

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/140600 A1

(43) Date de la publication internationale
18 octobre 2012 (18.10.2012)

(51) Classification internationale des brevets :
C09K 5/20 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2012/051804

(22) Date de dépôt international :
12 avril 2012 (12.04.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11 53303 15 avril 2011 (15.04.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 rue Leblanc - Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PONCE-LET, Olivier** [FR/FR]; 5 rue de Narvik, F-38000 Grenoble (FR). **GETTO, Daniel** [FR/FR]; 53 rue du Rocher, F-38120 Le Fontanil (FR). **JOUHANNAUD, Julien** [FR/FR]; 14 rue des Ancys, F-89710 Volgre (FR).

(74) Mandataires : **LE COUPANEC, Pascale** et al.; **NONY, 3** rue de Penthièvre, F-75008 Paris (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : USE OF COMPOSITION AS AN ANTIFREEZE AGENT

(54) Titre : UTILISATION D'UNE COMPOSITION A TITRE D'AGENT ANTIGEL

(57) Abstract : The present invention relates to the use, as an antifreeze agent, of a composition containing a polymer chosen from polyetheramines having a critical solubility temperature in water, referred to as LCST, ranging from 20 to 80°C and also compositions, in particular of coolant type, comprising a polymer having a critical solubility temperature in water ranging from 20 to 80°C.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation à titre d'agent antigel d'une composition contenant un polymère choisi parmi les polyétheramines présentant une température critique de solubilité dans l'eau, dite LCST, allant de 20 à 80°C ainsi que des compositions notamment de type liquide de refroidissement comprenant un polymère présentant une température critique de solubilité dans l'eau allant de 20 à 80°C.



WO 2012/140600 A1

Utilisation d'une composition à titre d'agent antigel

La présente invention concerne l'utilisation à titre d'agent antigel d'une composition contenant au moins un polymère présentant une température critique de solubilité dans l'eau, dite LCST (Lower Critical Solution Temperature), allant de 20 à 80°C.

Le domaine de l'invention est plus particulièrement celui des additifs antigel pour des compositions de type liquide de refroidissement et notamment dédiés à un usage dans les domaines de l'automobile, de l'électronique ou de l'électrotechnique.

Pour les applications de refroidissement automobile, les fluides utilisés sont typiquement des mélanges de 60% volumique d'eau et de 40% volumique de glycol.

La présence d'un glycol dans l'eau, tel que l'éthylène glycol ou le propylène glycol, permet d'éviter au fluide de refroidissement de geler lors du stockage à basse température. Ces glycols auraient également un effet de protection contre la corrosion des parois des échangeurs, au contact avec ces liquides de refroidissement.

Toutefois, la présence de glycol dans l'eau a pour inconvénient majeur de diminuer significativement la conductivité thermique du nouveau fluide ainsi obtenu. La conductivité thermique de l'eau distillée étant en effet de $0,608 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'eau distillée, et de $0,208 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un glycol, il s'en suit que la conductivité thermique d'un mélange de 60% volumique d'eau et de 40% volumique d'éthylène glycol n'est que de $0,40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit une valeur inférieure d'environ 30% à celle de l'eau.

Or, plus la conductivité thermique d'un fluide est élevée, plus vite le fluide sera capable « d'échanger » des calories, à débit constant.

Les performances de conductivités thermiques du fluide ont donc un impact direct sur le volume du réservoir de liquide de refroidissement, notamment sur le gain de poids ou de place, mais également sur les pompes de recirculation qui seront moins puissantes (bilan énergétique global).

En conséquence, l'usage de glycol(s) à titre d'additif antigel a pour inconvénient majeur de générer un surcoût en consommation électrique des pompes de recirculation ou en dimensionnement de l'installation, le poids et l'encombrement venant s'ajouter en sus.

Il demeure donc à ce jour un besoin d'additif antigel permettant de garantir aux fluides le contenant, un maintien de sa fluidité à basse température avec une conductivité thermique la plus proche possible de celle de l'eau.

La présente invention a précisément pour objet de répondre à ce besoin.

5 Ainsi, selon un de ses aspects, la présente invention concerne l'utilisation à titre d'agent antigel d'une composition contenant au moins un polymère présentant une température critique de solubilité dans l'eau, dite LCST, allant de 20 à 80°C.

10 Plus particulièrement, la présente invention concerne l'utilisation à titre d'agent antigel d'une composition contenant au moins un polymère choisi parmi les polyétheramines présentant une température critique de solubilité dans l'eau, dite LCST, allant de 20 à 80°C.

Selon une variante de réalisation, le polymère considéré selon l'invention est mis en œuvre dans une composition aqueuse.

15 Les polymères LCST considérés selon l'invention sont donc des polymères qui par un mécanisme de changement de phase réversible (hydrophile/hydrophobe) se séparent de l'eau quand la température du fluide commence à chauffer au-delà de 20°C, créant ainsi un sol colloïdal de particules hydrophobes. Cette température de changement de phase est appelée LCST (Lower Critical Solution Temperature).

20 De manière inattendue, les inventeurs ont constaté que la mise en œuvre à des fins d'antigel, d'un tel polymère, c'est-à-dire apte à subir un changement de phase réversible, hydrophile/hydrophobe, en réponse à une élévation de température, permet de s'affranchir de la diminution significative de la conductivité thermique constatée avec les antigels conventionnels de type glycol.

25 Plus précisément, en deçà de 20°C, le polymère montre une très grande affinité avec l'eau ce qui le rend complètement soluble, et au dessus de cette même température, il y a séparation de phase.

30 La conséquence directe de la formation de ce milieu di-phasique est une augmentation importante de la concentration volumique d'eau du mélange et, par conséquent, de la conductivité thermique du mélange, qui devient alors presque égale à celle de l'eau distillée. Lors du refroidissement de ce même fluide aqueux, et plus particulièrement lors de l'ajustement de la température de la suspension colloïdale à une température en dessous de 20°C, le système redevient monophasique.

Le phénomène est plus précisément détaillé dans les exemples qui suivent et qui montrent que pour des compositions aqueuses contenant un composé présentant une LCST, les conductivités thermiques mesurées augmentent significativement lorsque la température est supérieure à sa LCST. Par exemple, une composition aqueuse contenant un polymère comme une polyéthéramine présentant une LCST à 32°C montre une conductivité thermique supérieure de 16% par rapport au mélange 60% H₂O et 40% propylène glycol à 45°C.

La mise en œuvre d'un polymère conforme à l'invention, à titre d'additif antigel, a en outre un avantage supplémentaire en termes de viscosité.

Il est connu que l'addition d'un composé organique entraîne toujours une augmentation de la viscosité. Cette augmentation de viscosité est proportionnelle à la masse molaire du composé ajouté et à son pourcentage volumique. Ceci traduit le comportement newtonien du fluide. Une augmentation de la température entraînera une baisse linéaire de la viscosité.

Or, les polymères dotés d'une LCST ont la particularité de ne pas présenter le même comportement rhéologique au dessous et au dessus de la température de transition hydrophile/hydrophobe.

Au dessous, ils ont un comportement newtonien, tandis qu'au-dessus ils auront un comportement non-newtonien avec une chute de viscosité.

Dans la mesure où il est toujours intéressant énergétiquement de conserver une viscosité du fluide la plus basse possible, la mise en œuvre d'un additif thermosensible, tel que les polymères LCST, dans une composition aqueuse est donc également avantageuse à ce titre.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne une composition aqueuse, utile comme agent antigel, comprenant au moins un polymère présentant une température critique de solubilité dans l'eau, dite LCST, allant de 20 à 80°C et au moins un alcool.

Selon un mode préféré, une telle composition est dédiée à être diluée avec de l'eau avant usage.

Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition aqueuse, utile comme agent antigel, comprenant de 20 à 50% en poids volumique d'au moins un

polymère présentant une température critique de solubilité dans l'eau, dite LCST, allant de 20 à 80°C et au moins un alcool.

Selon un mode préféré, la présente invention concerne une composition aqueuse telle que définie ci-dessus dans laquelle le polymère présente une température critique de solubilité dans l'eau, dite LCST, allant de 25 à 50°C, de préférence de 30 à 45°C, voire de 30 à 40°C.

De préférence, la présente invention concerne une composition aqueuse, telle que définie ci-dessus, dans laquelle le polymère est choisi parmi les polyétheramines, les poly(N-isopropylacrylamide), les polyvinylcaprolactames, les polyvinylméthyléther, les polyoxazolines et les hydroxyalkylcelluloses, et leurs copolymères.

En particulier, la présente invention concerne une composition aqueuse, utile comme agent antigel, comprenant de 20 à 50% en poids volumique d'au moins un polymère choisi parmi les polyétheramines et au moins un alcool.

De préférence, la présente invention concerne une composition aqueuse, telle que définie ci-dessus, dans laquelle le polymère est le O-(2-Aminopropyl)-O'-(2-méthoxyéthyl)polypropylène glycol.

Polymères présentant une température critique de solubilité dans l'eau dite LCST allant de 20 à 80°C

Comme mentionné ci-dessus, une composition selon l'invention comprend au moins un polymère présentant une température critique de solubilité dans l'eau, dite LCST, allant de 20 à 80°C.

On entend par « température critique de solubilité dans l'eau » ou « LCST » (Lower Critical Solution Temperature), la température critique au dessus de laquelle le polymère perd sa solubilité dans l'eau et en dessous de laquelle il devient soluble dans l'eau. Selon l'invention, ce processus est réversible.

Plus particulièrement, le polymère utilisé dans le cadre de la présente invention présente une température critique de solubilité dans l'eau, dite LCST, allant de 25 à 50°C, de préférence de 30 à 45°C, voire de 30 à 40°C.

Au regard de leur aptitude à évoluer selon la température de leur mise en œuvre en milieu aqueux, les polymères considérés selon l'invention sont non réticulés.

Avantageusement, le polymère présentant une température critique de solubilité dans l'eau, dite LCST, allant de 20 à 80°C peut être choisi parmi :

- les polyétheramines,
- les poly(N-isopropylacrylamide),
- 5 - les polyvinylcaprolactames,
- les polyvinylméthyléther,
- les polyoxazolines,
- les hydroxyalkylcelluloses,
- les homopolymères ou copolymères non-réticulés de monomères
- 10 comportant au moins un groupe éther comme les poly(oxyde d'éthylène),
- les homopolymères ou copolymères non-réticulés de monomères comportant au moins un groupe alcool comme les poly(hydroxyalkylacrylate),
- l'alcool polyvinylique et ses dérivés,
- les poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle), et
- 15 - leurs copolymères.

Conviennent tout particulièrement à l'invention les polyétheramines, les poly(N-isopropylacrylamide), les polyvinylcaprolactames, les polyvinylméthyléther, les polyoxazolines et les hydroxyalkylcelluloses, et leurs copolymères.

Comme polyétheramines et leurs copolymères convenant à l'invention, on peut

20 plus particulièrement citer les polyétheramines monoamines et plus particulièrement le O-(2-Aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl)polypropylene glycol qui présente une LCST à 32°C.

Comme polyétheramines convenant tout particulièrement à l'invention, on peut par exemple utiliser ceux vendus sous les dénominations Jeffamine[®] M-600[®] ou XTJ-505[®], Jeffamine[®] M-1000[®] ou XTJ-506[®], Jeffamine[®] M-2005[®] et Jeffamine[®] M-2070[®],

25 commercialisées par la société Huntsman.

Comme poly(N-isopropylacrylamide) et leurs copolymères convenant à l'invention, on peut plus particulièrement citer notamment ceux présentant un poids moléculaire supérieur à 200 et inférieur à 50000 tels que les homopolymères ou

30 copolymères non-réticulés de monomères comportant un groupe amide comme les poly(acrylamide N-substitué), les homopolymères poly(N-isopropylacrylamide), les copolymères de N-isopropyl-acrylamide et d'ester d'acide (méth)acrylique en C₁-C₁₈ (par

exemple l'acrylate de butyle) et les copolymères de N-isopropylacrylamide et d'acide méthacrylique.

Comme polyoxazolines et leurs copolymères convenant à l'invention, on peut plus particulièrement citer les polyNalkyloxazolines de poids moléculaire supérieur à 200 et inférieur à 50000, tels que les copolymères N-Ethyl/N-propyl ou N-Isopropyl.

Comme hydroxyalkylcelluloses et leurs copolymères convenant à l'invention, on peut plus particulièrement citer les hydroxypropylméthylcelluloses, l'éthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et la méthylcellulose.

Selon une variante de réalisation, il s'agit d'un polymère choisi parmi les poly(acrylamide N-substitué), les homopolymères poly(N-isopropylacrylamide), les copolymères de N-isopropyl-acrylamide et d'ester d'acide (méth)acrylique en C₁-C₁₈ (par exemple l'acrylate de butyle) et les copolymères de N-isopropylacrylamide et d'acide méthacrylique, et le O-(2-Aminopropyl)-O'-(2-méthoxyéthyl)polypropylène glycol.

De préférence, le polymère est choisi parmi les polyétheramines.

En particulier, le polymère est le O-(2-Aminopropyl)-O'-(2-méthoxyéthyl)polypropylène glycol.

Cette polyétheramine est notamment vendue sous les dénominations Jeffamine[®] M-600[®] ou XTJ-505[®], commercialisées par la société Huntsman.

Selon un mode de réalisation préférée, la composition selon l'invention est aqueuse et comprend de 20 à 50% en poids volumique du polymère présentant une température critique de solubilité dans l'eau, dite LCST, allant de 20 à 80°C.

Comme déjà mentionné, les conductivités thermiques mesurées des compositions aqueuses contenant un composé présentant une LCST allant de 20 à 80°C, augmentent significativement au-delà de la LCST.

La conductivité thermique est mesurée par la technique du filament chaud à l'aide de l'équipement Lambda 1[®] commercialisé par F5Tech.

Le polymère, présentant une LCST allant de 20 à 80°C, peut être mis en œuvre à des fins d'additifs antigels en tant que tels, ou sous une forme associée à un additif antigel conventionnel comme par exemple un alcool et plus particulièrement un glycol tel que défini ci-après.

Alcool

Comme précisé ci-dessus, l'usage d'un polymère conforme à l'invention n'exclut pas la mise en œuvre concomitante d'un additif conventionnel.

5 Ainsi, la présente invention vise également une composition aqueuse, utile comme agent antigel, comprenant au moins un polymère présentant une température critique de solubilité dans l'eau dite LCST allant de 20 à 80°C et au moins un alcool.

Toutefois, le choix de cet additif de même que sa quantité seront ajustés de manière à ne pas affecter, du moins significativement, le gain de conductivité thermique procuré par le polymère présentant une LCST.

10 A titre représentatif de ces additifs peuvent être cités tout particulièrement les alcools.

Parmi les alcools, on peut notamment citer les mono-alcools et les poly-alcools.

15 A titre représentatif des mono-alcools convenant à l'invention, on peut notamment citer ceux choisis parmi l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool propylique, l'alcool isopropylique et leurs mélanges.

Comme poly-alcools convenant tout particulièrement à l'invention, on peut notamment citer les glycols.

20 Par « glycol », il faut comprendre, au sens de la présente invention, toute molécule organique comportant au moins deux groupements hydroxyle libres.

Un glycol convenant à l'invention peut être un composé de type alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, portant sur la chaîne alkyle au moins deux fonctions –OH, en particulier au moins trois fonctions –OH.

25 Les glycols convenant avantageusement pour la formulation des compositions selon la présente invention sont ceux présentant notamment de 2 à 16 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone.

30 Avantageusement, le glycol peut être par exemple choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, le 1,3 propanediol, le polyéthylène glycol, le butylène glycol, l'isoprène glycol, le pentylène glycol, l'héxylène glycol, le triacétate de glycéryle, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préférée, l'alcool est un glycol.

En particulier, le glycol est choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propylène glycol, le dipropylène glycol et leurs mélanges.

De préférence, le glycol est choisi parmi l'éthylène glycol et le propylène glycol.

5 Plus particulièrement, dans une composition selon l'invention, le polymère et l'alcool, et plus particulièrement le glycol, sont présents dans un rapport volumique polymère(s)/alcool(s) supérieur ou égal à 0,1, plus particulièrement variant de 0,3 à 3, et de préférence égal à 1.

10 Bien entendu, une composition considérée selon l'invention comprend avantageusement en outre un ou plusieurs additif(s).

Additifs

Comme précisé ci-dessus, une composition selon l'invention peut comprendre en outre tout additif usuellement mis en œuvre avec un additif antigel.

15 Le choix de cet additif complémentaire peut également être conditionné par la nature du fluide dans lequel il est dédié à être ajouté voire le domaine d'application de ce fluide.

20 De manière générale, cet additif complémentaire peut être choisi notamment parmi les agents anti-mousse, les colorants, les biocides, les agents tampon, les agents anti-corrosion et leurs mélanges.

A titre illustratifs d'agents anti-mousse, peuvent notamment être cités les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles végétales ou animales.

25 A titre illustratifs d'agents anti-corrosion, peuvent notamment être cités ceux choisis dans le groupe constitué par les aminés, les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyétheramines, et les polyalkyles polyamines. Il peut également s'agir de sels alcalins, de nitrates, de carbonates ou encore de silicates.

A titre illustratifs de biocides, peuvent notamment être cités les bactériostatiques et/ou bactéricides ou les fongistatiques et/ou fongicides.

30 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir les éventuels ingrédients complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas altérées par

l'adjonction envisagée.

L'invention est illustrée plus en détail par les exemples décrits ci-après donnés à titre illustratif et sans caractère limitatif.

5 Les pourcentages sont des pourcentages volumiques.

Dans les exemples qui suivent, les pourcentages volumiques sont indiqués par rapport au poids total de la composition.

Exemples

10 Exemple 1 : Effet d'un polymère LCST selon l'invention en termes de conductivité thermique

Le polymère LCST utilisé est le O-(2-Aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl)polypropylene glycol, commercialisé sous la dénomination Jeffamine[®] M-15 600[®] par la société Huntsman, et qui présente une LCST à 32°C.

Des compositions aqueuses ont été préparées à partir de ce polymère, à différentes concentrations, en présence ou non d'un glycol.

Les glycols utilisés sont l'éthylène glycol et le propylène glycol, commercialisés par Aldrich, Fluka.

20 Des compositions témoins, c'est-à-dire sans polymère LCST, avec l'un des glycols précités ont été parallèlement préparées.

Chacune des compositions testées est portée respectivement aux températures de 25°C puis de 45°C dans un réacteur double-enveloppe relié à un thermo-cryostat Julabo et leur conductivité thermique est évaluée à chacune de ces deux températures.

25 Les conductivités thermiques sont mesurées par la technique du filament chaud sur un équipement Lambda System 1[®] commercialisé par F5 Technology.

Le tableau ci-après rend compte de la composition des formulations préparées et montre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température.

30

	Conductivité thermique K à 25°C en mW.K ⁻¹ .m ⁻¹	Conductivité thermique K à 45°C (T > LCST) en mW.K ⁻¹ .m ⁻¹
<i>Composition témoin 1</i> : 100% H ₂ O	560	570
<i>Composition témoin 2</i> : 60% H ₂ O et 40% Ethylène Glycol	420	420
<i>Composition témoin 3</i> : 60% H ₂ O et 40% Propylène Glycol	375	375
<i>Composition 4 selon l'invention</i> : 60% H ₂ O et 40% Jeffamine [®] M-600 [®]	360	481
<i>Composition 5 selon l'invention</i> : 60% H ₂ O, 20% Ethylène Glycol et 20% Jeffamine [®] M-600 [®]	390	410
<i>Composition 6 selon l'invention</i> : 60% H ₂ O, 20% Propylène Glycol et 20% Jeffamine [®] M-600 [®]	370	480

On peut constater que l'augmentation de la conductivité thermique des compositions témoins avec la température est très faible, voire inexistante.

5 En revanche, les conductivités thermiques mesurées pour les compositions selon l'invention varient fortement en fonction de la température.

Ainsi, l'addition de 20% volumique de Jeffamine[®] M-600[®] montre une conductivité thermique supérieure de 16% par rapport au mélange 60% H₂O et 40% Propylène Glycol à 45°C.

Exemple 2 : Effet d'un polymère LCST selon l'invention en termes de comportement rhéologique

Les compositions 4 à 6 de l'exemple 1 de même que les deux compositions qui
5 suivent ont été testés pour leur performance rhéologique en fonction de la température.

- Composition 7 selon l'invention : 60% H₂O, 30% Ethylène Glycol et 10%
Jeffamine[®] M-600[®] (H₂O-EG-Jeff 60-30-10)

- Composition 8 selon l'invention : 60% H₂O, 20% Propylène Glycol et 20%
Jeffamine[®] M-600[®] (H₂O-Jeff-PG 60-20-20)

10 La Figure 1 décrit les courbes représentant la viscosité en fonction de la
température des compositions 4 à 8.

Les compositions ne présentent plus le même comportement rhéologique au
dessous et au dessus de la température de transition hydrophile/hydrophobe du polymère
considéré dans la composition.

15 On remarque une baisse de la viscosité avec l'augmentation de la température.

REVENDICATIONS

1. Utilisation à titre d'agent antigel d'une composition contenant au moins un polymère choisi parmi les polyétheramines présentant une température critique de solubilité dans l'eau dite LCST allant de 20 à 80°C.
5
2. Utilisation selon la revendication précédente caractérisée en ce que ledit polymère présente une température critique de solubilité dans l'eau dite LCST allant de 25 à 50°C, de préférence de 30 à 45°C, voire de 30 à 40°C.
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ledit polymère est le O-(2-Aminopropyl)-O'-(2-méthoxyéthyl)polypropylène glycol.
10
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ladite composition comprend de 20 à 50% en poids volumique dudit polymère.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre un alcool.
15
6. Utilisation selon la revendication précédente caractérisée en ce que ledit alcool est un glycol et de préférence choisi parmi l'éthylène glycol et le propylène glycol.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la composition est aqueuse.
20
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans un liquide de refroidissement notamment dédié à un usage dans les domaines de l'automobile, de l'électronique ou de l'électrotechnique.
9. Composition aqueuse, utile comme agent antigel, comprenant de 20 à 50% en poids volumique d'au moins un polymère présentant une température critique de solubilité dans l'eau dite LCST allant de 20 à 80°C et au moins un alcool.
25
10. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que ledit polymère est tel que défini en revendication 2.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisée en ce que ledit polymère est choisi parmi les polyétheramines, les poly(N-isopropylacrylamide), les polyvinylcaprolactames, les polyvinylméthyléther, les polyoxazolines et les hydroxyalkylcelluloses, et leurs copolymères.
30

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que ledit polymère est choisi parmi les polyétheramines.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée en ce que ledit polymère est tel que défini en revendication 3.

5 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisée en ce que ledit alcool est un glycol et de préférence choisi parmi l'éthylène glycol et le propylène glycol.

10 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisée en ce que ledit polymère et ledit alcool sont présents dans un rapport volumique polymère(s)/alcool(s) supérieur ou égal à 0,1, plus particulièrement variant de 0,3 à 3, et de préférence égal à 1.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les agents anti-mousse, les colorants, les biocides, les agents tampon et les agents anti-corrosions.

15 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 16, caractérisée en ce qu'elle est dédiée à être diluée avec de l'eau avant usage.

Viscosité des solutions de Jeffamine en fonction de la température

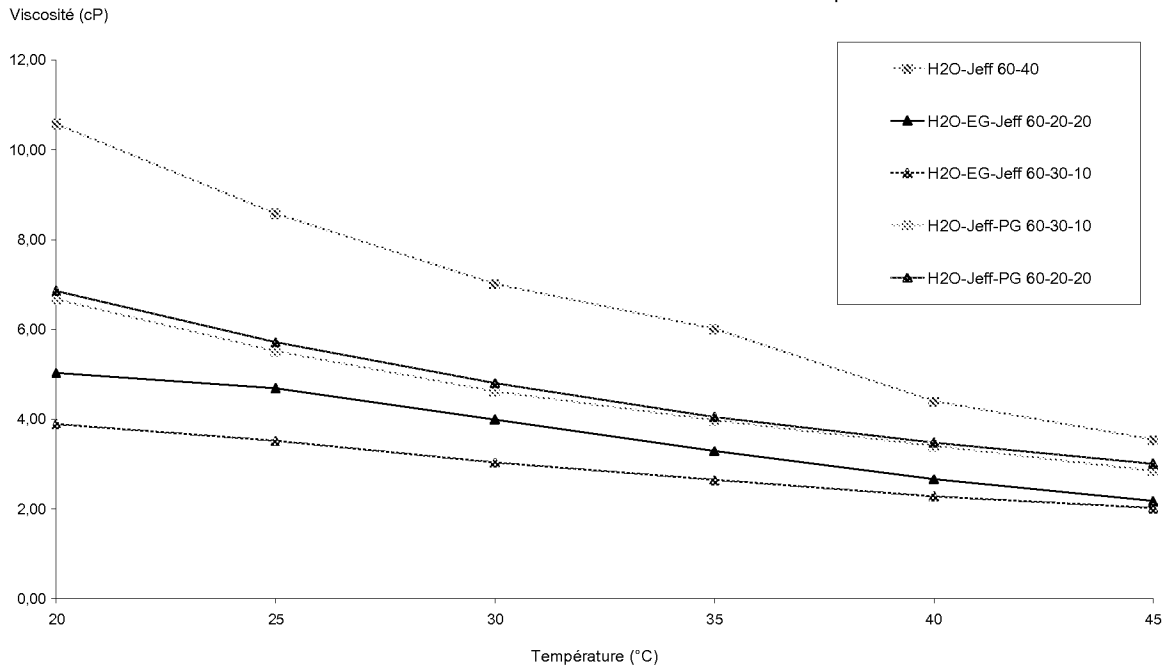


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/IB2012/051804
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K5/20 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) C09K				
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				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	GUNDLACH ET AL: "Lower critical solution temperature (LCST) polymer solution for clear/cloud glazing applications 1. D.", JOURNAL APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 51, no. 14, 1 January 1994 (1994-01-01), pages 731-736, XP055010848, page 732, left-hand column - page 733, right-hand column figures 1-3; tables 1,2 -----	1-17		
X	FR 2 922 448 A1 (OREAL [FR]) 24 April 2009 (2009-04-24) page 5, lines 14-16 examples 1,3 ----- -/--	9-17		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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	Date of mailing of the international search report			
1 August 2012	08/08/2012			
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 Puetz, Christine			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2012/051804

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 330 670 A (TURCOTTE DAVID E [US] ET AL) 19 July 1994 (1994-07-19) the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2012/051804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2922448	A1	24-04-2009	NONE

US 5330670	A	19-07-1994	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/IB2012/051804

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K5/20 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) C09K				
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				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	GUNDLACH ET AL: "Lower critical solution temperature (LCST) polymer solution for clear/cloud glazing applications 1. D.", JOURNAL APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 51, no. 14, 1 janvier 1994 (1994-01-01), pages 731-736, XP055010848, page 732, colonne de gauche - page 733, colonne de droite figures 1-3; tableaux 1,2 -----	1-17		
X	FR 2 922 448 A1 (OREAL [FR]) 24 avril 2009 (2009-04-24) page 5, ligne 14-16 exemples 1,3 ----- -/--	9-17		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale			
1 août 2012	08/08/2012			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé			
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Puetz, Christine			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2012/051804

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 330 670 A (TURCOTTE DAVID E [US] ET AL) 19 juillet 1994 (1994-07-19) le document en entier -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2012/051804

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2922448	A1	24-04-2009	AUCUN

US 5330670	A	19-07-1994	AUCUN
