002 (2002-08-13) * revendications 1-26 * -----	1-19	
A	US 2002/132946 A1 (KISTENMACHER AXEL [DE] ET AL) 19 septembre 2002 (2002-09-19) Copolymer 8 * alinéas [0014], [0038] - [0041], [0061] * -----	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C04B C08G A61K C11D D21H C09K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 juillet 2008		Dalet, Pierre	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0800233 FA 706673

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **23-07-2008**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2900930 A	16-11-2007	W0 2007132322 A1	22-11-2007
US 6433114 B1	13-08-2002	JP 3610310 B2	12-01-2005
		JP 2002265594 A	18-09-2002
US 2002132946 A1	19-09-2002	AUCUN	