

(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
05 avril 2018 (05.04.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/060652 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 220/28 (2006.01) *D21H 19/60* (2006.01)

C09D 1/12 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/052670

(22) Date de dépôt international :

29 septembre 2017 (29.09.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1659429

30 septembre 2016 (30.09.2016) FR

(71) Déposant : COATEX [FR/FR] ; 35 rue Ampère, 69730 GENAY (FR).

(72) Inventeurs : MATTER, Yves ; 18, les Grandes Terres, 69650 QUINCIEUX (FR). SUAU, Jean-Marc ; 60 Chemin Perrault, 69480 LUCENAY (FR). BONY, Francis ; 10 chemin Pierre-Alexandre Guillet, 69650 QUINCIEUX (FR). DUPONT, François ; 85 rue Deleuvre, 69004 LYON (FR).

(74) Mandataire : BALMEFREZOL, Ludovic ; 35 rue Ampère, 69730 Genay (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(54) Title: THICKENING ANIONIC COPOLYMER

(54) Titre : COPOLYMÈRE ANIONIQUE ÉPAISSISSANT

(57) Abstract: The invention relates to a copolymer obtained by polymerisation reaction of at least three comonomers: a first anionic monomer, a second monomer comprising an olefin unsaturation, and a third monomer comprising a hydrophobic group. The invention likewise relates to the use of said copolymer as a thickening agent, in particular in aqueous suspensions of mineral particles with high solids content. The copolymer according to the invention makes it possible to improve the compromise between viscosity with high shear gradient and viscosity with low shear gradient, while also improving water retention inside the suspension.

(57) Abrégé : L'invention concerne un copolymère obtenu par réaction de polymérisation d'au moins trois comonomères, un premier monomère anionique, un deuxième monomère comprenant une insaturation oléfinique, un troisième monomère comprenant un groupement liydrophobe. L'invention concerne également l'utilisation de ce copolymère comme agent épaississant, notamment dans des suspensions aqueuses de particules minérales à extrait sec élevé. Le copolymère selon l'invention permet d'améliorer le compromis entre la viscosité sous haut gradient de cisaillement et la viscosité sous faible gradient de cisaillement, tout en améliorant la rétention d'eau au sein de la suspension,



WO 2018/060652 A1

COPOLYMÈRE ANIONIQUE ÉPAISSISSANT

DESCRIPTION

L'invention concerne un copolymère obtenu par réaction de polymérisation d'au moins
5 trois comonomères, un premier monomère anionique, un deuxième monomère comprenant
une insaturation oléfinique, un troisième monomère comprenant un groupement
hydrophobe. L'invention concerne également l'utilisation de ce copolymère comme agent
épaississant, notamment dans des suspensions aqueuses de particules minérales à extrait
10 sec élevé. Le copolymère selon l'invention permet d'améliorer le compromis entre la
viscosité sous haut gradient de cisaillement et la viscosité sous faible gradient de
cisaillement, tout en améliorant la rétention d'eau au sein de la suspension.

On connaît des copolymères épaississants utilisés pour la préparation de suspensions
aqueuses de particules minérales, notamment pour la préparation de sauces de couchage
papetières.

15 Outre l'amélioration des propriétés finales du papier préparé au moyen de ces sauces de
couchage, il est également nécessaire d'améliorer les conditions de préparation et les
conditions de mise en œuvre de ces suspensions aqueuses de particules minérales.

Concernant les propriétés finales du papier, l'importance des propriétés optiques doit être
soulignée, en particulier la blancheur du papier. L'amélioration des propriétés mécaniques
20 du papier doit également être visée.

Concernant les propriétés des suspensions aqueuses de particules minérales, leur teneur
élevée en particules minérales doit être recherchée. De plus, ces suspensions doivent avoir
des viscosités sous différents gradients de cisaillement qui permettent de les utiliser
efficacement, en particulier lors de leur application à la surface d'une feuille de papier. Ces
25 suspensions doivent avoir une viscosité apparente, donc sous faible gradient de
cisaillement, qui soit bien adaptée à une application efficace.

Elles doivent également avoir une viscosité sous haut gradient de cisaillement, en
particulier viscosité ACAV, qui soit réduite afin qu'un excédent de suspension aqueuse
puisse être facilement éliminé, en particulier au moyen d'une racle, sans altérer la couche
30 appliquée sur le papier. En effet, une sauce de couchage ayant une viscosité sous haut
gradient de cisaillement élevée nécessitera une pression de lame plus élevée pour pouvoir
contrôler le poids de couche déposé sur le papier. À défaut, un phénomène indésirable
risque d'apparaître : le débordement de la sauce pouvant conduire à la formation de

bavures ou de perles à la surface du papier couché. Des défauts, notamment des rayures, peuvent alors également apparaître.

Par ailleurs, augmenter les viscosités sous haut et bas gradients de cisaillement peut avoir des conséquences sur le phénomène de migration de l'eau et des substances hydrosolubles à travers le papier. Cette migration doit être réduite le plus possible, en particulier afin d'éviter une évolution de la rhéologie de la sauce de couchage non utilisée et recyclée dans le procédé de couchage. Il est donc nécessaire de bien contrôler la rétention d'eau de la sauce de couchage.

De plus, la viscosité des suspensions doit être contrôlée et permettre qu'elles puissent être pompées ou filtrées facilement, notamment dans les circuits d'alimentation des procédés de couchage du papier.

Ces suspensions doivent également permettre de limiter, voire d'éviter, la formation de mousses ou d'éclaboussures. Elles doivent également limiter ou éviter la sédimentation des particules utilisées.

La compatibilité des différents constituants d'une sauce de couchage papetière doit également être prise en compte. Notamment, il est important que le copolymère épaississant et le latex liant utilisés aient une bonne compatibilité.

FR 2963939 concerne une sauce de couchage papetière qui comprend un copolymère préparé à partir d'un monomère hydrophobe indispensable qui est le styrène ou bien un ester (méth)acrylique, par exemple l'acrylate d'éthyle qui ne comprend pas de groupement éthoxylé ou propoxylé. FR 2972349 concerne une formulation cosmétique qui contient un copolymère peigne non-hydrosoluble du même type. EP 2933280 divulgue un polymère de contrôle de la rhéologie d'une composition lavante ou d'une composition cosmétique préparé à partir de 5 monomères dont au moins un monomère non-ionique. US 2014 0178325 et FR 2810261 divulguent un polymère de type HASE à base d'acrylate d'éthyle.

Les agents polymériques utilisés comme agents épaississants ne permettent pas toujours d'apporter de solution satisfaisante à ces différents problèmes.

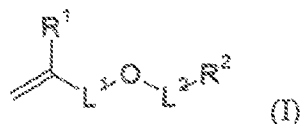
Il existe donc un besoin de disposer d'agents épaississants améliorés.

Le copolymère selon l'invention permet d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes des agents épaississants de l'état de la technique.

Ainsi, l'invention fournit un copolymère (P1) obtenu par réaction de polymérisation :

(a1) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable,

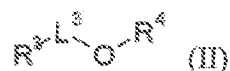
(b1) d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- R¹ et R², identiques ou différents, représentent indépendamment H ou CH₃,
- 5 - L¹ représente indépendamment un groupement choisi parmi C(O), CH₂ et CH₂-CH₂,
- L² représente indépendamment un groupement choisi parmi (CH₂-CH₂O)_x, (CH(CH₃)CH₂O)_y et leurs combinaisons et
- x et y, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre
- 10 entier ou décimal compris entre 0,1 et 150, x est strictement supérieur à y et la somme x+y est comprise entre 10 et 150 et

(c1) d'au moins un monomère de formule (II) :



dans laquelle :

- 15 - R³ représente indépendamment un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable,
- R⁴ représente indépendamment un groupe hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique comprenant de 6 à 40 atomes de carbone,
- 20 - L³ représente indépendamment un groupement choisi parmi (OCH₂-CH₂)_m, (OCH(CH₃)CH₂)_n et leurs combinaisons et
- m et n, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal compris entre 0,1 et 150, m est strictement supérieur à n et la somme m+n est comprise entre 10 et 150.

25 De préférence selon l'invention, le monomère anionique (a1) comprend au moins une insaturation éthylénique polymérisable.

Le copolymère (P1) peut être obtenu par réaction de polymérisation mettant en œuvre un ou au moins deux monomères anioniques (a1) différents et comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence une insaturation éthylénique

30 polymérisable.

De préférence, la réaction de polymérisation met en œuvre deux monomères anioniques (a1) différents et comprend au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence une insaturation éthylénique polymérisable.

De manière préférée, le monomère (a1) est un monomère anionique comprenant au moins
5 une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique. De préférence, il s'agit d'un acide choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, leurs mélanges et leurs sels, de manière plus préférée l'acide acrylique ou un de ses sels.

Outre l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, leurs sels et leurs mélanges, le monomère anionique (a1) peut également leur associer au moins un autre monomère anionique choisi
10 parmi acide crotonique, acide itaconique et acide maléique. Un tel monomère anionique supplémentaire est alors mis en œuvre en une quantité inférieure à la quantité de monomère (a1).

Selon l'invention, le ratio en poids des deux monomères anioniques (a1) peut varier assez largement. De manière préférée, ce ratio va de 5 à 150, de préférence de 10 à 120.

Avantageusement, la réaction de polymérisation met en œuvre de l'acide acrylique et de
15 l'acide méthacrylique ainsi que leurs sels. Également avantageusement, ils sont mis en œuvre en un ratio en poids (acide acrylique/acide méthacrylique) allant de 5 à 150, de préférence allant de 10 à 120.

Lors de la réaction de polymérisation, la quantité de monomère (a1) peut varier assez
20 largement. De manière préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre de 5 % à 30 % en poids, de préférence de 6 % à 25 % en poids, plus préférentiellement de 8 % à 15 % en poids de monomère (a1), par rapport à la quantité totale en poids de monomères.

Outre le monomère (a1), la réaction de polymérisation met également en œuvre un monomère (b1) de formule (I).

25 De manière préférée, le monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel :

- R^1 représente H ou
- L^1 représente un groupement choisi parmi C(O) et CH₂ ou
- L^2 représente un groupement combinant (CH₂-CH₂O)_x et (CH(CH₃)CH₂O)_y ou
- x représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 ou
- 30 - y représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 ou
- x est strictement supérieur à y et la somme x+y est comprise entre 10 et 150.

De manière plus préférée, le monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel :

- R^1 représente H,
- L^1 représente un groupement choisi parmi C(O) et CH₂,

- L^2 représente un groupement combinant $(CH_2-CH_2O)_x$ et $(CH(CH_3)CH_2O)_y$,
- x représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140,
- y représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 et
- x est strictement supérieur à y et la somme $x+y$ est comprise entre 10 et 150.

5 De manière également préférée, le monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel :

- x représente un nombre entier ou décimal compris entre 15 et 140,
- y représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 135 et
- x est strictement supérieur à y et la somme $x+y$ est comprise entre 10 et 150.

10 De manière également préférée, le monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel :

- R^1 représente H ou
- L^1 représente un groupement choisi parmi C(O) et CH_2 ou
- L^2 représente un groupement combinant $(CH_2-CH_2O)_x$ et $(CH(CH_3)CH_2O)_y$ ou
- 15 - x représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 ou
- y représente 0.

De manière plus préférée, le monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel :

- R^1 représente H,
- L^1 représente un groupement choisi parmi C(O) et CH_2 ,
- 20 - L^2 représente un groupement combinant $(CH_2-CH_2O)_x$ et $(CH(CH_3)CH_2O)_y$,
- x représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 et
- y représente 0.

De manière également préférée, le monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel :

- 25 - x représente un nombre entier ou décimal compris entre 15 et 140 et
- y représente 0.

De manière particulièrement préférée, le monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel x représente un nombre entier ou décimal compris entre 15 et 80 et y représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 65.

30 De manière plus particulièrement préférée, le monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel x représente un nombre entier ou décimal compris entre 30 et 65 et y représente un nombre entier ou décimal compris entre 15 et 40.

Des monomères (b1) encore plus particulièrement préférés sont des composés de formule (I) pour lesquels x représente un nombre entier ou décimal compris entre 40 et 60 et y représente un nombre entier ou décimal compris entre 20 et 30.

Un exemple préféré de monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel x
5 représente 46 et y représente 15.

De manière également particulièrement préférée, le monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel x représente un nombre entier ou décimal compris entre 15 et 80 et y représente 0.

De manière plus particulièrement préférée, le monomère (b1) est un composé de formule
10 (I) pour lequel x représente un nombre entier ou décimal compris entre 30 et 65 et y représente 0.

Des monomères (b1) encore plus particulièrement préférés sont des composés de formule (I) pour lesquels x représente un nombre entier ou décimal compris entre 40 et 60 et y représente 0.

Un autre exemple préféré de monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel x
15 représente 50 et y représente 0.

Lors de la réaction de polymérisation, la quantité de monomère (b1) peut varier assez largement. De manière préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre de 60 % à 90 % en poids, de préférence de 65 % à 90 % en poids, plus préférentiellement de 75 % à
20 90 % en poids ou de 75 % à 85 % en poids de monomère (b1), par rapport à la quantité totale en poids de monomères.

Outre les monomères (a1) et (b1), la réaction de polymérisation met également en œuvre un monomère (c1).

Le copolymère (P1) peut être obtenu par réaction de polymérisation mettant en œuvre un
25 ou au moins deux monomères (c1) différents. La mise en œuvre d'un ou de deux monomères (c1) différents est préférée.

Pour le monomère de formule (II), R^3 , identique ou différent, peut représenter indépendamment un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable choisie parmi une fonction ester d'un dérivé choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, acide maléique, acide itaconique, acide crotonique, de préférence un
30 groupement comprenant une fonction choisie parmi acrylate, méthacrylate, acryluréthane et méthacryluréthane, en particulier une fonction méthacrylate. R^3 peut également représenter un groupement vinyl, un groupement allyl, un groupement méthallyl ou un groupement isoprényl.

De manière préférée, le monomère (c1) est un monomère de formule (II) dans laquelle R^4 représente indépendamment un groupe hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique comprenant de 6 à 40 atomes de carbone.

De manière également préférée, le monomère (c1) est un monomère de formule (II) dans laquelle m et n, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal compris entre 0,1 et 150, m est strictement supérieur à n et la somme m+n est comprise entre 10 et 150.

Plus préférentiellement, le monomère (c1) est un composé de formule (II) dans laquelle :

- m représente un nombre entier ou décimal compris entre 15 et 140,
- n représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 135 et
- m est strictement supérieur à n et la somme m+n est comprise entre 10 et 150.

Encore plus préférentiellement, le monomère (c1) est un composé de formule (II) dans laquelle :

- R^3 , identique ou différent, représente indépendamment un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable choisie parmi une fonction ester d'un dérivé choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, acide maléique, acide itaconique, acide crotonique, de préférence un groupement comprenant une fonction choisie parmi acrylate, méthacrylate, acryluréthane et méthacryluréthane, en particulier une fonction méthacrylate ou
- R^4 , identique ou différent, représente indépendamment un groupe C_6 - C_{40} -alkyl linéaire ou ramifié, de préférence un groupe C_8 - C_{22} -alkyl linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupe C_8 - C_{16} -alkyl linéaire ou ramifié ou
- L^3 représente un groupement $(OCH_2CH_2)_m$ ou
- m représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 ou
- n représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 ou
- m est strictement supérieur à n et la somme m+n est comprise entre 10 et 150.

Bien plus préférentiellement, le monomère (c1) est un composé de formule (II) dans laquelle :

- R^3 , identique ou différent, représente indépendamment un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable choisie parmi une fonction ester d'un dérivé choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, acide maléique, acide itaconique, acide crotonique, de préférence un groupement comprenant une fonction choisie parmi acrylate, méthacrylate, acryluréthane et méthacryluréthane, en particulier une fonction méthacrylate,

- R^4 représente indépendamment un groupe C_6 - C_{40} -alkyl linéaire ou ramifié, de préférence un groupe C_8 - C_{22} -alkyl linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupe C_8 - C_{16} -alkyl linéaire ou ramifié,
- L^3 représente un groupement $(OCH_2CH_2)_m$ et
- 5 - m représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140.

Lors de la réaction de polymérisation, la quantité de monomère (c1) peut varier assez largement. De manière préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre de 0,5 % à 30 % en poids, de préférence de 1 % à 25 % en poids, plus préférentiellement de 2 % à 15 % en poids de monomère (c1), par rapport à la quantité totale en poids de monomères.

10 Outre les monomères (a1), (b1) et (c1), la réaction de polymérisation peut également mettre en œuvre un monomère supplémentaire comprenant au moins deux insaturations éthyléniques. Ce monomère supplémentaire est généralement un monomère réticulant.

Ainsi, le copolymère (P1) peut être obtenu par réaction de polymérisation mettant également en œuvre :

15 (d1) de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), méthacrylate de 2-sulfoéthyl, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate ou un de leurs sels ou (e1) au moins un monomère réticulant ou au moins un monomère comprenant au moins deux insaturations oléfiniques.

De manière avantageuse selon l'invention, le monomère (d1) peut être mis en œuvre sous la forme d'un sel. Des exemples de sels de l'AMPS sont les sels de métaux alcalins tels les sels de sodium, de potassium ou de lithium, les sels de métaux alcalino-terreux tels les sels de calcium ou de magnésium, les sels d'ammonium, les sels d'ammonium alkylé tels les sels de 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP), d'éthanolamine, de diéthanolamine, de triéthanolamine,

25 Les sels d'AMPS préférés sont les sels de sodium et d'ammonium.

Lors de la réaction de polymérisation, la quantité de monomère (d1) peut varier assez largement. De manière préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre de 0,1 % à 7 % en poids, de préférence de 0,5 % à 5 % en poids, plus préférentiellement de 1 % à 3 % en poids de monomère (d1), par rapport à la quantité totale en poids de monomères.

30 De manière avantageuse selon l'invention, le monomère (e1) est un composé comprenant au moins deux groupements fonctionnels réactifs, notamment deux insaturations oléfiniques polymérisables. De préférence, le monomère (e1) est un composé comprenant au moins deux insaturations éthyléniques. De tels monomères (e1) sont connus en tant que tels.

Comme monomère (e1), on peut citer des monomères insaturés réticulants, par exemple des monomères aromatiques polyinsaturés comme divinylbenzène, divinyl naphthalène et trivinylbenzène, des monomères alicycliques polyinsaturés, par exemple 1,2,4-trivinylcyclohexane, esters d'acide phthalique difonctionnels comme diallyl phthalate, ethers polyalkenyl tels triallyl pentaérythritol, diallyl pentaérythritol, diallyl sucrose, octaallyl sucrose et triméthylolpropane diallyl ether, esters polyinsaturés de polyalcools ou de polyacides comme 1,6-hexanediol di(méth)acrylate, tétraméthylène tri(méth)acrylate, allyl acrylate, diallyl itaconate, diallyl fumarate, diallyl maléate, triméthylolpropane tri(méth)acrylate, triméthylolpropane di(méth)acrylate, poly(alkylèneoxy) glycol di(méth)acrylates et polyéthylène glycol di(méth)acrylate, alkylène bisacrylamides comme méthylènebisacrylamide et propylène bisacrylamide, dérivés hydroxy ou carboxy de méthylène bis-acrylamide comme N,N'-bisméthylol méthylène bisacrylamide, polyalkylèneglycol di(méth)acrylates comme éthylèneglycol di(méth)acrylate, diéthylèneglycol di(méth)acrylate, triéthylèneglycol di(méth)acrylate, allyl méthacrylate, éthylène glycol diméthacrylate, butylène glycol diméthacrylate, pentaérythritol di-, tri- et tetra-acrylates, poly(alkylèneoxy)glycol di(méth)acrylates tels polyéthylène glycol diacrylates, bisphénol A diacrylates, butanediol diméthacrylate, 2,2-diméthylpropanediol diméthacrylate, phénylène diacrylate et leurs mélanges.

Lors de la réaction de polymérisation, la quantité de monomère (e1) peut varier assez largement. De manière préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre de 0,01 % à 5 % en poids, de préférence de 0,05 % à 3 % en poids, plus préférentiellement de 0,05 % à 1 % en poids de monomère (e1), par rapport à la quantité totale en poids de monomères. L'invention concerne également des compositions aqueuses comprenant de l'eau et au moins un copolymère selon l'invention. Ces compositions aqueuses selon l'invention peuvent également comprendre d'autres polymères.

Ainsi, l'invention fournit une composition (C1) comprenant au moins un copolymère (P1) selon l'invention et de l'eau. De manière préférée, la composition (C1) comprend, sec pour sec, de 10 % à 60 %, de préférence de 20 % à 40 % en poids de copolymère (P1), par rapport à la quantité totale en poids de composition.

L'invention fournit également une composition (C2) comprenant au moins un copolymère (P1) selon l'invention, de l'eau et au moins un polymère (P2) de type HASE. De manière préférée, la composition (C2) comprend, sec pour sec :

- de 60 % à 95 %, de préférence de 65 % à 75 % en poids de copolymère (P1) et

- de 5 % à 40 %, de préférence de 25 % à 35 % en poids de polymère (P2) de type HASE, par rapport à la quantité totale en poids de composition.

L'invention fournit également une composition (C3) comprenant au moins un copolymère (P1) selon l'invention, de l'eau et au moins un polymère (P3) de type ASE. De manière préférée, la composition (C3) comprend, sec pour sec :

- de 40 % à 95 %, de préférence de 60 % à 95 % en poids de copolymère (P1) et
- de 5 % à 60 %, de préférence de 5 à 40 % en poids de polymère (P3) de type ASE, par rapport à la quantité totale en poids de composition.

L'invention fournit également une composition (C4) comprenant au moins un copolymère (P1) selon l'invention, de l'eau, au moins un polymère (P2) de type HASE et au moins un polymère (P3) de type ASE. De manière préférée, la composition (C4) comprend, sec pour sec :

- de 40 % à 95 %, de préférence de 60 % à 95 % en poids de copolymère (P1),
- de 1 % à 59 %, de préférence de 1 % à 39 % en poids de polymère (P2) de type HASE et
- de 1 % à 59 %, de préférence de 1 % à 39 % en poids de polymère (P3) de type ASE, par rapport à la quantité totale en poids de composition.

De préférence selon l'invention, pour les compositions selon l'invention, le polymère (P2) de type HASE est sous la forme d'une émulsion comprenant de l'eau et au moins un copolymère obtenu par réaction de polymérisation :

(a2) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique,

(b2) d'au moins un ester d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique et l'acide maléique, de préférence l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique,

(c2) d'au moins un composé de formule (III) :



dans laquelle :

- p et q, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal inférieur à 150, p ou q est différent de 0,
- OE représente indépendamment un groupement CH_2CH_2O ,

- OP représente indépendamment un groupement choisi parmi $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$,
- R^5 représente un groupement C_6 - C_{40} -alkyl, linéaire ou ramifié, de préférence un groupement C_8 - C_{20} -alkyl, linéaire ou ramifié et
- 5 - R^6 représente un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un groupement acrylate ou un groupement méthacrylate, éventuellement
- (d2) d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, méthacrylate de 2-sulfoéthyl, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate ou un de leurs sels,
- 10 éventuellement
- (e2) d'au moins un monomère réticulant ou au moins un monomère comprenant au moins deux insaturations oléfiniques.

De manière préférée selon l'invention :

- p représente un nombre entier ou décimal allant de 20 à 40 et q est nul ou
- 15 - p et q représentent indépendamment un nombre entier ou décimal allant de 5 à 100 ou
- le rapport p/q va de 90/10 à 70/30.

Le monomère (d2) peut être défini de manière analogue au monomère (d1) et le monomère (e2) peut être défini de manière analogue au monomère (e1).

- 20 De manière préférée selon l'invention, le copolymère (P2) de type HASE est obtenu par réaction de polymérisation :

- de 15 % à 55 % en poids, de préférence de 35 % à 45 % en poids de monomère (a2), par rapport à la quantité totale en poids de monomères, de préférence d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou de leurs mélanges,
- 25 - de 40 % à 84 % en poids, de préférence de 45 % à 55 % en poids de monomère (b2), par rapport à la quantité totale en poids de monomères, de préférence d'un ester d'acide acrylique, d'un ester d'acide méthacrylique ou de leurs mélanges et
- de 1 % à 20 % en poids, de préférence de 3 % à 15 % en poids de monomère (c2), par rapport à la quantité totale en poids de monomères.

- 30 Un polymère (P2) de type HASE particulier selon l'invention est obtenu par réaction de polymérisation :

- de 30 % en poids de monomère (a2), de préférence d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou de leurs mélanges,

- de 65 % en poids de monomère (b2), de préférence d'un ester d'acide acrylique, d'un ester d'acide méthacrylique ou de leurs mélanges et
- de 5 % en poids de monomère (c2), par rapport à la quantité totale en poids de monomères.

5 Un autre polymère (P2) de type HASE particulier selon l'invention est obtenu par réaction de polymérisation :

- de 35 % en poids de monomère (a2), de préférence d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou de leurs mélanges,
- de 60 % en poids de monomère (b2), de préférence d'un ester d'acide acrylique, d'un ester d'acide méthacrylique ou de leurs mélanges et
- de 5 % en poids de monomère (c2), par rapport à la quantité totale en poids de monomères.

De manière également préférée selon l'invention, le polymère (P3) de type ASE est sous la forme d'une émulsion comprenant de l'eau et au moins un copolymère obtenu par réaction de polymérisation :

- (a3) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique,
- (b3) d'au moins un ester d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique et l'acide maléique, de préférence l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, éventuellement
- (d3) de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, méthacrylate de 2-sulfoéthyl, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate ou un de leurs sels, éventuellement
- (e3) au moins un monomère réticulant ou au moins un monomère comprenant au moins deux insaturations oléfiniques.

Le monomère (d3) peut être défini de manière analogue au monomère (d1) et le monomère (e3) peut être défini de manière analogue au monomère (e1).

30 De manière préférée selon l'invention, le copolymère (P3) de type ASE est obtenu par réaction de polymérisation :

- de 15 % à 55 % en poids, de préférence de 35 % à 55 % en poids de monomère (a3), par rapport à la quantité totale en poids de monomères, de préférence d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique et

- de 45 % à 85 % en poids, de préférence de 45 % à 65 % en poids de monomère (b3), par rapport à la quantité totale en poids de monomères, de préférence d'un ester d'acide acrylique ou d'un ester d'acide méthacrylique.

5 Selon l'invention, les compositions (C1), (C2), (C3) et (C4) peuvent être mises en œuvre seules ou bien peuvent être combinées. De telles combinaisons peuvent se présenter sous la forme d'un produit comprenant au moins deux compositions (C1), (C2), (C3) ou (C4). Ainsi, l'invention fournit un produit comprenant au moins deux ou trois compositions selon l'invention, de préférences deux compositions choisies indépendamment parmi les compositions (C1), (C2) et (C3) selon l'invention.

10 Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre au moins une charge de particules minérales, de préférence de particules minérales, naturelles ou synthétiques, de carbonate de calcium (naturel ou synthétique), de talc, de dolomie, de kaolin, de dioxyde de titane. Elles peuvent également comprendre au moins un agent liant de type latex. Les compositions selon l'invention peuvent également combiner au moins un agent liant
15 synthétique ou d'origine naturelle, par exemple un latex, de l'amidon, des protéines de soja, et au moins une charge de particules minérales, de préférence de particules minérales, naturelles ou synthétiques, de carbonate de calcium (naturel ou synthétique), de talc, de dolomie, de kaolin, de dioxyde de titane.

L'utilisation d'une composition aqueuse selon l'invention pour préparer une sauce de
20 couchage papetière fait également partie de l'invention. Ainsi, l'invention fournit une sauce de couchage papetière comprenant au moins une composition selon l'invention.

Les sauces de couchage papetières préparées selon l'invention sont particulièrement avantageuses lors de la préparation d'une couche de revêtement primaire (pré-couche) ou lors de la préparation d'une couche de revêtement final de papier (top-couche) ou encore
25 d'une simple couche.

Les compositions selon l'invention peuvent également être mises en œuvre pour préparer une composition de revêtement, de préférence une peinture, une composition d'encre, de préférence une composition d'encre pour imprimante à jet d'encre, d'une composition de soin, de préférence d'une composition de soin du corps ou des cheveux.

30 L'invention fournit également un agent d'épaississement comprenant au moins un copolymère selon l'invention ou au moins une composition selon l'invention.

Cet agent selon l'invention peut être mis en œuvre pour préparer une composition de revêtement, de préférence une peinture, une composition d'encre, de préférence une composition d'encre pour imprimante à jet d'encre, une composition de soin, de préférence

une composition de soin du corps ou des cheveux. L'utilisation d'un tel agent pour préparer une sauce de couchage papetière fait également partie de l'invention.

Les caractéristiques particulières, avantageuses ou préférées des copolymères selon l'invention, en particulier du copolymère (P1) selon l'invention, permettent de définir de

5 manière analogue des compositions, des agents ou des utilisations selon l'invention.

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les différents aspects de l'invention.

EXEMPLES

10 Toutes les réactions de synthèse de copolymères décrits ont été réalisées dans un réacteur cylindrique en verre d'un volume utile de 1 L équipé d'une agitation mécanique de type ancre et d'un système de chauffage par bain d'huile. Une agitation est maintenue pendant toute la durée de la synthèse.

A - Préparation et caractérisation de copolymères selon l'invention

Exemple A1

15 Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 513,7 g d'eau désionisée, 217 g d'un macromonomère méthacrylate de poly(éthylène glycol-co-propylène glycol) de masse moléculaire 3 000 g/mol (correspondant en moyenne à 46 unités d'oxyde d'éthylène et 15 unités d'oxyde de propylène réparties aléatoirement), 19,9 g d'acide acrylique, 6,5 g d'acide méthacrylique et 24 g d'un monomère méthacrylate

20 de tristyrylphénol éthoxylé avec 25 unités d'oxyde d'éthylène.

Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 1,0 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

Dans un second récipient, de type bécher en verre, on pèse 1,5 g de persulfate d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

25 Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67°C. On cuit alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65°C ± 1°C.

En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium suffisante pour atteindre un pH de 5,8 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour

30 atteindre un extrait sec de 28 %.

Exemple A2

Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 515 g d'eau désionisée, 195,2 g d'un macromonomère méthacrylate de poly(éthylène glycol-co-

propylène glycol) de masse moléculaire 3 000 g/mol (correspondant en moyenne à 46 unités d'oxyde d'éthylène et 15 unités d'oxyde de propylène réparties aléatoirement), 23,1 g d'acide méthacrylique et 24 g d'un monomère méthacrylate de n-dodécanol éthoxylé avec 23 unités d'oxyde d'éthylène.

5 Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 1,1 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

Dans un second récipient, de type béccher en verre, on pèse 0,85 g de persulfate d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

10 Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67°C. On cuit alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65°C ± 1°C.

En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium suffisante pour atteindre un pH de 5,5 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour atteindre un extrait sec de 25 %.

15

Exemple A3

Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 515 g d'eau désionisée, 194,1 g d'un macromonomère méthacrylate de poly(éthylène glycol-co-propylène glycol) de masse moléculaire 3 000 g/mol (correspondant en moyenne à 20 46 unités d'oxyde d'éthylène et 15 unités d'oxyde de propylène réparties aléatoirement), 24,5 g d'acide acrylique et 24,5 g d'un monomère méthacrylate d'oxo-dodécanol éthoxylé avec 30 unités d'oxyde d'éthylène.

Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 0,6 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

25 Dans un second récipient, de type béccher en verre, on pèse 0,85 g de persulfate d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67°C. On cuit alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65°C ± 1°C.

30 En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium suffisante pour atteindre un pH de 4,5 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour atteindre un extrait sec de 28 %.

Exemple A4

Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 505 g d'eau désionisée, 207,1 g d'un macromonomère méthacrylate de poly(éthylène glycol-co-propylène glycol) de masse moléculaire 3 000 g/mol (correspondant en moyenne à
5 46 unités d'oxyde d'éthylène et 15 unités d'oxyde de propylène réparties aléatoirement), 24,5 g d'acide acrylique et 12,2 g d'un monomère méthacrylate d'oxo-dodécanol éthoxylé avec 30 unités d'oxyde d'éthylène.

Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 0,6 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

10 Dans un second récipient, de type bécher en verre, on pèse 0,85 g de persulfate d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67°C. On cuit alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65°C ± 1°C.

15 En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium suffisante pour atteindre un pH de 4,5 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour atteindre un extrait sec de 30 %.

Exemple A5

20 Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 500 g d'eau désionisée, 215,0 g d'un macromonomère méthacrylate de poly(éthylène glycol-co-propylène glycol) de masse moléculaire 3 000 g/mol (correspondant en moyenne à 46 unités d'oxyde d'éthylène et 15 unités d'oxyde de propylène réparties aléatoirement), 24,5 g d'acide acrylique et 4,4 g d'un monomère méthacrylate d'oxo-dodécanol éthoxylé
25 avec 30 unités d'oxyde d'éthylène.

Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 0,6 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

Dans un second récipient, de type bécher en verre, on pèse 0,85 g de persulfate d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

30 Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67°C. On cuit alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65°C ± 1°C.

En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium suffisante pour atteindre un pH de 4,5 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour atteindre un extrait sec de 30 %.

5 Exemple A6

Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 520 g d'eau désionisée, 181,2 g d'un macromonomère méthacrylate de poly(éthylène glycol-co-propylène glycol) de masse moléculaire 3 000 g/mol (correspondant en moyenne à 46 unités d'oxyde d'éthylène et 15 unités d'oxyde de propylène réparties aléatoirement),
10 24,5 g d'acide acrylique et 36,7 g d'un monomère méthacrylate d'oxo-dodécanol éthoxylé avec 30 unités d'oxyde d'éthylène.

Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 0,6 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

Dans un second récipient, de type bécher en verre, on pèse 0,85 g de persulfate
15 d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67°C. On cuit alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65°C ± 1°C.

En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium
20 suffisante pour atteindre un pH de 4,5 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour atteindre un extrait sec de 28 %.

Exemple A7

Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 540 g d'eau désionisée, 168,3 g d'un macromonomère méthacrylate de poly(éthylène glycol-co-propylène glycol) de masse moléculaire 3 000 g/mol (correspondant en moyenne à 46 unités d'oxyde d'éthylène et 15 unités d'oxyde de propylène réparties aléatoirement),
25 24,5 g d'acide acrylique et 48,9 g d'un monomère méthacrylate d'oxo-dodécanol éthoxylé avec 30 unités d'oxyde d'éthylène.

Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 0,6 g de
30 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

Dans un second récipient, de type bécher en verre, on pèse 0,85 g de persulfate d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67°C. On cuit alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65°C ± 1°C.

5 En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium suffisante pour atteindre un pH de 5,0 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour atteindre un extrait sec de 28 %.

Exemple A8

10 Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 500 g d'eau désionisée, 217,3 g d'un macromonomère méthacrylate de poly(éthylène glycol-co-propylène glycol) de masse moléculaire 3 000 g/mol (correspondant en moyenne à 46 unités d'oxyde d'éthylène et 15 unités d'oxyde de propylène réparties aléatoirement), 24,5 g d'acide acrylique et 2,5 g d'un monomère méthacrylate d'oxo-dodécanol éthoxylé avec 30 unités d'oxyde d'éthylène.

15 Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 0,6 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

Dans un second récipient, de type béccher en verre, on pèse 0,85 g de persulfate d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

20 Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67°C. On cuit alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65°C ± 1°C.

En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium suffisante pour atteindre un pH de 5,6 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour atteindre un extrait sec de 30 %.

25

Exemple A9

30 Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 515 g d'eau désionisée, 194,1 g d'un macromonomère méthacrylate de poly(éthylène glycol-co-propylène glycol) de masse moléculaire 3 000 g/mol (correspondant en moyenne à 46 unités d'oxyde d'éthylène et 15 unités d'oxyde de propylène réparties aléatoirement), 24,5 g d'acide acrylique et 24,5 g d'un monomère méthacrylate de n-dodécanol éthoxylé avec 23 unités d'oxyde d'éthylène.

Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 0,6 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

Dans un second récipient, de type bécher en verre, on pèse 0,85 g de persulfate d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67 C. On cuit alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65 C   1 C.

En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium suffisante pour atteindre un pH de 5,2 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour atteindre un extrait sec de 30 %.

10 Exemple A10

Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 515 g d'eau désionisée, 200 g d'un macromonomère méthacrylate de poly( thyl ne glycol) de masse moléculaire 5 000 g/mol (correspondant à environ 110 unités d'oxyde d'éthylène), 24,5 g d'acide acrylique et 24,5 g d'un monomère méthacrylate de n-dodécanol éthoxylé avec 23 unités d'oxyde d'éthylène.

Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 0,6 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

Dans un second récipient, de type bécher en verre, on pèse 0,85 g de persulfate d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

20 Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67 C. On cuit alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65 C   1 C.

En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium suffisante pour atteindre un pH de 5,2 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour
25 atteindre un extrait sec de 25 %.

Exemple A11

Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 515 g d'eau désionisée, 194,1 g d'un macromonomère méthacrylate de poly( thyl ne glycol-co-propylène glycol) de masse moléculaire 3 000 g/mol (correspondant en moyenne à 46 unités d'oxyde d'éthylène et 15 unités d'oxyde de propylène réparties aléatoirement), 24,5 g d'acide acrylique et 24,5 g d'un monomère méthacrylate de n-docosanol éthoxylé avec 25 unités d'oxyde d'éthylène.

Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 0,6 g de 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

Dans un second récipient, de type bécher en verre, on pèse 0,85 g de persulfate d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

- 5 Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67 C. On cuit alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65 C   1 C.

En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium suffisante pour atteindre un pH de 5,5 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour
10 atteindre un extrait sec de 25 %.

Exemple A12

Dans le réacteur en verre, on introduit une charge initiale composée de 502 g d'eau désionisée, 207,1 g d'un macromonomère méthacrylate de poly( thyl ne glycol-co-propylène glycol) de masse moléculaire 3 000 g/mol (correspondant en moyenne à
15 46 unités d'oxyde d'éthylène et 15 unités d'oxyde de propylène réparties aléatoirement), 24,5 g d'acide acrylique et 12,2 g d'un monomère méthacrylate de n-dodécanol éthoxylé avec 23 unités d'oxyde d'éthylène.

Dans un premier récipient, de type seringue jetable, on pèse 0,6 g de
20 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctane.

Dans un second récipient, de type bécher en verre, on pèse 0,85 g de persulfate d'ammonium que l'on dissout dans 4,5 g d'eau désionisée.

Les réactifs du premier et second récipient sont introduits dans le réacteur de polymérisation lorsque le milieu réactionnel contenu dans celui-ci atteint 67 C. On cuit
25 alors pendant 2 heures en maintenant le milieu réactionnel à 65 C   1 C.

En fin de réaction, l'ensemble est neutralisé avec une quantité d'hydroxyde de sodium suffisante pour atteindre un pH de 4,6 et dilué avec une quantité d'eau suffisante pour
atteindre un extrait sec de 30 %.

30 Caractérisations des polymères selon l'invention

  l'aide d'une étuve à 110 C, on mesure l'extrait sec des produits synthétisés. On place 1 g de produit dans l'étuve pendant 1 h. La différence de masse avant et après séchage permet de déterminer l'extrait sec.

Le pH est mesuré à 25°C avec un pH-mètre de marque WTW équipé d'une électrode conventionnelle couplée à une sonde de température.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1. Les monomères mis en œuvre sont également définis dans le Tableau 1, leurs proportions respectives en masse par rapport à la quantité massique totale de monomères y sont indiquées. Les monomères (a1) AA et AMA sont respectivement l'acide acrylique et l'acide méthacrylique. Le macromonomère (b1) est le méthacrylate de poly(éthylène glycol-co-propylène glycol) (b1-1) de masse moléculaire 3 000 g/mol et le macromonomère (b1) est le méthacrylate de poly(éthylène glycol) (b1-2) de masse moléculaire 5 000 g/mol. Les différents monomères (c1) sont également définis.

Exemple	(a1) (quantité) (%)	(b1) (quantité) (%)	(c1) (quantité) (%)	viscosité (mPa.s)	extrait sec (%)	pH
A1	AA (7,5) + AMA (2,5)	b1-1 (84,5)	méthacrylate de tristyrylphenol-OE25 (5,5)	15 700	27,5	5,8
A2	AMA (11)	b1-1 (84)	méthacrylate de n- dodécanol-OE23 (5)	410	25,3	5,5
A3	AA (10)	b1-1 (80)	méthacrylate d'oxo- dodécanol-OE30 (10)	2 300	28	4,3
A4	AA (10)	b1-1 (85)	méthacrylate d'oxo- dodécanol-OE30 (5)	680	29,1	4,6
A5	AA (10)	b1-1 (88)	méthacrylate d'oxo- dodécanol-OE30 (2)	480	29,3	4,5
A6	AA (10)	b1-1 (75)	méthacrylate d'oxo- dodécanol-OE30 (15)	5 200	28	4,5
A7	AA (10)	b1-1 (70)	méthacrylate d'oxo- dodécanol-OE30 (20)	8 400	27,7	4,5
A8	AA (10)	b1-1 (89)	méthacrylate d'oxo- dodécanol-OE30 (1)	560	31,8	5,6
A9	AA (10)	b1-1 (80)	méthacrylate de n- dodécanol-OE30 (10)	1 400	29,2	5,2
A10	AA (10)	b1-2 (80)	méthacrylate de n- dodécanol-OE30 (10)	3 200	25,5	5,2
A11	AA (10)	b1-1 (80)	méthacrylate de n- docosanol-OE25 (10)	7 200	25,3	5,5
A12	AA (10)	b1-1 (85)	méthacrylate de n- dodécanol-OE23 (5)	1 000	29,0	4,6

Tableau 1

B - Préparation et caractérisation de compositions selon l'invention et de compositions comparatives

On prépare des compositions pour sauces de couchage papetières. On met en œuvre les polymères selon l'invention ou des polymères de l'état de la technique en combinaison avec les produits suivants :

- pigment CaCO_3 : H60, H90 ou H95 Hydrocarb Omya,
- pigment kaolin : Hydragloss 90 Kamin,
- agent liant : latex DL 1066 Trinseo,
- agent liant : amidon Stabilys A30 Roquette,
- agent épaississant : carboxyméthyl-cellulose (CMC) Finnfix 10 CP Kelco,
- azurant optique : Blankophor PT Blankophor GmbH,
- agent activateur d'azuration optique : alcool polyvinylique (PV-OH) M 4-98 Chang Chung Petrochemical,
- copolymère épaississant commercial à base de polymère acrylique Rheocoat 35 Coatex,
- copolymère épaississant commercial à base de polymère acrylique Rheocoat 73 Coatex,
- copolymère épaississant commercial à base de polymère acrylique Rheocoat 93 Coatex,
- copolymère épaississant commercial à base de polymère acrylique Rheocarb 101 Coatex et
- formulation épaississante commerciale à base de polymère acrylique Rheocarb 131 Coatex.

Les compositions sont appliquées de manière conventionnelle sur du papier en couche primaire ou en top-couche. L'application en top-couche est réalisée sur du papier de base précouché de 78 g/m^2 au moyen d'une coucheuse pilote à lame raclante Dow et calendrage final à 80°C , 40 bar et deux passages par face.

- À l'aide d'une étuve à 110°C , on mesure l'extrait sec des compositions préparées. On place 1 g de produit dans l'étuve pendant 1 h. La différence de masse avant et après séchage permet de déterminer l'extrait sec.

Le pH est mesuré à 25°C avec un pH-mètre de marque WTW équipé d'une électrode conventionnelle couplée à une sonde de température.

- À l'aide d'un viscosimètre analogique, on mesure la viscosité Brookfield des compositions préparées à 10 tr/min et à 25°C . Le mobile est choisi en fonction de la viscosité de la composition considérée afin d'être dans la plage d'utilisation optimale du rhéomètre.

La viscosité capillaire ACAV à 10^6 s^{-1} est mesurée au moyen d'un viscosimètre capillaire ACAV A2 d'ACA.

La rétention d'eau est déterminée grâce à un appareil AAGWR Gradek. Il comprend une chambre de mesure dans laquelle on dispose un papier test (Test Blotter Paper Gradek), recouvert par une toile plastique perforée (Test Filter PCTE Gradek - 2 μ m). On introduit ensuite dans la chambre 10 mL de sauce de couchage. L'appareil AAGWR permet d'exercer une pression (1,5 bar) sur la sauce de couchage, conduisant tout ou partie de l'eau et des substances hydrosolubles contenues dans la sauce à traverser la toile plastique perforée et à migrer dans le papier test. On applique une pression de 1,5 bar pendant 90 s. La différence entre le poids du papier test avant la mesure (P0) et après la mesure (P1) donne la quantité d'eau et de substances hydrosolubles contenues dans la sauce de couchage qui ont migrés dans le papier test au cours de la mesure. La valeur relative d'augmentation de la rétention d'eau est égale à $1\,250 \times (P1 - P0) / P0$.

Le poids de la couche est déterminé en soustrayant le poids d'un papier enduit, obtenu par découpage d'un disque de papier couché d'un centième de mètre carré, du poids d'un disque d'un centième de mètre carré de papier vierge.

La blancheur R457 avec ou sans irradiation UV (R 457 + UV et R 457 – UV) et l'opacité des échantillons de papier couché sont mesurées au moyen d'un appareil Elrepho 3000 Datacolor.

La blancheur W (CIE) est mesurée selon la norme ISO FDIS 11475. Elle est représentative du degré d'azuration optique du papier couché.

La blancheur TAPPI 75° DIN est mesurée selon la norme TAPPI T480 OS-78 au moyen d'un brillance-mètre Lehmann Cotem.

Exemple B1 : Compositions pour sauces de couchage primaires sans amidon

Les différents composants sont mélangés selon les proportions (g) présentées dans le Tableau 2.

	Composition						
	Comparative					Selon l'invention	
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
H60	100	100	100	100	100	100	100
DL 1066	9	9	9	9	9	9	9
Finnfix 10		0,63					
Rheocoat 35			0,35				
Rheocoat 93				0,18			
Rheocarb 131					0,72		
Polymère A9						1,21	
Polymère A3							1,1

Tableau 2

Les propriétés des compositions sont évaluées et les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

	Composition						
	Comparative					Selon l'invention	
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Extrait sec	71,3	71,6	71,6	71,6	71,5	70,8	71,4
pH	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
Viscosité Brookfield	285	2 000	2 020	2 255	1 680	1 500	1 600
Viscosité capillaire	70	79	138	104	119	72	76
Rétention d'eau	413	266	120	141	99	67	66

Tableau 3

Malgré des viscosités qui seraient acceptables pour la dépose et la manipulation comme sauce de couchage papetière, notamment pour faciliter l'enduction de la formulation sur le papier, la composition B2 comprenant un épaississant cellulosique (CMC Finnfix 10) présente une rétention d'eau insuffisante pour un tel usage. L'extrait sec de cette composition serait instable lors de l'enduction.

Contrairement aux compositions selon l'invention B6 et B7, les compositions comparatives B3, B4 et B5 ne permettent pas de combiner une faible viscosité capillaire et une valeur de rétention d'eau réduite.

10 Exemple B2 : Compositions pour sauces de pré-couchage avec amidon

Les différents composants sont mélangés selon les proportions (g) présentées dans le Tableau 4. Trois répétitions ont été réalisées.

	Composition							
	Comparative				Selon l'invention			
	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15
H60	100	100	100	100	100	100	100	100
DL 1066	9	6	6	6	9	9	9	9
Stabilys A30	0	4	4	4	4	4	4	4
Finnfix 10			0,26					
Rheocoat 93				0,07				
Rheocarb 131					0,2			
Polymère A9						0,2	0,2	0,2

Tableau 4

Les propriétés des compositions sont évaluées et les résultats sont présentés dans le Tableau 5.

	Composition							
	Comparative				Selon l'invention			
	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15
Extrait sec	71,6	71,6	70,6	71,5	71	71	71	71
pH	8,8	8,8	8,8	8,8	9	8,9	8,9	8,9
Viscosité Brookfield	380	740	2 110	2 440	1 960	1 950	2 055	2 050
Viscosité capillaire	76	123	118	153	142	124	111	118
Rétention d'eau	401	123	125	97	78	83	80	83

Tableau 5

En présence d'amidon, contrairement aux compositions selon l'invention B12 à B15, pour les compositions comparatives B9 à B11, la rétention d'eau est améliorée au détriment d'une augmentation de la viscosité capillaire.

Exemple B3 : Compositions pour sauces de top-couchage primaires sans amidon

- 5 Les différents composants sont mélangés selon les proportions (g) présentées dans le Tableau 6.

	Composition			
	Comparative		Selon l'invention	
	B16	B17	B18	B19
Hydrocarb H95	100	100	100	100
DL 1066	9	9	9	9
M 4-98	0,5	0,5	0,5	0,5
Blankophor PT	1	1	1	1
Rheocoat 73		0,13		
Polymère A9			0,34	
Polymère A3				0,34

Tableau 6

Les propriétés des compositions sont évaluées et les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

	Composition			
	Comparative		Selon l'invention	
	B16	B17	B18	B19
Extrait sec	70,5	69	70,5	70,5
pH	8,8	8,6	8,7	8,6
Viscosité Brookfield	460	1 050	740	710
Viscosité capillaire	154	164	133	135
Rétention d'eau	192	134	108	110
Poids de couche	13	15	13	13
Blancheur R 457 + UV	96,3	93,5	97,4	97,5
Blancheur R 457 - UV	85,5	84,2	85,6	85,7
Blancheur W CIE	118	110	122	122
Opacité	92	93	92	92
Brillance	76	74	75	75

Tableau 7

10

À nouveau, malgré des viscosités qui seraient acceptables pour la dépose et la manipulation comme sauce de couchage papetière, notamment pour faciliter l'enduction de la formulation sur le papier, les compositions comparatives présentent une rétention d'eau insuffisante pour un tel usage. L'extrait sec de ces compositions serait instable lors de l'enduction.

15

Contrairement aux compositions selon l'invention B18 et B19, les compositions comparatives B16 et B17 ne permettent pas de combiner une faible viscosité capillaire et une valeur de rétention d'eau réduite.

De plus, les compositions selon l'invention permettent de conserver ou d'améliorer les propriétés optiques des papiers couchés.

Exemple B4 : Compositions pour sauces de top-couchage avec amidon

Les différents composants sont mélangés selon les proportions (g) présentées dans le

5

Tableau 8.

	Composition				
	Comparative		Selon l'invention		
	B21	B22	B23	B24	B25
H95 Me	100	100	100	100	100
DL 1066	8	8	8	8	8
Stabilys A30	2	2	2	2	2
M 4-98	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Blankophor PT	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Rheocarb 101		0.5			
Polymère A9			0.5		
Polymère A12				0.5	
Polymère A3					0.5

Tableau 8

Les propriétés des compositions sont évaluées et les résultats sont présentés dans le

Tableau 9.

	Composition				
	Comparative		Selon l'invention		
	B21	B22	B23	B24	B25
Extrait sec	70.2	70.1	70	70	70.2
pH	9	9	9	9	9
Viscosité Brookfield	664	1 600	1 800	1 690	1 595
Viscosité capillaire	152	165	147	123	104
Rétention d'eau	111	71	69	62	55
Poids de couche	13	13	13	14	14
Blancheur R 457 + UV	98.4	98.9	99.2	99.4	99.5
Blancheur R 457 - UV	85.9	86	86.1	86.2	86.3
Blancheur W CIE	125	128	128	129	129
Brillance	73	72	70	70	72

Tableau 9

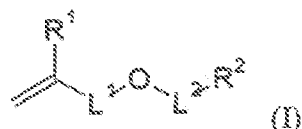
10

À nouveau, les compositions selon l'invention possèdent une viscosité capillaire et une rétention d'eau qui les rendent utilisables comme sauces de couchage papetières améliorées par rapport aux compositions comparatives.

REVENDICATIONS

1. Copolymère (P1) obtenu par réaction de polymérisation :

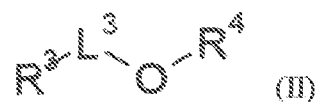
- 5 (a1) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable,
 (b1) d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- 10 - R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent indépendamment H ou CH_3 ,
 - L^1 représente indépendamment un groupement choisi parmi $\text{C}(\text{O})$, CH_2 et $\text{CH}_2\text{-CH}_2$,
 - L^2 représente indépendamment un groupement choisi parmi $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_x$, $(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_y$ et leurs combinaisons et
 - x et y, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre
 15 entier ou décimal compris entre 0,1 et 150, x est strictement supérieur à y et la somme x+y est comprise entre 10 et 150 et

(c1) d'au moins un monomère de formule (II) :



dans laquelle :

- 20 - R^3 représente indépendamment un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable,
 - R^4 représente indépendamment un groupe hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique comprenant de 6 à 40 atomes de carbone,
 - L^3 représente indépendamment un groupement choisi parmi $(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_m$, $(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n$ et leurs combinaisons et
 25 - m et n, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal compris entre 0,1 et 150, m est strictement supérieur à n et la somme m+n est comprise entre 10 et 150.

2. Copolymère (P1) selon la revendication 1 obtenu par réaction de polymérisation d'un ou d'au moins deux monomères anioniques (a1) différents et comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence par réaction de polymérisation de deux monomères anioniques (a1) différents et comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable.

3. Copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 et 2 pour lequel le monomère (a1) est un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique, de préférence un acide choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, leurs mélanges et leurs sels, de manière plus préférée l'acide acrylique ou un de ses sels.

4. Copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 3 obtenu par réaction de polymérisation de 5 % à 30 % en poids, de préférence de 6 % à 25 % en poids, plus préférentiellement de 8 % à 15 % en poids de monomère (a1), par rapport à la quantité totale en poids de monomères.

5. Copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 4 pour lequel le monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel :

- R^1 représente H ou
- L^1 représente un groupement choisi parmi C(O) et CH₂ ou
- L^2 représente un groupement combinant (CH₂-CH₂O)_x et (CH(CH₃)CH₂O)_y ou
- x représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 ou
- y représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 ou
- x est strictement supérieur à y et la somme x+y est comprise entre 10 et 150,

de préférence un composé de formule (I) pour lequel :

- R^1 représente H,
- L^1 représente un groupement choisi parmi C(O) et CH₂,
- L^2 représente un groupement combinant (CH₂-CH₂O)_x et (CH(CH₃)CH₂O)_y,
- x représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140,
- y représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 et
- x est strictement supérieur à y et la somme x+y est comprise entre 10 et 150,

également de préférence un composé de formule (I) pour lequel :

- R^1 représente H,

- L^1 représente un groupement choisi parmi $C(O)$ et CH_2 ,
- L^2 représente un groupement combinant $(CH_2-CH_2O)_x$ et $(CH(CH_3)CH_2O)_y$,
- x représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 et
- y représente 0.

5

6. Copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 5 pour lequel le monomère (b1) est un composé de formule (I) pour lequel :

- x représente un nombre entier ou décimal compris entre 15 et 140,
- y représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 135 et
- 10 - x est strictement supérieur à y et la somme $x+y$ est comprise entre 10 et 150

ou pour lequel :

- x représente un nombre entier ou décimal compris entre 15 et 140 et
- y représente 0.

15 7. Copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 6 pour lequel le monomère (b1) est un composé choisi parmi :

- un composé de formule (I) pour lequel x représente un nombre entier ou décimal compris entre 15 et 80 et y représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 65, de préférence
- 20 - un composé de formule (I) pour lequel x représente un nombre entier ou décimal compris entre 30 et 65 et y représente un nombre entier ou décimal compris entre 15 et 40, notamment
- un composé de formule (I) pour lequel x représente un nombre entier ou décimal compris entre 40 et 60 et y représente un nombre entier ou décimal compris entre
- 25 20 et 30, par exemple
- un composé de formule (I) pour lequel x représente 46 et y représente 15 ou bien
- un composé de formule (I) pour lequel x représente un nombre entier ou décimal compris entre 15 et 80 et y représente 0, notamment
- un composé de formule (I) pour lequel x représente un nombre entier ou décimal
- 30 compris entre 30 et 65 et y représente 0, par exemple
- un composé de formule (I) pour lequel x représente 50 et y représente 0.

8. Copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 7 obtenu par réaction de polymérisation de 60 % à 90 % en poids, de préférence de 65 % à 90 % en poids, plus

préférentiellement de 75 % à 90 % en poids ou de 75 % à 85 % en poids de monomère (b1), par rapport à la quantité totale en poids de monomères.

5 9. Copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 8 obtenu par réaction de polymérisation de deux ou d'au moins deux monomères (c1) différents.

10 10. Copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 9 pour lequel le monomère (c1) est un composé de formule (II) dans laquelle :

- 10 - R^3 , identique ou différent, représente indépendamment un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable choisie parmi une fonction ester d'un dérivé choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, acide maléique, acide itaconique, acide crotonique, de préférence un groupement comprenant une fonction choisie parmi acrylate, méthacrylate, acryluréthane et méthacryluréthane, en particulier une fonction méthacrylate ou
- 15 - R^4 , identique ou différent, représente indépendamment un groupe C_6 - C_{40} -alkyl linéaire ou ramifié, de préférence un groupe C_8 - C_{22} -alkyl linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupe C_8 - C_{16} -alkyl linéaire ou ramifié ou
- L^3 représente un groupement $(OCH_2CH_2)_m$ ou
- m représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 ou
- 20 - n représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140 ou
- m est strictement supérieur à n et la somme m+n est comprise entre 10 et 150.

11. Copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 10 pour lequel le monomère (c1) est un composé de formule (II) dans laquelle :

- 25 - R^3 , identique ou différent, représente indépendamment un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable choisie parmi une fonction ester d'un dérivé choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, acide maléique, acide itaconique, acide crotonique, de préférence un groupement comprenant une fonction choisie parmi acrylate, méthacrylate, acryluréthane et méthacryluréthane, en particulier une fonction méthacrylate,
- 30 - R^4 représente indépendamment un groupe C_6 - C_{40} -alkyl linéaire ou ramifié, de préférence un groupe C_8 - C_{22} -alkyl linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupe C_8 - C_{16} -alkyl linéaire ou ramifié,
- L^3 représente un groupement $(OCH_2CH_2)_m$ et

- m représente un nombre entier ou décimal compris entre 10 et 140.

12. Copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 11 obtenu par réaction de polymérisation de 0,5 % à 30 % en poids, de préférence de 1 % à 25 % en poids, plus
5 préférentiellement de 2 % à 15 % en poids de monomère (c1), par rapport à la quantité totale en poids de monomères.

13. Copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 12 obtenu par réaction de polymérisation mettant également en œuvre :

10 (d1) de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, méthacrylate de 2-sulfoéthyl, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate ou un de leurs sels ou (e1) au moins un monomère réticulant ou au moins un monomère comprenant au moins deux insaturations oléfiniques.

15 14. Composition aqueuse choisie parmi :

- une composition (C1) comprenant :
 - au moins un copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 13 et
 - de l'eau,
- une composition (C2) comprenant :
 - 20 ○ au moins un copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 13,
 - de l'eau et
 - au moins un polymère (P2) de type HASE,
- une composition (C3) comprenant :
 - 25 ○ au moins un copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 13,
 - de l'eau et
 - au moins un polymère (P3) de type ASE,
- une composition (C4) comprenant :
 - 30 ○ au moins un copolymère (P1) selon l'une des revendications 1 à 12,
 - de l'eau,
 - au moins un polymère (P2) de type HASE et
 - au moins un polymère (P3) de type ASE.

15. Composition aqueuse selon la revendication 14 choisie parmi :

- une composition (C1) comprenant, sec pour sec, de 10 % à 60 %, de préférence de 20 % à 40 % en poids de copolymère (P1), par rapport à la quantité totale en poids de composition,
- une composition (C2) comprenant, sec pour sec :
 - 5 ○ de 60 % à 95 %, de préférence de 65 % à 75 % en poids de copolymère (P1) et
 - de 5 % à 40 %, de préférence de 25 % à 35 % en poids de polymère (P2) de type HASE, par rapport à la quantité totale en poids de composition,
- une composition (C3) comprenant, sec pour sec :
 - 10 ○ de 40 % à 95 %, de préférence de 60 % à 95 % en poids de copolymère (P1) et
 - de 5 % à 60 %, de préférence de 5 % à 40 % en poids de polymère (P3) de type ASE par rapport à la quantité totale en poids de composition, et
- une composition (C4) comprenant, sec pour sec :
 - 15 ○ de 40 % à 95 %, de préférence de 60 % à 95 % en poids de copolymère (P1),
 - de 1 % à 59 %, de préférence de 1 % à 39 % en poids de polymère (P2) de type HASE et
 - de 1 % à 59 %, de préférence de 1 % à 39 % en poids de polymère (P3) de
 - 20 type ASE par rapport à la quantité totale en poids de composition.

16. Composition selon l'une des revendications 14 et 15 pour laquelle le polymère (P2) de type HASE est sous la forme d'une émulsion comprenant de l'eau et au moins un copolymère obtenu par réaction de polymérisation :

- 25 (a2) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique,
- (b2) d'au moins un ester d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide
- 30 acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique et l'acide maléique, de préférence l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique,
- (c2) d'au moins un composé de formule (III) :



dans laquelle :

- p et q, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal inférieur à 150, p ou q est différent de 0,
 - OE représente indépendamment un groupement $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$,
 - OP représente indépendamment un groupement choisi parmi $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$,
 - R^5 représente un groupement C_6 - C_{40} -alkyl, linéaire ou ramifié, de préférence un groupement C_8 - C_{20} -alkyl, linéaire ou ramifié et
 - R^6 représente un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un groupement acrylate ou un groupement méthacrylate, éventuellement
- (d2) d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, méthacrylate de 2-sulfoéthyl, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate ou un de leurs sels, éventuellement
- (e2) d'au moins un monomère réticulant ou au moins un monomère comprenant au moins deux insaturations oléfiniques.

17. Composition selon la revendication 16 pour laquelle :

- p représente un nombre entier ou décimal allant de 20 à 40 et q est nul ou
- p et q représentent indépendamment un nombre entier ou décimal allant de 5 à 100 ou
- le rapport p/q va de 90/10 à 70/30.

18. Composition selon l'une des revendications 14 à 17 pour laquelle le copolymère (P2) de type HASE est obtenu par réaction de polymérisation :

- de 15 % à 55 % en poids, de préférence de 35 % à 45 % en poids de monomère (a2), par rapport à la quantité totale en poids de monomères, de préférence d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou de leurs mélanges,
- de 40 % à 84 % en poids, de préférence de 45 % à 55 % en poids de monomère (b2), par rapport à la quantité totale en poids de monomères, de préférence d'un ester d'acide acrylique, d'un ester d'acide méthacrylique ou de leurs mélanges et
- de 1 % à 20 % en poids, de préférence de 3 % à 15 % en poids de monomère (c2), par rapport à la quantité totale en poids de monomères.

19. Composition selon l'une des revendications 14 à 18 pour laquelle le polymère (P3) de type ASE est sous la forme d'une émulsion comprenant de l'eau et au moins un copolymère obtenu par réaction de polymérisation :

- 5 (a3) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique,
- 10 (b3) d'au moins un ester d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique et l'acide maléique, de préférence l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, éventuellement
- (d3) de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, méthacrylate de 2-sulfoéthyl, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate ou un de leurs sels, éventuellement
- 15 (e3) au moins un monomère réticulant ou au moins un monomère comprenant au moins deux insaturations oléfiniques.

20. Composition selon l'une des revendications 14 à 19 pour laquelle le copolymère polymère (P3) de type ASE est obtenu par réaction de polymérisation :

- 20 - de 15 % à 55 % en poids, de préférence de 35 % à 55 % en poids de monomère (a3), par rapport à la quantité totale en poids de monomères, de préférence d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique et
- de 45 % à 85 % en poids, de préférence de 45 % à 65 % en poids de monomère (b3), par rapport à la quantité totale en poids de monomères, de préférence d'un ester d'acide acrylique ou d'un ester d'acide méthacrylique.

25

21. Produit comprenant au moins deux ou trois compositions choisies indépendamment parmi les compositions (C1), (C2) et (C3) selon l'une des revendications 14 à 20.

22. Composition aqueuse selon l'une des revendications 14 à 20 comprenant également :

- 30 - au moins une charge de particules minérales, de préférence de particules minérales, naturelles ou synthétiques, de carbonate de calcium (naturel ou synthétique), de talc, de dolomie, de kaolin, de dioxyde de titane ou
- au moins un agent liant de type latex.

23. Agent d'épaississement comprenant au moins un copolymère selon l'une des revendications 1 à 13 ou au moins une composition selon l'une des revendications 14 à 20.
- 5 24. Utilisation d'une composition aqueuse selon l'une des revendications 14 à 20 pour préparer une sauce de couchage papetière.
25. Utilisation d'un agent selon la revendication 23 pour préparer une sauce de couchage papetière.
- 10 26. Utilisation selon l'une des revendications 24 et 25 pour laquelle la sauce de couchage est destinée à la préparation d'une couche de revêtement primaire (pré-couche) ou d'une couche de revêtement final de papier (top-couche).
- 15 27. Utilisation d'une composition aqueuse selon l'une des revendications 14 à 20 pour préparer une composition de revêtement, de préférence une peinture, une composition d'encre, de préférence une composition d'encre pour imprimante à jet d'encre, d'une composition de soin, de préférence d'une composition de soin du corps ou des cheveux.
- 20 28. Utilisation d'un agent selon la revendication 23 pour préparer une composition de revêtement, de préférence une peinture, une composition d'encre, de préférence une composition d'encre pour imprimante à jet d'encre, d'une composition de soin, de préférence d'une composition de soin du corps ou des cheveux.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/052670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F220/28 C09D1/12 D21H19/60
ADD.

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)
C08F C09D D21H

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 972 349 A1 (COATEX SAS [FR]) 14 September 2012 (2012-09-14) cited in the application page 1, lines 6-14 example 1 table 1	1,3-7, 10-12, 14,22, 23,27,28
X	FR 2 963 939 A1 (COATEX SAS [FR]) 24 February 2012 (2012-02-24) cited in the application	1-14, 22-28
Y	claims 1,6 page 1, lines 14-26 ----- -/-	15-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent 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

23 November 2017

Date of mailing of the international search report

30/11/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Fernandez Recio, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/052670

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2 933 280 A1 (RHODIA OPÉRATIONS [FR]) 21 October 2015 (2015-10-21) cited in the application example 1 paragraph [0001] -----	15-21
Y	US 2014/178325 A1 (MARTINEZ-CASTRO NEMESIO [US] ET AL) 26 June 2014 (2014-06-26) cited in the application example 1 -----	15-21
A	FR 2 810 261 A1 (COATEX SA [FR]) 21 December 2001 (2001-12-21) cited in the application -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/052670

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2972349	A1	14-09-2012	AU 2012226615 A1 05-09-2013
			BR 112013019927 A2 30-08-2016
			CA 2825974 A1 13-09-2012
			CN 103379890 A 30-10-2013
			EP 2683348 A1 15-01-2014
			FR 2972349 A1 14-09-2012
			JP 2014507461 A 27-03-2014
			KR 20140007889 A 20-01-2014
			RU 2013144728 A 20-04-2015
			US 2012230920 A1 13-09-2012
			WO 2012120209 A1 13-09-2012
FR 2963939	A1	24-02-2012	BR 112013001566 A2 10-05-2016
			CA 2806978 A1 23-02-2012
			CN 103068868 A 24-04-2013
			EP 2606078 A1 26-06-2013
			ES 2498925 T3 26-09-2014
			FR 2963939 A1 24-02-2012
			JP 5952277 B2 13-07-2016
			JP 2013541647 A 14-11-2013
			KR 20130099010 A 05-09-2013
			US 2012046404 A1 23-02-2012
			WO 2012023010 A1 23-02-2012
EP 2933280	A1	21-10-2015	CN 106232649 A 14-12-2016
			EP 2933280 A1 21-10-2015
			US 2017037170 A1 09-02-2017
			WO 2015158668 A1 22-10-2015
US 2014178325	A1	26-06-2014	CN 105263974 A 20-01-2016
			EP 2935358 A1 28-10-2015
			US 2014178325 A1 26-06-2014
			WO 2014100198 A1 26-06-2014
FR 2810261	A1	21-12-2001	AU 6762701 A 24-12-2001
			AU 2001267627 B2 03-08-2006
			BR 0111616 A 18-03-2003
			CA 2410518 A1 20-12-2001
			EP 1294476 A1 26-03-2003
			EP 1762297 A2 14-03-2007
			EP 1795265 A2 13-06-2007
			FR 2810261 A1 21-12-2001
			KR 20030010722 A 05-02-2003
			MX PA02012162 A 06-06-2003
			NO 20025809 A 22-01-2003
			TW 552337 B 11-09-2003
			US 2004019148 A1 29-01-2004
			US 2005143511 A1 30-06-2005
			UY 26773 A1 31-01-2002
			WO 0196007 A1 20-12-2001
			ZA 200300153 B 10-02-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052670

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F220/28 C09D1/12 D21H19/60 ADD.		
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) C08F C09D D21H		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS 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	FR 2 972 349 A1 (COATEX SAS [FR]) 14 septembre 2012 (2012-09-14) cité dans la demande page 1, lignes 6-14 exemple 1 tableau 1	1,3-7, 10-12, 14,22, 23,27,28
X	FR 2 963 939 A1 (COATEX SAS [FR]) 24 février 2012 (2012-02-24) cité dans la demande	1-14, 22-28
Y	revendications 1,6 page 1, lignes 14-26 ----- -/--	15-21
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 novembre 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 30/11/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Fernandez Recio, L

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 2 933 280 A1 (RHODIA OPÉRATIONS [FR]) 21 octobre 2015 (2015-10-21) cité dans la demande exemple 1 alinéa [0001] -----	15-21
Y	US 2014/178325 A1 (MARTINEZ-CASTRO NEMESIO [US] ET AL) 26 juin 2014 (2014-06-26) cité dans la demande exemple 1 -----	15-21
A	FR 2 810 261 A1 (COATEX SA [FR]) 21 décembre 2001 (2001-12-21) cité dans la demande -----	1-28

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052670

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2972349	A1	14-09-2012	AU 2012226615 A1	05-09-2013
			BR 112013019927 A2	30-08-2016
			CA 2825974 A1	13-09-2012
			CN 103379890 A	30-10-2013
			EP 2683348 A1	15-01-2014
			FR 2972349 A1	14-09-2012
			JP 2014507461 A	27-03-2014
			KR 20140007889 A	20-01-2014
			RU 2013144728 A	20-04-2015
			US 2012230920 A1	13-09-2012
			WO 2012120209 A1	13-09-2012
FR 2963939	A1	24-02-2012	BR 112013001566 A2	10-05-2016
			CA 2806978 A1	23-02-2012
			CN 103068868 A	24-04-2013
			EP 2606078 A1	26-06-2013
			ES 2498925 T3	26-09-2014
			FR 2963939 A1	24-02-2012
			JP 5952277 B2	13-07-2016
			JP 2013541647 A	14-11-2013
			KR 20130099010 A	05-09-2013
			US 2012046404 A1	23-02-2012
			WO 2012023010 A1	23-02-2012
EP 2933280	A1	21-10-2015	CN 106232649 A	14-12-2016
			EP 2933280 A1	21-10-2015
			US 2017037170 A1	09-02-2017
			WO 2015158668 A1	22-10-2015
US 2014178325	A1	26-06-2014	CN 105263974 A	20-01-2016
			EP 2935358 A1	28-10-2015
			US 2014178325 A1	26-06-2014
			WO 2014100198 A1	26-06-2014
FR 2810261	A1	21-12-2001	AU 6762701 A	24-12-2001
			AU 2001267627 B2	03-08-2006
			BR 0111616 A	18-03-2003
			CA 2410518 A1	20-12-2001
			EP 1294476 A1	26-03-2003
			EP 1762297 A2	14-03-2007
			EP 1795265 A2	13-06-2007
			FR 2810261 A1	21-12-2001
			KR 20030010722 A	05-02-2003
			MX PA02012162 A	06-06-2003
			NO 20025809 A	22-01-2003
			TW 552337 B	11-09-2003
			US 2004019148 A1	29-01-2004
			US 2005143511 A1	30-06-2005
			UY 26773 A1	31-01-2002
			WO 0196007 A1	20-12-2001
			ZA 200300153 B	10-02-2004