

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 139 824

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

22 09273

⑤① Int Cl⁸ : C 08 G 18/32 (2022.01), C 08 G 18/48, 18/72, C 08 L 79/00, C 09 D 7/65, 179/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 15.09.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.03.24 Bulletin 24/12.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COATEX Société par Actions Simpli-
fiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : MICHAUD Guillaume, RUHLMANN
Denis et SUAUX Jean-Marc.

⑦③ Titulaire(s) : COATEX Société par Actions Simplifiée.

⑦④ ~~MARCA~~ COPOLYMÈRE URÉTHANE CYCLOALKYLÉ
ÉPAISSISSANT.

⑦⑤ L'invention concerne un copolymère uréthane épaissis-

sant préparé au moyen de cyclohexanol substitué par un groupement C4-C24-alkyl linéaire ou ramifié ou par un groupe-
ment C4-C24-alkylène linéaire ou ramifié. La méthode de préparation de ce copolymère et son utilisation dans des
compositions aqueuses, notamment dans des compositions
de revêtement, font également partie de l'invention.

FR 3 139 824 - A1



Description

Titre de l'invention : COPOLYMÈRE URÉTHANE CY-CLOALKYLÉ ÉPAISSISSANT

- [0001] L'invention concerne un copolymère uréthane épaississant préparé au moyen de cyclohexanol substitué par un groupement C₄-C₂₄-alkyl linéaire ou ramifié ou par un groupement C₄-C₂₄-alkylène linéaire ou ramifié. La méthode de préparation de ce copolymère et son utilisation dans des compositions aqueuses, notamment dans des compositions de revêtement, font également partie de l'invention.
- [0002] De nombreux domaines techniques nécessitent l'utilisation de compositions aqueuses. En particulier, on connaît des compositions aqueuses de liant hydraulique, des compositions adhésives aqueuses, des compositions aqueuses détergentes, des compositions aqueuses cosmétiques, des compositions aqueuses d'encre, des compositions aqueuses de couchage de papier, des compositions aqueuses de revêtement, notamment des compositions aqueuses de vernis ou des compositions aqueuses de peinture, par exemple des compositions aqueuses de peinture décorative ou des compositions aqueuses de peinture industrielle. Outre leurs propriétés fonctionnelles, ces compositions aqueuses doivent avoir une texture adaptée à leur usage ou à leur stockage. Notamment, elles doivent avoir une viscosité adaptée. De plus, ces compositions aqueuses doivent pouvoir être utilisées dans des conditions qui peuvent varier largement. En particulier, la viscosité de ces compositions aqueuses peut varier ou se dégrader. Les propriétés fonctionnelles de ces compositions aqueuses peuvent donc être altérées si leur comportement rhéologique n'est pas adapté, par exemple pour prévenir des phénomènes de sédimentation ou de séparation de phase au cours du temps de stockage, pouvant également se manifester par des variations de viscosité. De telles variations ou dégradations sont particulièrement préjudiciables ou dommageables pour des compositions aqueuses de liant hydraulique, pour des compositions adhésives aqueuses, pour des compositions aqueuses détergentes, pour des compositions aqueuses cosmétiques, pour des compositions aqueuses d'encre, pour des compositions aqueuses de couchage de papier, pour des compositions aqueuses de revêtement, notamment pour des compositions aqueuses de vernis ou de peinture.
- [0003] Il existe donc un besoin de pouvoir disposer de compositions aqueuses qui ne présentent pas de tels inconvénients ou de compositions aqueuses qui ne conduisent pas à de tels problèmes.
- [0004] En particulier, il est particulièrement utile de pouvoir disposer de compositions aqueuses de revêtement, notamment de compositions aqueuses de vernis ou de peinture, dont la viscosité est adaptée pour permettre le maintien de leur homogénéité

ainsi que l'intégrité de leurs propriétés fonctionnelles. Le maintien de la viscosité et la limitation de la perte de viscosité de ces compositions aqueuses devraient être possibles pour de larges gammes de taux de cisaillement.

[0005] Dès lors, de nombreuses compositions aqueuses de revêtement utilisent des polymères modificateurs de rhéologie. Ces polymères devraient permettre de conférer aux compositions aqueuses les propriétés rhéologiques recherchées pour de larges plages de taux de cisaillement. Ces polymères devraient également améliorer la rhéofluidification de ces compositions aqueuses en leur conférant suffisamment de pseudoplasticité, assurant leur stabilité et leur homogénéité au cours de leur durée de stockage, facilitant leur transfert sur les outils d'application et contribuant à limiter l'apparition de coulures une fois appliquées. La compatibilité des différents constituants d'une composition aqueuse de revêtement doit également être prise en compte. Notamment, il est important que le copolymère épaississant et les pigments et liants utilisés aient une bonne compatibilité.

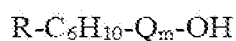
[0006] Par ailleurs, il est également important d'améliorer la compatibilité pigmentaire des compositions aqueuses de revêtement, notamment des compositions de peinture et particulièrement vis-à-vis de l'ajout de concentrés pigmentaires servant à la coloration. Faute d'une bonne compatibilité pigmentaire, la rhéologie de la composition peut être fortement dégradée. Une compatibilité pigmentaire insuffisante peut également conduire à une diminution de la force colorante et aboutir à une teinte inégale ou délavée, pouvant entraîner l'utilisation d'une quantité plus élevée de pigment ou à la présence de défauts esthétiques du revêtement final.

[0007] Les polymères connus comme agents épaississants ne permettent pas toujours d'apporter de solution satisfaisante à ces différents problèmes. Il existe donc un besoin de disposer de copolymères modificateurs de rhéologie améliorés. Le copolymère selon l'invention permet d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes des polymères de l'état de la technique.

[0008] Ainsi, l'invention fournit un copolymère P préparé par au moins une réaction de polymérisation :

- [0009] • d'au moins un composé isocyanate (a) choisi indépendamment parmi un composé diisocyanate (a1), un composé polyisocyanate (a2) et leurs combinaisons ;
- d'au moins un composé polyhydroxylé (b) ;
- d'au moins un composé (c) de formule I :

[Chem I]



dans laquelle :

- [0010] - R représente indépendamment un groupement en position 3 du cycle et choisi parmi un groupement C₄-C₂₄-alkyl linéaire, un groupement C₄-C₂₄-alkyl ramifié, un groupement C₄-C₂₄-alkylene linéaire, un groupement C₄-C₂₄-alkylene ramifié et leurs combinaisons ;
- [0011] - m représente indépendamment 0 ou un nombre allant de 1 à 100 ;
- [0012] - Q représente un groupement choisi parmi un groupement oxyéthylène, un groupement oxypropylène, un groupement oxybutylène et leurs combinaisons.
- [0013] De manière préférée pour le copolymère P selon l'invention, le composé isocyanate (a) est un composé diisocyanate (a1) choisi parmi :
- [0014] - les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence :
- [0015] • 2,2'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,2'-MDI) et 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (4,4'-MDI) ;
- 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ;
- 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ;
- m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;
- [0016] - les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H₁₂MDI) ;
- [0017] - les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;
- [0018] - les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence :
- [0019] • 2,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,4'-MDI) ;
- 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ;
- 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;
- [0020] - les composés diisocyanates alicycliques dissymétriques, de préférence diisocyanate d'isophorone (IPDI).
- [0021] De manière plus préférée selon l'invention, le composé (a1) est choisi parmi IPDI, HDI, H₁₂MDI et leurs combinaisons.
- [0022] Également de manière préférée pour le copolymère P selon l'invention, le composé isocyanate (a) peut être un composé polyisocyanate (a2) comprenant strictement plus de 2 fonctions isocyanates ou plus de 2,2 fonctions isocyanates ou bien encore plus de 2,5 fonctions isocyanates. De manière plus préférée, le composé polyisocyanate (a2) comprend plus de 2,6 fonctions isocyanates ou plus de 2,7 fonctions isocyanates ou plus de 3 fonctions isocyanates. Également de manière plus préférée, le composé polyisocyanate (a2) comprend de 2,2 à 6 fonctions isocyanates, de 2,2 à 4 fonctions isocyanates, de 2,2 à 3,5 fonctions isocyanates, de 2,5 à 6 fonctions isocyanates, de 2,2 à 5 fonctions isocyanates, de 2,5 à 4 fonctions isocyanates, de 2,5 à 3,5 fonctions isocyanates, notamment de 2,6 à 3,3 fonctions isocyanates.
- [0023] Également de manière préférée, le composé polyisocyanate (a2) est choisi parmi :

- [0024] - le triphenylmethane-4,4',4''-triisocyanate ou le 1,1',1''-methylidynetris (4-isocyanatobenzene) ;
- [0025] - un composé isocyanurate, notamment un composé isocyanurate d'un composé choisi parmi :
- [0026] • les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence :
- [0027] • 2,2'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,2'-MDI) et 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (4,4'-MDI) ;
- 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ;
- 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ;
- m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;
- [0028] • les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H_{12} MDI) ;
- les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;
- les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence :
- [0029] • 2,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,4'-MDI) ;
- 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ;
- 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;
- [0030] - un composé trimère de biurée, notamment un composé trimère de biurée d'un composé choisi parmi :
- [0031] • les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence :
- [0032] • 2,2'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,2'-MDI) et 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (4,4'-MDI) ;
- 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ;
- 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ;
- m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;
- [0033] • les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H_{12} MDI) ;
- les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;
- les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence :
- [0034] • 2,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,4'-MDI) ;
- 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ;
- 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;
- [0035] • les composés diisocyanates alicycliques dissymétriques, de préférence diisocyanate d'isophorone (IPDI).
- [0036] De manière plus préférée, le composé (a2) est choisi parmi triphenylmethane-4,4',4''-triisocyanate, 1,1',1''-methylidynetris (4-isocyanatobenzene), un isocyanurate

de HDI, un isocyanurate d'IPDI, un isocyanurate de PDI, un trimère de biurée de HDI et un trimère de biurée d'IPDI, un trimère de biurée de PDI.

[0037] De manière préférée pour le copolymère P selon l'invention, le composé polyhydroxylé (b) est un composé (b1) de formule II :

[Chem II]

HO-L_n-OH

dans laquelle :

- L représente indépendamment un résidu oxyalkylène ;

[0038] - n représente indépendamment un nombre allant de 30 à 1 000.

[0039] De manière préférée pour le copolymère P selon l'invention, le composé polyhydroxylé (b) est un composé (b1) de formule II dans laquelle :

- L représente indépendamment un résidu oxyéthylène ; ou

[0040] - n représente indépendamment un nombre allant de 50 à 400, de préférence de 100 à 300.

[0041] De manière plus préférée pour le copolymère P selon l'invention, le composé polyhydroxylé (b) est un composé (b1) de formule II dans laquelle L représente indépendamment un résidu oxyéthylène et p représente indépendamment un nombre allant de 50 à 400, de préférence de 100 à 300.

[0042] Selon l'invention, le composé (b1) de formule II peut être associé à un composé non-alkoxylé (b2) comprenant au moins trois groupements hydroxyles. De manière préférée selon l'invention, le composé (b2) comprend trois groupements hydroxyles. De manière bien plus préférée, il est choisi parmi glycérol, pentaérythritol et leurs combinaisons.

[0043] Selon l'invention, le composé polyhydroxylé (b) peut également être du pentaérythritol polyéthoxylé ou un composé polyalkoxylé (b3) comprenant au moins trois groupements hydroxyles. De manière préférée selon l'invention, le composé (b3) est différent du composé (b2) et comprend trois groupements hydroxyles. De manière bien plus préférée, il est du glycérol polyéthoxylé.

[0044] De manière avantageuse selon l'invention, le copolymère P peut être préparé en utilisant une ou plusieurs combinaisons des composés (b1), (b2) et (b3).

[0045] Préférentiellement selon l'invention, les composés (b), (b1) ou (b3) ont indépendamment une masse molaire (Mw) mesurée par CES allant de 1 500 à 40 000 g/mol, de préférence de 2 000 à 20 000 g/mol, plus préférentiellement de 2 000 à 15 000 g/mol ou de 2 000 à 12 000 g/mol. Selon l'invention, la masse molaire des composés (b), (b1) ou (b3) est

[0046] déterminée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) ou en anglais « Gel Permeation Chromatography » (GPC). Cette technique met en œuvre un appareil de

chromatographie liquide de marque « Waters » doté d'un détecteur. Ce détecteur est un détecteur de concentration réfractométrique de type « Waters » 2414. Cet appareillage de chromatographie liquide est doté de deux colonnes d'exclusion stérique afin de séparer les différents poids moléculaires des polymères ou composés étudiés. La phase liquide d'élution est une phase organique composée de THF (grade HPLC, non stabilisé). Lors d'une première étape, on solubilise environ 25 mg de composé dans 5 mL de THF, additionné de 0,1 % molaire d'eau utilisée comme marqueur interne de débit. Puis, on filtre la solution à 0,2 μ m. 50 μ L sont ensuite injectés dans l'appareil de chromatographie (éluant : THF, grade HPLC, non stabilisé). L'appareil de chromatographie liquide contient une pompe isocratique (« Waters » 515) dont le débit est réglé à 0,3 mL/min. L'appareil de chromatographie comprend également un four qui comprend un système de colonnes en série : une colonne de type « Agilent » PLgel MiniMIX-A de 250 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre suivie d'une colonne de type « Agilent » PLgel MiniMIX-B de 250 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre. Le système de détection se compose d'un détecteur réfractométrique de type RI « Waters » 2414. Les colonnes sont maintenues à la température de 35°C et le réfractomètre est porté à la température de 35°C. L'appareil de chromatographie est étalonné au moyen d'étalons de polyméthacrylate de méthyle certifiés par le fournisseur « Agilent » (« EasiVial » PMMA).

- [0047] De manière préférée selon l'invention, le composé (c) est un composé de formule I dans laquelle R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₄-C₂₄-alkyl linéaire ou un groupement C₄-C₂₄-alkylène linéaire, de préférence un groupement C₆-C₂₀-alkyl linéaire ou un groupement C₆-C₂₀-alkylène linéaire, plus préférentiellement un groupement C₁₂-C₁₈-alkyl linéaire ou un groupement C₁₂-C₁₈-alkylène linéaire, bien plus préférentiellement un groupement C₁₅-alkyl linéaire.
- [0048] Selon l'invention, les groupements alkylènes peuvent comprendre de 1 à 6 insaturations, de préférence 1, 2 ou 3 insaturations. Le groupement alkylène préféré comprend une seule insaturation, de préférence une insaturation terminale. En effet, les insaturations des groupements alkylènes peuvent être terminales ou bien être présentes au sein de la chaîne alkylénique.
- [0049] De manière préférée selon l'invention, le composé (c) est un composé de formule I dans laquelle m représente indépendamment 0 ou un nombre allant de 2 à 50 ou de 2 à 20 ou encore de 2 à 10.
- [0050] De manière préférée selon l'invention, le composé (c) est un composé de formule I dans laquelle Q représente un groupement oxyéthylène ou une combinaison de groupements oxyéthylènes et de groupements oxypropylènes, de préférence en une proportion molaire (groupements oxyéthylènes / de groupements oxypropylènes) allant

de 95/5 à 50/50, de préférence allant de 80/50 à 70/30 ou de 65/35 à 55/45.

[0051] De manière plus préférée selon l'invention, le composé (c) est un composé de formule I dans laquelle :

[0052] - R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₄-C₂₄-alkyl linéaire ou un groupement C₄-C₂₄-alkylène linéaire, de préférence un groupement C₆-C₂₀-alkyl linéaire ou un groupement C₆-C₂₀-alkylène linéaire, plus préférentiellement un groupement C₁₂-C₁₈-alkyl linéaire un groupement C₁₂-C₁₈-alkylène linéaire, bien plus préférentiellement un groupement C₁₅-alkyl linéaire,

[0053] - m représente indépendamment 0 ou un nombre allant de 2 à 50 ou de 2 à 20 ou encore de 2 à 10 ; et

[0054] - Q représente un groupement oxyéthylène ou une combinaison de groupements oxyéthylènes et de groupements oxypropylènes, de préférence en une proportion molaire (groupements oxyéthylènes / de groupements oxypropylènes) allant de 95/5 à 50/50, de préférence allant de 80/50 à 70/30 ou de 65/35 à 55/45.

[0055] De manière bien plus préférée selon l'invention, le composé (c) est un composé de formule I dans laquelle :

[0056] - R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₄-C₂₄-alkyl linéaire, de préférence un groupement C₆-C₂₀-alkyl linéaire, plus préférentiellement un groupement C₁₂-C₁₈-alkyl linéaire, bien plus préférentiellement un groupement C₁₅-alkyl linéaire,

[0057] - m représente indépendamment 0 ou un nombre allant de 2 à 50 ou de 2 à 20 ou encore de 2 à 10 ; et

[0058] - Q représente un groupement oxyéthylène ou une combinaison de groupements oxyéthylènes et de groupements oxypropylènes, de préférence en une proportion molaire (groupements oxyéthylènes / de groupements oxypropylènes) allant de 95/5 à 50/50, de préférence allant de 80/50 à 70/30 ou de 65/35 à 55/45.

[0059] De manière préférée selon l'invention, le composé (c) est un composé de formule I dans laquelle R représente indépendamment un groupement alkyl linéaire.

[0060] Pour la préparation du copolymère P selon l'invention, les quantités des composés (a), (b) et (c) peuvent varier. De manière préférée pour le copolymère P, la réaction de polymérisation met en œuvre :

- de 10 à 79,9 % molaire ou de 10 à 74,5 % molaire, de préférence de 10 à 68 % molaire ou de 10 à 60 % molaire, de monomère (a) ou

- de 20 à 89,9 % molaire ou de 25 à 89,5 % molaire, de préférence de 30 à 88 % molaire ou de 35 à 85 % molaire, de monomère (b), ou

- de 0,1 à 70 % molaire ou de 0,5 à 65 % molaire, de préférence de 2 à 60 % molaire ou de 5 à 55 % molaire, de monomère (c),

par rapport à la quantité molaire totale de monomères (a), (b) et (c).

- [0061] De manière bien plus préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre :
- de 10 à 79,9 % molaire ou de 10 à 74,5 % molaire de monomère (a),
 - de 20 à 89,9 % molaire ou de 25 à 89,5 % molaire de monomère (b), et
 - de 0,1 à 70 % molaire ou de 0,5 à 65 % molaire de monomère (c),
- [0062] par rapport à la quantité molaire totale de monomères (a), (b) et (c).
- [0063] De manière encore plus préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre :
- de 10 à 68 % molaire ou de 10 à 60 % molaire, de monomère (a),
 - de 30 à 88 % molaire ou de 35 à 85 % molaire, de monomère (b), et
 - de 2 à 60 % molaire ou de 5 à 55 % molaire, de monomère (c),
- [0064] par rapport à la quantité molaire totale de monomères (a), (b) et (c).
- [0065] Selon l'invention, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre les seuls composés (a), (b) et (c) ou bien mettre en œuvre un ou plusieurs autres composés supplémentaires. Alors, la réaction de polymérisation peut également mettre en œuvre au moins un composé (d) hydrophobe différent du composé (c), de préférence choisi parmi un composé de formule (III) :
- [Chem III]
- $$R^1-(OE)_q-(OP)_r-OH$$
- dans laquelle :
- q et r, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal inférieur à 150, notamment q ou r est différent de 0,
 - OE représente indépendamment un groupement CH_2CH_2O ,
 - OP représente indépendamment un groupement choisi parmi $CH(CH_3)CH_2O$ et $CH_2CH(CH_3)O$,
 - R^1 représente indépendamment un groupement C_4 - C_{40} -alkyl, linéaire ou ramifié, de préférence un groupement C_6 - C_{30} -alkyl, linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupement C_6 - C_{22} -alkyl, linéaire ou ramifié.
- [0066] De préférence, la réaction de polymérisation peut mettre en œuvre moins de 60 % molaire, de préférence de 0,05 à 60 % molaire, en particulier de 0,1 à 60 % molaire, plus préférentiellement moins de 50 % molaire., de préférence de 0,05 à 50 % molaire, en particulier de 0,1 à 50 % molaire, de composé (d) par rapport à la quantité molaire totale de composés engagés.
- [0067] Le copolymère P selon l'invention peut être utilisé dans de nombreux domaines techniques, notamment comme agent de contrôle de la rhéologie. Il peut être incorporé dans différentes compositions. Ainsi, l'invention fournit une composition de contrôle rhéologique comprenant au moins un copolymère P selon l'invention. La composition

de contrôle rhéologique selon l'invention peut être traitée de manière acide conduisant à un pH inférieur à 8, de préférence à un pH supérieur à 6. Ce traitement peut être réalisé au moyen d'un acide, notamment un acide carboxylique tel que l'acide acétique ou l'acide lactique.

[0068] La composition de contrôle rhéologique selon l'invention peut également comprendre au moins un solvant, notamment de l'eau ou un solvant de coalescence, par exemple glycol, butylglycol, butyldiglycol, monopropyleneglycol, ethyleneglycol, ethylenediglycol, produits « Dowanol » dont le numéro CAS est 34590-94-8), produits « Texanol » dont le numéro CAS est 25265-77-4) ; ou combiné à au moins un additif choisi parmi un composé amphiphile, notamment un composé tensio-actif, de préférence un composé tensio-actif hydroxylé, par exemple alkyl-polyalkyleneglycol, notamment alkyl-polyethyleneglycol et alkyl-polypropyleneglycol ; un dérivé de polysaccharide, par exemple cyclodextrine, dérivé de cyclodextrine, polyéthers, alkyl-glucosides ; un composé hydrotrope, un agent anti-mousse, un agent biocide et leurs combinaisons.

[0069] La composition de contrôle rhéologique selon l'invention est particulièrement adaptée pour faciliter la mise en œuvre de pigments en milieu aqueux, notamment de pigments organiques ou minéraux. Elle peut être incorporée dans une formulation pigmentée particulière. Ainsi, l'invention fournit une formulation aqueuse comprenant :

- au moins une composition de contrôle rhéologique selon l'invention ; éventuellement
- au moins un pigment organique ou minéral ou des particules organiques, organo-métalliques ou minérales, par exemple carbonate de calcium, talc, kaolin, mica, silicates, silice, oxydes métalliques, notamment dioxyde de titane, oxydes de fer ; et éventuellement
- au moins un agent choisi parmi un agent espaceur de particules, un agent dispersant, un agent stabilisant stérique, un agent stabilisant électrostatique, un agent opacifiant, un agent colorant, un solvant, un agent de coalescence, un agent anti-mousse, un agent de conservation, un agent biocide, un agent d'étalement, un agent épaississant, un copolymère filmogène et leurs mélanges.

[0070] De manière préférée, la formulation selon l'invention est une formulation de revêtement, notamment une formulation d'encre, une formulation de vernis, une formulation d'adhésif, une formulation de peinture, par exemple de peinture décorative ou de peinture industrielle.

[0071] Le copolymère P selon l'invention peut également être utilisé dans le domaine de l'impression, notamment de l'impression textile. Ainsi, l'invention fournit une pâte pigmentaire aqueuse concentrée comprenant au moins un copolymère P selon

l'invention et au moins un pigment coloré organique ou minéral.

[0072] L'invention fournit également une méthode de contrôle de la viscosité d'une composition aqueuse qui comprend l'addition d'au moins un copolymère P selon l'invention dans cette composition. La méthode de contrôle de la viscosité selon l'invention est mise en œuvre pour une composition aqueuse qui est une formulation aqueuse selon l'invention.

[0073] Les caractéristiques avantageuses, particulières ou préférées du copolymère P selon l'invention définissent des compositions de contrôle rhéologique, des formulations aqueuses, des pates pigmentaires ainsi que des méthodes de contrôle de la viscosité selon l'invention qui sont également avantageuses, particulières ou préférées.

[0074] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les différents aspects de l'invention.

[0075] Exemples :

[0076] Exemple 1 : Préparation de copolymères P selon l'invention

[0077] Copolymère P1 selon l'invention :

[0078] Dans un réacteur en verre de 2 L équipé d'une agitation mécanique, d'une pompe à vide, d'une entrée d'azote et chauffé au moyen d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'huile, on introduit un composé (b) (polyéthylène glycol – masse molaire 10 000 g/mol) (154,5 g) qui est chauffé à 95°C sous vide. Puis, sous agitation et atmosphère inerte, 0,33 g d'un catalyseur DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène) est ajouté au milieu puis un composé (c1) (cardanol hydrogéné, de formule I dans laquelle R représente un groupement C₁₅-alkyl linéaire et m représente 0) (7,7 g) et du dodécan-1-ol (4,6 g) sont additionnés en 10 min. Puis, un composé diisocyanate (a1) (isophorone diisocyanate, IPDI) (11 g) est introduit au moyen d'une seringue et sous agitation à 150 tour/min. La réaction est poursuivie à 100°C pendant 1 heure.

[0079] Puis, on vérifie que le taux d'isocyanate est nul par un dosage en retour. On prélève 1 g du milieu réactionnel auquel on ajoute un excès de dibutylamine (1 molaire par exemple) qui réagit avec les fonctions isocyanates potentiellement présentes dans le milieu. La dibutylamine n'ayant éventuellement pas réagi est ensuite dosée avec de l'acide chlorhydrique (1 N par exemple). On peut alors en déduire la quantité de fonctions isocyanates présentes dans le milieu réactionnel. Si celui-ci est non nul, la réaction est prolongée par période de 15 minutes jusqu'à achèvement de la réaction. Le copolymère P1 obtenu est formulé à l'aide de composés tensio-actifs de type alcool éthoxylé (« Emulan » HE 51 « Basf ») (48,3 g) et (« Simulsol » Ox1008 « Seppic ») (48,3 g), de 1 000 ppm d'un agent biocide (« Biopol » SMV « Chemipol »), de 1 000 ppm d'un agent anti-mousse (« Tego » 1488 « Evonik ») et d'eau (725 g). On obtient une composition aqueuse de contrôle rhéologique constituée de 17,5 % en masse de copolymère P1 selon l'invention, de 9,5 % en masse de composés tensio-

actifs et de 73 % en masse d'eau.

[0080] Copolymère P2 selon l'invention :

[0081] Dans un réacteur en verre de 2 L équipé d'une agitation mécanique, d'une pompe à vide, d'une entrée d'azote et chauffé au moyen d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'huile, on introduit un composé (b) (polyéthylène glycol – masse molaire 10 000 g/mol) (151,5 g) qui est chauffé à 95°C sous vide. Puis, sous agitation et atmosphère inerte, 0,33 g d'un catalyseur DBU est ajouté au milieu puis un composé (c1) (cardanol hydrogéné) (7,7 g), du dodécanol (3,4 g) et de l'octan-1-ol (0,6 g) sont additionnés en 15 min. Puis, un composé diisocyanate (a1) (isophorone diisocyanate, IPDI) (10,8 g) est introduit au moyen d'une seringue et sous agitation à 150 tour/min. La réaction est poursuivie à 100°C pendant 1 heure.

[0082] Puis, on vérifie que le taux d'isocyanate est nul par un dosage en retour. Le copolymère P2 obtenu est formulé à l'aide de composés tensio-actifs de type alcool éthoxylé (« Emulan » HE 51 « Basf ») (48,3 g) et (Simulsol Ox1008 « Seppic ») (48,3 g), de 1 000 ppm d'un agent biocide (« Biopol » SMV « Chemipol »), de 1 000 ppm d'un agent anti-mousse (« Tego » 1488 « Evonik ») et d'eau (725 g). On obtient une composition aqueuse de contrôle rhéologique constituée de 17,5 % en masse de copolymère P2 selon l'invention, de 9,5 % en masse de composés tensio-actifs et de 73 % en masse d'eau.

[0083] Exemples 2 : préparation et caractérisation d'une formulation aqueuse de peinture selon l'invention :

[0084] En mélangeant les différents ingrédients sous agitation, on prépare une formulation de peinture mate F1 selon l'invention. Les composés et quantités (g) mis en oeuvre sont détaillés dans le tableau 1.

[0085] [Tableaux1]

Ingrédients de la formulation de peinture mate	Quantité (g)
« Ecodis » P50 (dispersant « Coatex »)	0,4
« Tego » 825 (anti-mousse « Tego »)	0,1
« Acticide » MBS (batéricide « Thor »)	0,2
« Tiona » 568 (TiO ₂ « Tronox »)	8,1
« Omyacoat » 850 OG (CaCO ₃ « Omya »)	13,1
« Durcal » 2 AV (CaCO ₃ « Omya »)	30,3
« Mowilith » LDM 1871 (Liant « Celanese »)	15,1
NaOH (20 % dans l'eau)	0,1
Composition aqueuse de copolymère P1	2,2
Eau	30,4
Total	100,00

[0086] Puis, la formulation de peinture F1 est colorée par addition de 5 % en poids d'un pigment noir (« Colanyl » N500 noir « Clariant ») pour obtenir la formulation F1 colorée selon l'invention.

[0087] Puis, pour la formulation F1 colorée, on mesure, à 25°C :

- [0088]
- la viscosité Brookfield à 10 tr/min (μ B10, mPa.s) ;
 - la viscosité Brookfield à 100 tr/min (μ B100, mPa.s) ;
 - la viscosité Cone Plan ou viscosité ICI mesurée à haut gradient de vitesse (μ I, mPa.s) ;
 - la viscosité Stormer mesurée au moyen du module standard, à moyen gradient de vitesse (μ S, Krebs Units ou KU).

[0089] Les résultats sont mesurés immédiatement après l'ajout du pigment noir (T=0) et mesurés 24 heures après cet ajout (T=24H). Ils sont présentés dans le tableau 2.

[0090] La compatibilité pigmentaire de la formulation F1 est évaluée sur un film sec de peinture. Le test, connu en tant que tel, de gommage au doigt de la peinture colorée et appliquée à une épaisseur humide de 150 micromètres sur une carte de contraste (test de *rub out*) permet de soumettre une petite partie de la surface du film de peinture colorée fraîchement appliquée à un effet de cisaillement généré par un mouvement circulaire du doigt. L'effet de cisaillement peut venir modifier la stabilité et la distribution du pigment coloré dans la matrice que constitue le film de peinture coloré et en conséquence, l'intensité de la coloration à l'endroit de la zone cisailée.

[0091] Une fois le film de peinture colorée sec, l'écart de coloration entre la zone du film de

peinture colorée initialement cisailée et la zone de peinture colorée non-cisailée est mesuré au moyen d'un spectrophotomètre de type *spectro-guide sphere gloss* commercialisé par la société « Byk ».

[0092] L'écart de coloration est quantifié par la valeur ΔE calculée à partir des paramètres de mesure correspondant à l'espace chromatique connu $L^*a^*b^*$. Une valeur de ΔE faible signifie un écart de coloration réduit entre la zone cisailée et la zone non-cisailée, et donc une amélioration de la compatibilité pigmentaire.

[0093] La zone de peinture colorée non-cisailée fait également l'objet d'une mesure correspondant à l'un des paramètres de l'espace chromatique $L^*a^*b^*$. Le paramètre L^* quantifie l'intensité de la coloration. Une valeur faible pour le paramètre L^* signifie une clarté réduite et donc une intensité de noir plus importante correspondant à une amélioration de la compatibilité pigmentaire de la formulation de peinture évaluée dans laquelle le copolymère selon l'invention est mis en œuvre. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

[0094] [Tableaux2]

Viscosité (mPa.s)		Formulation F1 colorée
μB10	T=0	12 560
μB100		2 536
μS		103
μI		90
μB10	T=24H	12 240
μB100		2 600
μS		104
μI		80
compatibilité pigmentaire		
ΔE		0,21
L*		30,15

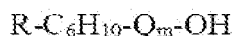
[0095] Pour la formulation F1 colorée selon l'invention, le copolymère selon l'invention permet de bien contrôler les différentes composantes de la viscosité, tant après préparation que dans le temps. Le copolymère selon l'invention confère une bonne compatibilité pigmentaire à cette formulation de peinture.

Revendications

[Revendication 1]

Copolymère P préparé par au moins une réaction de polymérisation :

- d'au moins un composé isocyanate (a) choisi indépendamment parmi un composé diisocyanate (a1), un composé polyisocyanate (a2) et leurs combinaisons ;
- d'au moins un composé polyhydroxylé (b) ;
- d'au moins un composé (c) de formule I :



dans laquelle :

- R représente indépendamment un groupement en position 3 du cycle et choisi parmi un groupement C₄-C₂₄-alkyl linéaire, un groupement C₄-C₂₄-alkyl ramifié un groupement C₄-C₂₄-alkylene linéaire, un groupement C₄-C₂₄-alkylene ramifié et leurs combinaisons ;
- m représente indépendamment 0 ou un nombre allant de 1 à 100 ;
- Q représente un groupement choisi parmi un groupement oxyéthylène, un groupement oxypropylène, un groupement oxybutylène et leurs combinaisons.

[Revendication 2]

Copolymère P selon la revendication 1 pour lequel le composé isocyanate (a) est :

- un composé diisocyanate (a1) choisi parmi :
 - les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence :
 - 2,2'-diisocyanate de diphenylméthylène (2,2'-MDI) et 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (4,4'-MDI) ;
 - 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ;
 - 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ;
 - m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;
 - les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H₁₂MDI) ;
 - les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;

- les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence :

- 2,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,4'-MDI) ;
- 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ;
- 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;

- les composés diisocyanates alicycliques dissymétriques, de préférence diisocyanate d'isophorone (IPDI),

de manière plus préférée, le composé (a1) est choisi parmi IPDI, HDI, H₁₂MDI et leurs combinaisons ; ou

- un composé polyisocyanate (a2) comprenant strictement plus de 2 fonctions isocyanates ou plus de 2,2 fonctions isocyanates ou bien encore plus de 2,5 fonctions isocyanates ; de manière préférée, le composé polyisocyanate (a2) comprend plus de 2,6 fonctions isocyanates ou plus de 2,7 fonctions isocyanates ou plus de 3 fonctions isocyanates ; de manière plus préférée, le composé polyisocyanate (a2) comprend de 2,2 à 6 fonctions isocyanates, de 2,2 à 4 fonctions isocyanates, de 2,2 à 3,5 fonctions isocyanates, de 2,5 à 6 fonctions isocyanates, de 2,2 à 5 fonctions isocyanates, de 2,5 à 4 fonctions isocyanates, de 2,5 à 3,5 fonctions isocyanates, notamment de 2,6 à 3,3 fonctions isocyanates ; ou
un composé polyisocyanate (a2) choisi parmi :

- le triphenylmethane-4,4',4''-triisocyanate ou le 1,1',1''-methyldynetrin (4-isocyanatobenzene) ;

- un composé isocyanurate, notamment un composé isocyanurate d'un composé choisi parmi :

- les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence :
- 2,2'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,2'-MDI) et 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (4,4'-MDI) ;
- 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ;
- 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ;

- m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;
 - les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H₁₂MDI) ;
 - les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;
 - les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence :
 - 2,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,4'-MDI) ;
 - 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ;
 - 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;
- un composé trimère de biurée, notamment un composé trimère de biurée d'un composé choisi parmi :
- les composés diisocyanates aromatiques symétriques, de préférence :
 - 2,2'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,2'-MDI) et 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (4,4'-MDI) ;
 - 4,4'-dibenzyl diisocyanate (4,4'-DBDI) ;
 - 2,6-diisocyanate de toluène (2,6-TDI) ;
 - m-xylylène diisocyanate (m-XDI) ;
 - les composés diisocyanates alicycliques symétriques, de préférence méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (H₁₂MDI) ;
 - les composés diisocyanates aliphatiques symétriques, de préférence diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), diisocyanate de pentaméthylène (PDI) ;
 - les composés diisocyanates aromatiques dissymétriques, de préférence :

- 2,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (2,4'-MDI) ;
- 2,4'-dibenzyl diisocyanate (2,4'-DBDI) ;
- 2,4-diisocyanate de toluène (2,4-TDI) ;
- les composés diisocyanates alicycliques dissymétriques, de préférence diisocyanate d'isophorone (IPDI),

de préférence le composé (a2) est choisi parmi triphenylmethane-4,4',4''-triisocyanate, 1,1',1''-methylidynetris (4-isocyanatobenzene), un isocyanurate de HDI, un isocyanurate d'IPDI, un isocyanurate de PDI, un trimère de biurée de HDI et un trimère de biurée d'IPDI, un trimère de biurée de PDI.

[Revendication 3]

Copolymère P selon l'une des revendications 1 ou 2 pour lequel le composé polyhydroxylé (b) est choisi parmi :

- un composé (b1) de formule II :
[Chem II]
 $\text{HO-L}_n\text{-OH}$ dans laquelle :
- L représente indépendamment un résidu oxyalkylène ;
- n représente indépendamment un nombre allant de 30 à 1 000 ;
- un composé (b1) de formule II associé à un composé non-alkoxylé (b2) comprenant au moins trois groupements hydroxyles ;
- un composé polyalkoxylé (b3) comprenant au moins trois groupements hydroxyles ;
- leurs combinaisons.

[Revendication 4]

Copolymère P selon l'une des revendications 1 à 3 pour lequel le composé (b) est choisi parmi :

- un composé (b1) de formule II dans laquelle :
- L représente indépendamment un résidu oxyéthylène ; ou

- n représente indépendamment un nombre allant de 50 à 400, de préférence de 100 à 300 ;

ou bien

- L représente indépendamment un résidu oxyéthylène et p représente indépendamment un nombre allant de 50 à 400, de préférence de 100 à 300 ;

- un composé (b2) comprenant trois groupements hydroxyles, de manière préférée choisi parmi glycérol, pentaérythritol et leurs combinaisons ;
- un composé (b3) différent du composé (b2) et comprenant trois groupements hydroxyles, de manière préférée le composé (b3) est du glycérol polyéthoxylé ou du pentaérythritol polyéthoxylé.

[Revendication 5] Copolymère P selon l'une des revendications 1 à 4 pour lequel les composés (b), (b1) ou (b3) ont indépendamment une masse molaire (M_w) mesurée par CES allant de 1 500 à 40 000 g/mol, de préférence de 2 000 à 20 000 g/mol, plus préférentiellement de 2 000 à 15 000 g/mol ou de 2 000 à 12 000 g/mol.

[Revendication 6] Copolymère P selon l'une des revendications 1 à 5 pour lequel le composé (c) est un composé de formule I dans laquelle :

- R représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C_4 - C_{24} -alkyl linéaire ou un groupement C_4 - C_{24} -alkylène linéaire, de préférence un groupement C_6 - C_{20} -alkyl linéaire ou un groupement C_6 - C_{20} -alkylène linéaire, plus préférentiellement un groupement C_{12} - C_{18} -alkyl linéaire ou un groupement C_{12} - C_{18} -alkylène linéaire, bien plus préférentiellement un groupement C_{15} -alkyl linéaire ;

ou

- m représente indépendamment 0 ou un nombre allant de 2 à 50 ou de 2 à 20 ou encore de 2 à 10 ; ou

- Q représente un groupement oxyéthylène ou une combinaison de groupements oxyéthylènes et de groupements oxypropylènes, de préférence en une proportion molaire (groupements oxyéthylènes / de groupements oxypropylènes) allant de 95/5 à 50/50, de préférence allant de 80/50 à 70/30 ou de 65/35 à 55/45.

[Revendication 7] Copolymère P selon l'une des revendications 1 à 6 pour lequel la réaction de polymérisation met en œuvre :

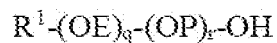
- de 10 à 79,9 % molaire ou de 10 à 74,5 % molaire, de préférence de 10 à 68 % molaire ou de 10 à 60 % molaire, de monomère (a) ou

- de 20 à 89,9 % molaire ou de 25 à 89,5 % molaire, de préférence de 30 à 88 % molaire ou de 35 à 85 % molaire, de monomère (b), ou
 - de 0,1 à 70 % molaire ou de 0,5 à 65 % molaire, de préférence de 2 à 60 % molaire ou de 5 à 55 % molaire, de monomère (c),
- par rapport à la quantité molaire totale de monomères (a), (b) et (c).

[Revendication 8]

Copolymère P selon l'une des revendications 1 à 7 pour lequel la réaction de polymérisation met également en œuvre au moins un composé (d) hydrophobe différent du composé (c), de préférence choisi parmi un composé de formule (III) :

[Chem III]



dans laquelle :

- q et r, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal inférieur à 150, notamment q ou r est différent de 0,
- OE représente indépendamment un groupement CH_2CH_2O ,
- OP représente indépendamment un groupement choisi parmi $CH(CH_3)CH_2O$ et $CH_2CH(CH_3)O$,
- R^1 représente indépendamment un groupement C_4 - C_{40} -alkyl, linéaire ou ramifié, de préférence un groupement C_6 - C_{30} -alkyl, linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupement C_6 - C_{22} -alkyl, linéaire ou ramifié, de préférence moins de 60 % molaire, de préférence de 0,05 à 60 % molaire, en particulier de 0,1 à 60 % molaire, plus préférentiellement moins de 50 % molaire, de préférence de 0,05 à 50 % molaire, en particulier de 0,1 à 50 % molaire, de composé (d) par rapport à la quantité molaire totale de composés engagés.

[Revendication 9]

Composition de contrôle rhéologique comprenant au moins un copolymère P selon l'une des revendications 1 à 8, éventuellement traitée de manière acide conduisant à un pH inférieur à 8, de préférence à un pH supérieur à 6, par exemple au moyen d'un acide, notamment exemple un acide carboxylique tel que l'acide acétique ou l'acide lactique.

[Revendication 10]

Composition de contrôle rhéologique selon la revendication 9 comprenant également au moins un solvant, notamment de l'eau ou un solvant de coalescence, par exemple glycol, butylglycol, butyldiglycol, monopropylenglycol, ethyleneglycol, ethylenediglycol, produits « Dowanol » dont le numéro CAS est 34590-94-8, produits « Texanol »

dont le numéro CAS est 25265-77-4 ; ou combiné à au moins un additif choisi parmi un composé amphiphile, notamment un composé tensio-actif, de préférence un composé tensio-actif hydroxylé, par exemple alkyl-polyalkyleneglycol, notamment alkyl-polyéthylenglycol et alkyl-polypropyleneglycol ; un dérivé de polysaccharide, par exemple cyclodextrine, dérivé de cyclodextrine, polyéthers, alkyl-glucosides ; un composé hydrotrope, un agent anti-mousse, un agent biocide et leurs combinaisons.

- [Revendication 11] Formulation aqueuse comprenant :
- au moins une composition selon l'une des revendications 9 ou 10 ; éventuellement
 - au moins un pigment organique ou minéral ou des particules organiques, organo-métalliques ou minérales, par exemple carbonate de calcium, talc, kaolin, mica, silicates, silice, oxydes métalliques, notamment dioxyde de titane, oxydes de fer ; et éventuellement
 - au moins un agent choisi parmi un agent espaceur de particules, un agent dispersant, un agent stabilisant stérique, un agent stabilisant électrostatique, un agent opacifiant, un agent colorant, un solvant, un agent de coalescence, un agent anti-mousse, un agent de conservation, un agent biocide, un agent d'étalement, un agent épaississant, un copolymère filmogène et leurs mélanges.
- [Revendication 12] Formulation selon la revendication 11 de revêtement, notamment une formulation d'encre, une formulation de vernis, une formulation d'adhésif, une formulation de peinture, par exemple de peinture décorative ou de peinture industrielle.
- [Revendication 13] Pâte pigmentaire aqueuse concentrée comprenant au moins un copolymère P selon l'une des revendications 1 à 8 et au moins un pigment coloré organique ou minéral.
- [Revendication 14] Méthode de contrôle de la viscosité d'une composition aqueuse comprenant l'addition d'au moins un copolymère P selon l'une des revendications 1 à 8 dans cette composition.
- [Revendication 15] Méthode selon la revendication 14 pour laquelle la composition aqueuse est une formulation aqueuse définie selon l'une des revendications 11 ou 12.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 911760
FR 2209273

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2012/172249 A1 (COATEX SAS [FR]; SUAU JEAN-MARC [FR]; RUHLMANN DENIS [FR]) 20 décembre 2012 (2012-12-20) * page 11, ligne 4 – ligne 12; revendications 1-16 * * page 4, ligne 13 – ligne 25 * * page 5, ligne 16 – ligne 26 * * page 8, ligne 18 – ligne 27 * -----	1-15	C08G18/32 C08G18/48 C08G18/72 C08L79/00 C09D7/65 C09D179/00
X	WO 2013/072592 A2 (COATEX SAS [FR]) 23 mai 2013 (2013-05-23) * page 6, ligne 29 – page 7, ligne 2; revendications 1-14 * -----	1-15	
A	WO 2020/084200 A1 (COATEX SAS [FR]) 30 avril 2020 (2020-04-30) * revendications 1-9 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08G C08L C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 mars 2023		Scheuer, Sylvie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2209273 FA 911760

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **03-03-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012172249 A1	20-12-2012	AU 2012270208 A1	21-11-2013
		BR 112013027437 A2	31-01-2017
		CA 2834310 A1	20-12-2012
		CN 103517930 A	15-01-2014
		EP 2721084 A1	23-04-2014
		ES 2705925 T3	27-03-2019
		FR 2976580 A1	21-12-2012
		JP 6452442 B2	16-01-2019
		JP 2014523934 A	18-09-2014
		KR 20140039286 A	01-04-2014
		MX 337544 B	10-03-2016
		PL 2721084 T3	28-02-2019
		RU 2014100913 A	20-07-2015
		SG 194987 A1	30-12-2013
		US 2012322896 A1	20-12-2012
		WO 2012172249 A1	20-12-2012
		ZA 201308462 B	25-03-2015
WO 2013072592 A2	23-05-2013	BR 112014010188 A2	13-06-2017
		CN 103930459 A	16-07-2014
		DK 2780386 T3	02-10-2017
		EP 2780386 A2	24-09-2014
		ES 2646496 T3	14-12-2017
		FR 2982863 A1	24-05-2013
		JP 6047173 B2	21-12-2016
		JP 2014533753 A	15-12-2014
		KR 20140099243 A	11-08-2014
		PL 2780386 T3	30-11-2017
		US 2013131189 A1	23-05-2013
		WO 2013072592 A2	23-05-2013
WO 2020084200 A1	30-04-2020	CN 112805314 A	14-05-2021
		EP 3870625 A1	01-09-2021
		FR 3087774 A1	01-05-2020
		KR 20210082192 A	02-07-2021
		US 2021269580 A1	02-09-2021
		WO 2020084200 A1	30-04-2020