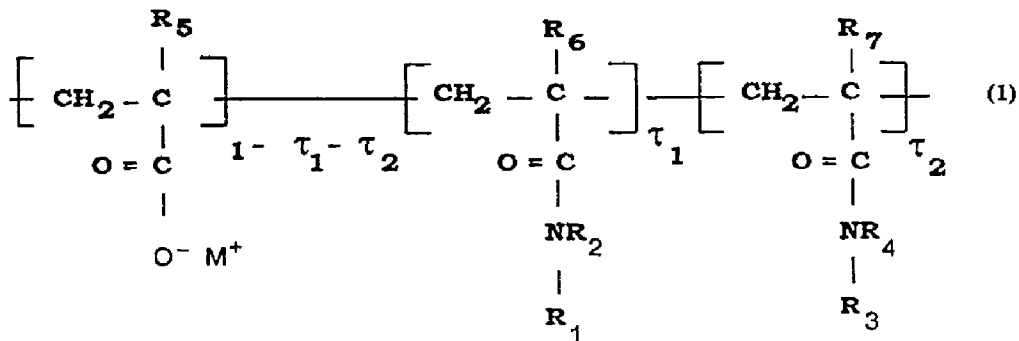




- (72) GILLET, Jean-Philippe, FR  
(72) ILIOPOULOS, Ilias, FR  
(72) LAFUMA, Françoise, FR  
(72) PEZRON, Erwoan, FR  
(71) CRAY VALLEY S.A., FR  
(51) Int.Cl.<sup>6</sup> C08F 220/04, C09D 7/02, C08F 220/54  
(30) 1995/08/24 (95/10042) FR

- (54) **(METH)ACRYLIC POLYMERS, METHOD FOR MAKING SAME  
AND USE THEREOF AS PIGMENT DISPERSANT**  
(54) **POLYMERES (METH)ACRYLIQUES, LEUR PROCEDE DE  
FABRICATION ET LEUR UTILISATION COMME  
DISPERSANT DE PIGMENT**



(57) Copolymères (méth)acryliques de formule générale (1), dans laquelle les  $\text{M}^+$ s sont des cations monovalents provenant de la neutralisation des groupes -COOH, cette neutralisation pouvant cependant n'avoir été que partielle;  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sont choisis parmi: l'hydrogène, les radicaux alkyles ou cycloalkyles linéaires ou ramifiés à chaîne longue et les radicaux aryles ayant de 8 à environ 22 atomes de carbone, avec la condition que l'un au moins de  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  n'est pas l'hydrogène;  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  sont choisis indépendamment parmi: l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyles ou cycloalkyles à chaîne courte ayant de 1 à 7 atomes de carbone et les radicaux aryles ayant de 6 à 7 atomes de carbone;  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$  sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, choisis parmi l'atome d'hydrogène et le radical méthyle;  $\tau_1$  est le taux

(57) (Meth)acrylic copolymers of general formula (1) are described, wherein all  $\text{M}^+$ s are monovalent cations formed from the total or partial neutralization of -COOH groups;  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  are selected from hydrogen, straight or branched long chain alkyl or cycloalkyl radicals and aryl radicals with 8 to about 22 carbon atoms, with the proviso that at least one of  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  is not hydrogen;  $\text{R}_3$  and  $\text{R}_4$  are independently selected from a hydrogen atom, short chain alkyl or cycloalkyl radicals with 1 to 7 carbon atoms and aryl radicals with 6 to 7 carbon atoms;  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$  are each independently selected from a hydrogen atom and a methyl radical;  $\tau_1$  is the molar ratio of the long chain amide units in the copolymer and  $\tau_2$  is the molar ratio of the short chain amide units that may be present in the copolymer. Their weight average





(21) (A1) **2,229,983**  
(86) 1996/08/22  
(87) 1997/03/06

molaire de motifs amides à chaîne longue dans le copolymère, et 2 est le taux molaire de motifs amides à chaîne courte éventuellement présents dans le copolymère. Leur masse molaire moyenne en poids ne dépasse pas 30.000 et 1 est compris entre 0,01 et 0,30. Application à la dispersion de pigment.

molecular weight is equal to 30,000 or less and 1 is 0.01 - 0.30. The invention is useful for pigment dispersions.

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : C08F 220/04, 220/54	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/08217 (43) Date de publication internationale: 6 mars 1997 (06.03.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01309</p> <p>(22) Date de dépôt international: 22 août 1996 (22.08.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/10042 24 août 1995 (24.08.95) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CRAY VALLEY S.A. [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GILLET, Jean-Philippe [FR/FR]; 17, rue de la Roseaie, F-92360 Meudon-la-Forêt (FR). ILIOPOULOS, Ilias [FR/FR]; 49, rue Gabriel-Lamé, F-75012 Paris (FR). LAFUMA, Françoise [FR/FR]; 15, avenue de la Duchesse-du-Maine, F-92330 Sceaux (FR). PEZRON, Erwan [FR/FR]; 7 quater, rue de la Justice, F-60200 Compiègne (FR).</p> <p>(74) Mandataire: CHAILLOT, Geneviève; Cabinet Chaillot, 16-20, avenue de l'Agent-Sarre, Boîte postale n° 74, F-92703 Colombes Cédex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: CA, JP, SG, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</p>	
(54) Title: (METH)ACRYLIC POLYMERS, METHOD FOR MAKING SAME AND USE THEREOF AS PIGMENT DISPERSANT		
(54) Titre: POLYMERES (METH)ACRYLIQUES, LEUR PROCEDE DE FABRICATION ET LEUR UTILISATION COMME DISPERSANT DE PIGMENT		
(57) Abstract		
<p>(Meth)acrylic copolymers of general formula (1) are described, wherein all M<sup>+</sup>s are monovalent cations formed from the total or partial neutralization of -COOH groups; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are selected from hydrogen, straight or branched long chain alkyl or cycloalkyl radicals and aryl radicals with 8 to about 22 carbon atoms, with the proviso that at least one of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> is not hydrogen; R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are independently selected from a hydrogen atom, short chain alkyl or cycloalkyl radicals with 1 to 7 carbon atoms and aryl radicals with 6 to 7 carbon atoms; R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> are each independently selected from a hydrogen atom and a methyl radical; τ<sub>1</sub> is the molar ratio of the long chain amide units in the copolymer and τ<sub>2</sub> is the molar ratio of the short chain amide units that may be present in the copolymer. Their weight average molecular weight is equal to 30,000 or less and τ<sub>1</sub> is 0.01 - 0.30. The invention is useful for pigment dispersions.</p>	$  \begin{array}{c}  \text{R}_5 \\    \\  \left[ \text{CH}_2 - \text{C} \right] \\    \\  \text{O} = \text{C} \\    \\  \text{O}^- \text{M}^+  \end{array}  \begin{array}{c}  \tau_1 - \tau_2 \\  \text{---} \\  \tau_1 - \tau_2  \end{array}  \begin{array}{c}  \text{R}_6 \\    \\  \left[ \text{CH}_2 - \text{C} \right] \\    \\  \text{O} = \text{C} \\    \\  \text{NR}_2 \\    \\  \text{R}_1  \end{array}  \begin{array}{c}  \tau_1 \\  \text{---} \\  \tau_1  \end{array}  \begin{array}{c}  \text{R}_7 \\    \\  \left[ \text{CH}_2 - \text{C} \right] \\    \\  \text{O} = \text{C} \\    \\  \text{NR}_4 \\    \\  \text{R}_3  \end{array}  \begin{array}{c}  \tau_2 \\  \text{---} \\  \tau_2  \end{array}  \quad (1)  $	

**(57) Abrégé**

Copolymères (méth)acryliques de formule générale (1), dans laquelle les  $M^+$  sont des cations monovalents provenant de la neutralisation des groupes  $-COOH$ , cette neutralisation pouvant cependant n'avoir été que partielle;  $R_1$  et  $R_2$  sont choisis parmi: l'hydrogène, les radicaux alkyles ou cycloalkyles linéaires ou ramifiés à chaîne longue et les radicaux aryles ayant de 8 à environ 22 atomes de carbone, avec la condition que l'un au moins de  $R_1$  et  $R_2$  n'est pas l'hydrogène;  $R_3$  et  $R_4$  sont choisis indépendamment parmi: l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyles ou cycloalkyles à chaîne courte ayant de 1 à 7 atomes de carbone et les radicaux aryles ayant de 6 à 7 atomes de carbone;  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, choisis parmi l'atome d'hydrogène et le radical méthyle;  $\tau_1$  est le taux molaire de motifs amides à chaîne longue dans le copolymère, et  $\tau_2$  est le taux molaire de motifs amides à chaîne courte éventuellement présents dans le copolymère. Leur masse molaire moyenne en poids ne dépasse pas 30.000 et  $\tau_1$  est compris entre 0,01 et 0,30. Application à la dispersion de pigment.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

POLYMERES (METH)ACRYLIQUES, LEUR PROCEDE DE FABRICATION ET LEUR UTILISATION COMME DISPERSANT DE PIGMENT.

On connaît déjà par J. Applied Polymer Science, vol. 44, pp. 869-876 (1992) des copolymères comprenant de  
5 68 % à 95 % en moles d'acrylate de sodium et de 32 % à 5 % en moles d'acrylate de lauryle, utiles pour la dispersion de particules polaires et non-polaires telles que le dioxyde de titane et le noir de carbone. On connaît également par J. Dispersion Science and Technology, 13(2),  
10 pp. 195-200 (1992) la dispersion de particules de graphite au moyen d'un copolymère, de poids moléculaire moyen 20.000, d'anhydride maléique et d' $\alpha$ -oléfine ayant une structure dite "peigne" avec des chaînes latérales à la fois hydrophiles et hydrophobes.

Le brevet EP-B-107.403 décrit une dispersion aqueuse stable comprenant une émulsion de copolymère, insoluble dans l'eau, obtenue à partir de 10 à 70 % en poids d'acide (méth)acrylique, de 0,5 à 25 % en poids de N-dodécylacrylamide et de préférence au moins 30 % en poids  
20 de (méth)acrylate d'alkyle C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Après neutralisation par un hydroxyde alcalin ou une amine volatile, ce copolymère en émulsion devient fortement visqueux et capable d'épaissir des milieux aqueux divers, tels que peintures aqueuses, dispersions pigmentaires, etc.

Le brevet US-A-4.524.175 décrit une émulsion eau-dans-huile stable comprenant une phase aqueuse discontinue contenant un copolymère hydrophobe associatif obtenu à partir de 40 à 99,9 % en moles d'acrylamide, de 0 à 50 % en moles d'acide acrylique et de 0,1 à 10 % en moles de  
30 (méth)acrylate d'alkyle C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, ledit copolymère ayant un poids moléculaire de 800.000 à 2.500.000.

Le brevet US-A-4.432.881 décrit l'emploi, dans un agent épaississant hydrosoluble, d'un copolymère d'acide (méth)acrylique et d'un monomère insoluble dans l'eau  
35 possédant un groupe hydrophobe d'au moins 8 atomes de carbone tel qu'un N-alkylamide éthyléniquement insaturé.

# Druckexemplar

2

Dans cet agent épaississant, ce copolymère est associé à un surfactant non-ionique hydrodispersible dans un rapport en poids du copolymère au surfactant compris entre 0,5 et 20.

Le brevet FR-A-2.693.202 décrit, à titre d'agents  
5 épaississants de solutions aqueuses salines, des copolymères amphiphiles hydrosolubles d'acrylate de sodium ou de potassium et d'N-monoalkylacrylamide (le groupe alkyle étant en  $C_8-C_{16}$ ), le nombre total de motifs monomères étant compris entre 500 et 20 000 et les motifs N-  
10 monoalkylacrylamide présents à raison de 0,5 à 20 % en moles étant répartis de manière non statistique le long des chaînes, c'est-à-dire plutôt du type bloc.

La demande de brevet européen EP-A-0 494 022 décrit un copolymère provenant de la copolymérisation d'un mélange de  
15 monomères comprenant au moins 30% en poids d'au moins un acide organique carboxylique à insaturation éthylénique ; au moins 30 % en poids d'au moins un N-alkyl acrylamide dont le groupement alkyle contient de 8 à 30 atomes de carbone dans la chaîne alkyle ; et de 0 à 40% d'au moins un monomère  
20 insaturé hydrophile, ainsi qu'un copolymère correspondant dont les groupements carboxyliques sont totalement ou partiellement salifiés.

Bien que la plupart de ces documents aient perçu l'intérêt d'incorporer des motifs dérivés de N-alkyl-  
25 acrylamides grasses dans des copolymères capables d'influer sur la viscosité de milieux aqueux, aucun des copolymères décrits n'est utilisable industriellement pour la dispersion de pigments, en particulier de pigments hydrophobes. Ceci est probablement dû à une sélection inappropriée des  
30 paramètres principaux des copolymères, notamment le choix de poids moléculaires très élevés et - pour certains d'entre eux - la présence de troisième monomère tel que (méth)acrylate d'alkyle.

C'est donc un premier but de la présente invention  
35 que de définir des copolymères (méth)acryliques aisés à produire industriellement et directement utilisables comme dispersants de pigments. Un second but de la présente

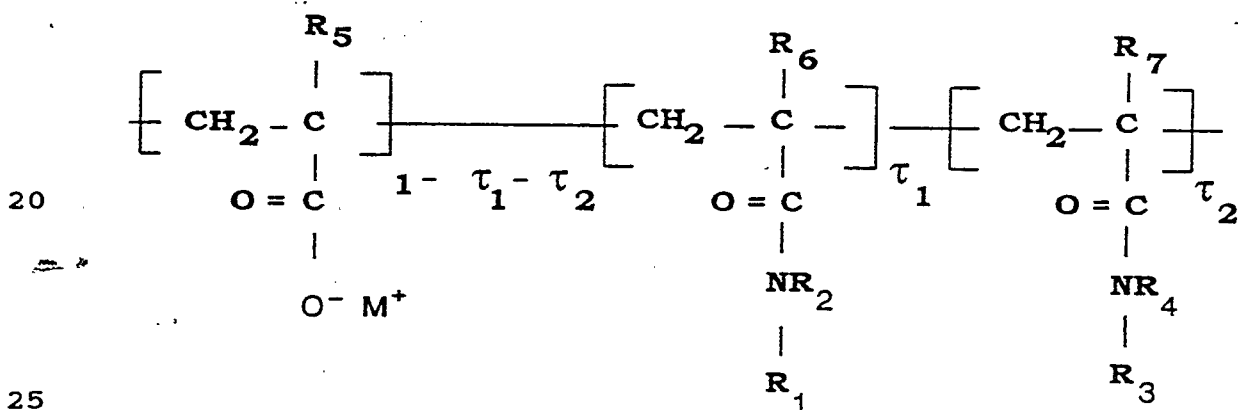
FEUILLE MODIFIEE

invention est de proposer des dispersions aqueuses de pigments, en particulier de pigments hydrophobes, qui présentent (dans les gradients de cisaillement courants, soit de 1 à 500 s<sup>-1</sup>) des viscosités faibles, par exemple d'environ  
 5 0,01 à 5 Pa.s, même à de faibles taux d'utilisation du copolymère (méth)acrylique.

De manière surprenante, on a trouvé que ces objectifs pouvaient être atteints moyennant une sélection appropriée des monomères et de leurs proportions respectives  
 10 dans le copolymère (méth)acrylique ainsi que du poids moléculaire du copolymère lui-même.

Un premier objet de la présente invention concerne donc une famille de copolymères (méth)acryliques de formule générale

15



dans laquelle :

- les M<sup>+</sup> sont des cations monovalents provenant de la  
 30 neutralisation des groupes -COOH, cette neutralisation pouvant cependant n'avoir été que partielle ;
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont choisis parmi : l'hydrogène, les radicaux alkyles ou cycloalkyles linéaires ou ramifiés à chaîne longue (par exemple de 8 à 30 atomes de carbone) et les  
 35 radicaux aryles ayant de 8 à 22 atomes de carbone, avec la condition que l'un au moins de R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> n'est pas l'hydrogène ;

- $R_3$  et  $R_4$  sont choisis indépendamment parmi : l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyles ou cycloalkyles à chaîne courte ayant de 1 à 7 atomes de carbone et les radicaux aryles ayant de 6 à 7 atomes de carbone ;
- 5 -  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, choisis parmi l'atome d'hydrogène et le radical méthyle ;
- $\tau_1$  est le taux molaire de motifs amides à chaîne longue dans le copolymère ; et
- $\tau_2$  est le taux molaire de motifs amides à chaîne courte
- 10 éventuellement présents dans le copolymère, et caractérisés en ce que leur masse molaire moyenne en poids ne dépasse pas 30.000 et en ce que  $\tau_1$  est compris entre 0,01 et 0,30.

Selon des modes de réalisation préférentiels de la

15 présente invention, ces copolymères :

- ont une masse molaire moyenne en poids au moins égale à 2000, et/ou
- présentent un taux molaire  $\tau_1$  compris entre 0,02 et 0,12, et/ou
- 20 - présentent un taux molaire  $\tau_2$  allant de 0 à 0,4, et/ou
- comprennent des motifs amides dans lesquels l'un au moins de  $R_1$  et  $R_2$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 10 à 18 atomes de carbone.

Le cation monovalent  $M^+$  est de préférence

25 majoritairement un cation d'un métal alcalin tel que le sodium ou le potassium, l'ion ammonium, un ion ammonium quaternisé ou bien un complexe de zinc. Il peut aussi être, de préférence minoritairement, le proton. Des mélanges de cations monovalents tels que définis ci-dessus entrent aussi

30 dans le champ de la présente invention.

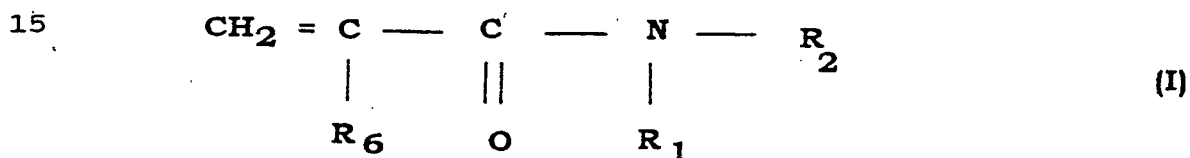
Pour les besoins de la présente invention, une première méthode d'estimation de la masse molaire moyenne en poids consiste à estérifier le copolymère (méth)acrylique puis à soumettre l'échantillon de copolymère estérifié à la

35 chromatographie par perméation de gel dans le tétrahydrofurane, en utilisant un échantillon de polystyrène pour l'étalonnage. Une seconde méthode d'estimation de la

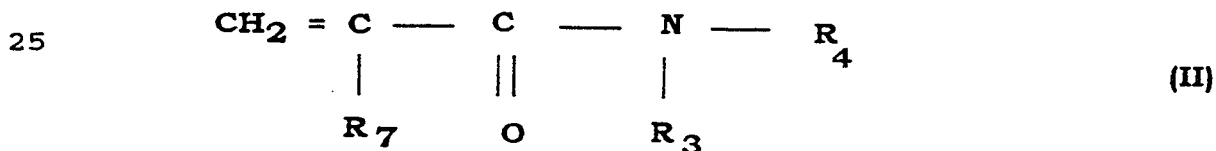
masse molaire moyenne en poids consiste en l'emploi de la chromatographie d'exclusion stérique en phase aqueuse en utilisant comme phase mobile une solution aqueuse de nitrate de lithium, en utilisant une colonne à base de silice greffée et en utilisant comme polymères étalons par exemple des polyacrylates de sodium ou des polyoxyéthylènes.

Un second objet de la présente invention concerne la fabrication des copolymères (méth)acryliques décrits précédemment, pour laquelle deux méthodes sont proposées.

10 Une première méthode de synthèse consiste dans la copolymérisation directe, par voie radicalaire d'un mélange de monomères comprenant : un acide (méth)acrylique, un dérivé N-substitué de (méth)acrylamide de formule



20 dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_6$  ont les significations indiquées ci-dessus et le cas échéant un dérivé N-substitué de (méth)acrylamide de formule



30 dans laquelle  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_7$  ont les significations indiquées ci-dessus, la copolymérisation étant effectuée dans au moins un solvant organique capable de permettre une réaction de transfert suffisante pour que la masse molaire moyenne en poids du copolymère ne dépasse pas 30.000 et en présence d'au

35 moins un amorceur de radicaux libres, à une température au plus égale à la température d'ébullition du solvant et au

moins égale à la température de décomposition de l'amorceur et pendant une durée de 0,5 à 12 heures, suffisante pour convertir la totalité des monomères présents (acide (méth)acrylique et dérivé(s) N-substitué(s) de (méth)acrylamide), la copolymérisation étant suivie de la neutralisation du copolymère formé. La température de copolymérisation est le plus souvent comprise entre 40°C et 100°C. La neutralisation peut s'effectuer au moyen d'une base concentrée telle que l'ammoniaque, la soude, la potasse ou de préférence les alcoxydes alcalins (alcooolates de sodium ou potassium), ces derniers pouvant être utilisés en solution alcoolique. Selon cette première méthode de synthèse, étant donné que la durée de copolymérisation est ajustée pour obtenir une conversion totale, on met en oeuvre pour 1 mole de mélange de monomères  $r_1$  mole du dérivé N-substitué de formule (I) et, le cas échéant,  $r_2$  mole du dérivé N-substitué de formule (II) pour  $1-(r_1 + r_2)$  mole d'acide (méth)acrylique. L'homme du métier sait choisir, par quelques essais de routine, la durée de copolymérisation appropriée à une conversion totale des monomères en fonction des autres paramètres variables que sont l'amorceur de radicaux libres, la nature des radicaux  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_6$  et, le cas échéant, la nature des radicaux  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_7$  et enfin les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$ . Selon cette première méthode de synthèse, on utilise de préférence comme solvant organique un alcool léger tel que l'isopropanol ou bien un ester saturé tel que l'acétate d'éthyle. Comme amorceurs de radicaux libres on peut citer entre autres des composés diazoïques, des peroxydes organiques, peroxydicarbonates et peroxyesters tels que le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, le peroxyde de butyle tertiaire, le peroxyde de dicumyle, le 2,2 bis (ter-butylperoxy) butane, le peracétal, le 1,1-bis (t-butylperoxy) 3,3,5-triméthylcyclohexane, le perbenzoate de butyle tertiaire, le peroxyoctoate de butyle tertiaire, le ter-butyl peroxy isopropylcarbonate, le perisononanoate de butyle tertiaire, le permaléate de butyle tertiaire, le peracétal cyclique, le 2,5-diméthyl-2,5-bis (2-

éthylhexylperoxy) hexane, le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyoctoate de tertioamyle, les 2,5-diperoxyoctoates, ou encore le peroxyde de 2,4-pentanedione. De préférence l'amorceur de radicaux libres sera choisi de telle sorte que sa température de décomposition ne dépasse pas la température d'ébullition du solvant organique sous la pression considérée. Le cas échéant la copolymérisation peut être effectuée en présence en outre d'au moins un agent de transfert en une proportion allant jusqu'à 1 % en poids par rapport aux monomères.

Selon cette première méthode de synthèse, les radicaux  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  peuvent être choisis de manière totalement indépendante les uns des autres et il est possible, par exemple, de combiner dans le copolymère des motifs dérivés d'un acrylate de cation monovalent avec des motifs provenant de dérivés N- substitués de méthacrylamides ou bien inversement de combiner dans le copolymère des motifs dérivés d'un méthacrylate de cation monovalent avec des motifs provenant de dérivés N- substitués d'acrylamides.

Une seconde méthode de synthèse des copolymères acryliques décrits précédemment consiste à faire réagir un acide poly(méth)acrylique, de masse molaire moyenne en poids telle qu'elle ne dépasse pas 30.000 après réaction, dans un solvant dudit acide poly(méth)acrylique et une amine primaire ou secondaire de formule  $R_1R_2NH$  et le cas échéant une seconde amine primaire ou secondaire de formule  $R_3R_4NH$  en présence d'un carbodiimide telle que le dicyclohexylcarbodiimide. Cette méthode produit de manière quantitative, après saponification du produit de cette réaction, le copolymère acrylique décrit précédemment ainsi qu'une diurée telle que la dicyclohexylurée. Celle-ci se présentant dans le milieu sous la forme de précipité est facilement éliminée de la solution organique par filtration. Selon cette seconde méthode, la réaction est conduite à une température ne dépassant pas le point d'ébullition du solvant choisi, de préférence comprise entre 20 et 80°C. La réaction est de préférence effectuée pendant une durée de 30 minutes à 12

heures et la neutralisation consécutive est de préférence effectuée au moyen d'une base concentrée, par exemple une solution alcoolique d'alcoxyde alcalin tel que le méthoxylate ou l'éthoxylate de sodium ou de potassium ou une solution  
5 aqueuse et concentrée d'un hydroxyde alcalin tel que la soude ou la potasse. Selon cette seconde méthode de synthèse  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  sont nécessairement identiques et sont soit l'atome d'hydrogène (modification d'acide polyacrylique) soit le radical méthyle (modification d'acide polyméthacrylique).  
10 Comme exemples de solvants organiques convenant à cette seconde méthode de synthèse on peut citer la N-méthylpyrrolidone, la diméthylformamide. La réaction effectuée selon cette méthode étant quantitative, on mettra de préférence en oeuvre  $r_1$  mole d'amine  $R_1R_2NH$  et le cas  
15 échéant  $r_2$  mole d'amine  $R_3R_4NH$  pour chaque mole d'acide poly(méth)acrylique engagé.

Pour la fabrication des copolymères (méth)acryliques selon l'invention on choisira la première ou la seconde méthode de synthèse en fonction d'une part de la  
20 disponibilité commerciale du dérivé N- substitué de formule (I) et d'autre part du besoin éventuel de différencier  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$ .

Un troisième objet de la présente invention concerne l'utilisation des copolymères (méth)acryliques  
25 décrits précédemment comme dispersants de pigments divers et plus particulièrement comme dispersants de pigments hydrophobes comme le noir de carbone. D'autres pigments auxquels les copolymères selon l'invention peuvent être appliqués utilement comme dispersants comprennent d'une part  
30 des pigments minéraux tels que le dioxyde de titane et les oxydes de fer jaune et rouge et d'autre part des pigments organiques tels que le bleu de phtalocyanine de cuivre, les rouges de  $\beta$ -naphtol, les jaunes azoïques d'acétarylides, le violet de dioxazine et le vert de phtalocyanine. Selon la  
35 présente invention, le copolymère (méth)acrylique est ajouté à un milieu majoritairement aqueux contenant ledit pigment. Par milieu majoritairement aqueux on entend une dispersion du

pigment organique ou minéral, hydrophobe ou non, dans l'eau ou dans un mélange, majoritaire en poids en eau, d'eau et d'au moins un composé miscible avec l'eau tel qu'un glycol. La concentration de pigment dans cette dispersion peut être

5 très variable selon la nature du pigment et atteindre jusqu'à 70 % en poids pour un pigment minéral comme le dioxyde de titane. Des concentrations usuelles pour le noir de carbone et le bleu de phtalocyanine de cuivre varient de 10 % à 50 % en poids. Selon la nature du pigment, le copolymère

10 (méth)acrylique selon l'invention est utilisé en proportion plus ou moins importante. Par exemple on préfère utiliser de 1 à 10 % en poids de copolymère par rapport au poids de pigment lorsque celui-ci est minéral, mais plutôt de 1 à 30 % en poids de copolymère par rapport au poids de pigment

15 lorsque celui-ci est organique, ces proportions étant calculées en poids de matière sèche c'est-à-dire en faisant abstraction du poids du milieu aqueux ou majoritairement aqueux.

Ainsi les copolymères (méth)acryliques selon

20 l'invention trouvent une utilisation particulièrement appréciée dans tous les domaines où intervient l'emploi d'une pâte pigmentaire aqueuse et notamment dans les domaines des encres, des peintures et revêtements et de la fabrication des matières plastiques colorées lorsque le

25 procédé de fabrication inclut une étape en phase aqueuse. L'utilisation des copolymères (méth)acryliques selon l'invention comme dispersants de pigments est plus particulièrement avantageuse dans le cas des peintures en phase aqueuse, ainsi que des peintures en phase solvant

30 notamment celles utilisant comme liant polymère une résine alkyde à huile longue, à huile moyenne ou à huile courte, une résine alkyde modifiée par une résine uréthane, une résine époxy ou une résine acrylique, un copolymère de chlorure de vinyle ou une résine alkyde hydrodiluable.

- 10 -

Cette utilisation sera également appréciée dans le cas de la fabrication de pigments enrobés, pigments destinés à être dispersés directement dans une formulation aqueuse. Dans toutes ces utilisations les copolymères (méth)acryliques selon l'invention procurent des avantages sensibles par rapport aux autres polymères dispersants déjà connus, notamment en termes de comportement rhéologique, de pouvoir dispersant, de force colorante, de stabilité sur longue durée et de compatibilité avec le pigment et avec les autres ingrédients de la formulation finale à laquelle la pâte pigmentaire aqueuse est intégrée, que celle-ci soit une formulation d'encre, de peinture ou revêtement ou encore de matière plastique. En particulier les dispersions pigmentaires préparées à partir des copolymères selon l'invention sont très peu visqueuses à température ambiante même avec un faible taux de dispersant.

Les exemples ci-après sont fournis à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

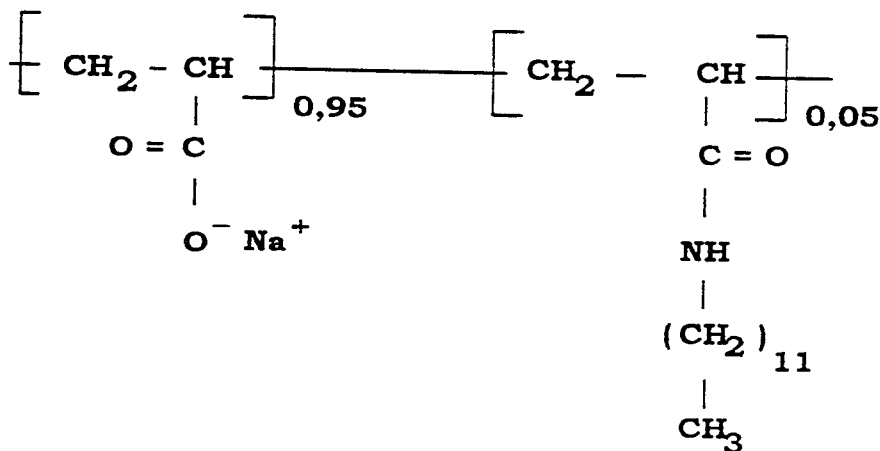
#### 20 EXEMPLE 1

Une solution aqueuse fournie par la société COATEX, d'une mole d'un polyacrylate de sodium de masse molaire moyenne en poids égale à 4 000 est alors passée sur une colonne échangeuse d'ions dont la résine a été acidifiée au préalable par l'acide chlorhydrique et rincée pour éliminer toute trace de sel. Les fractions récupérées sont concentrées puis lyophilisées. L'acide polyacrylique ainsi obtenu est mis en solution dans 500 ml de N-méthyl pyrrolidone. Une solution de 0,05 mole d'amine grasse (dodécylamine) est ajoutée goutte à goutte à la température de 60°C. On porte ensuite la température à 80°C. Une solution de 0,055 mole de dicyclohexyl-carbodiimide dans 80 ml de N-méthyl pyrrolidone est versée goutte à goutte sous agitation vigoureuse. Le milieu est alors agité pendant 1 heure à 80°C puis laissé sous agitation jusqu'à ce que la température atteigne 20°C. La solution est ensuite filtrée pour éliminer le précipité de

- 11 -

5 dicyclohexylurée. On ajoute alors 2 équivalents (calculés par rapport aux groupes carboxyliques) de méthanolate de sodium en solution à 33 % dans le méthanol à froid et sous agitation vigoureuse, le copolymère acrylique selon l'invention précipité, est récupéré, séché, remis en solution dans l'eau, précipité dans le méthanol, séché, remis en solution dans l'eau et lyophilisé. Le rendement de cette synthèse est égal à 65 %.

10 L'analyse spectroscopique par résonance magnétique nucléaire du proton du copolymère acrylique ainsi obtenu permet de vérifier la formule générale :



15 La masse molaire moyenne en poids de ce copolymère est égale à 4.300.

#### EXEMPLE 2

20 On prépare une dispersion comprenant, en poids, 67 % d'eau, 30 % de noir de carbone et 3 % du copolymère acrylique de l'exemple 1. La rhéologie de cette dispersion est étudiée au moyen d'un rhéomètre Carrimed de type C.S. En particulier on mesure la viscosité  $\eta$ , exprimée en Pa.s, de la dispersion à différents gradients de cisaillement  $\gamma$  (exprimés en  $\text{s}^{-1}$ ). Les résultats de ces mesures figurent  
25 dans le tableau I ci-après.

- 12 -

EXEMPLE 3 (COMPARATIF)

On prépare une dispersion de noir de carbone comme à l'exemple 2 mais en utilisant comme dispersant un produit commercialisé sous la dénomination JONCRYL 678. Les résultats des mesures de viscosité sur cette dispersion sont indiqués dans le tableau I ci-après.

EXEMPLE 4

On reproduit la synthèse de l'exemple 1 aux deux exceptions suivantes près :

- le polyacrylate de sodium de départ fourni par la société FLUKA a une masse molaire moyenne en poids égale à 5.100.
- la stéarylamine est utilisée comme amine grasse aux lieu et place de la dodécylamine.

On obtient avec un rendement de 65 % un copolymère de masse molaire moyenne en poids égale à 5.700.

EXEMPLE 5

On prépare une dispersion de noir de carbone comme à l'exemple 2 mais en utilisant comme dispersant le copolymère de l'exemple 4. Les résultats des mesures de viscosité sur cette dispersion sont indiqués dans le tableau I ci-après.

EXEMPLE 6

On prépare une dispersion comprenant, en poids, 58 % d'eau, 40 % de noir de carbone et 2 % du copolymère acrylique de l'exemple 4. Les résultats des mesures de viscosité sur cette dispersion sont indiqués dans le tableau I ci-après.

EXEMPLE 7

On reproduit la synthèse de l'exemple 1 aux deux exceptions suivantes près :

- le polyacrylate de sodium de départ a une masse molaire moyenne en poids égale à 5.100.

- 13 -

- la quantité de dodécylamine mise en jeu est doublée et portée à 0,10 mole.

On obtient avec un rendement de 65 % un copolymère comprenant 90 % de motifs dérivés de l'acrylate de sodium et 10 % de motifs dérivés de l'acrylamide grasse, dont la masse molaire moyenne en poids est égale à 5.900.

#### EXEMPLE 8

On prépare une dispersion comprenant, en poids, 59 % d'eau, 40 % de bleu de phtalocyanine commercialisé sous l'appellation LANGDOCYAL PO 361 par la société LANGUEDOCIENNE DE MICRON-COULEURS et 1 % du copolymère acrylique de l'exemple 7. Les résultats des mesures de viscosité sur cette dispersion sont indiqués dans le tableau II ci-après.

#### EXEMPLE 9 (COMPARATIF)

On prépare une dispersion comprenant, en poids, 55,8 % d'eau, 40 % de bleu de phtalocyanine (référence PO 361) et 4,2 % d'un dispersant commercialisé par la société AKZO sous la référence DAPRAL GE 202. Les résultats des mesures de viscosité sur cette dispersion sont indiqués dans le tableau II ci-après. Il est important de noter que lorsque, à proportion égale (40 %) de pigment, on abaisse la proportion de dispersant jusqu'à 1 % en augmentant corrélativement la proportion d'eau jusqu'à 59 %, alors la viscosité de la dispersion est augmentée à un point tel qu'elle n'est plus mesurable.

#### EXEMPLE 10

On prépare une dispersion comprenant, en poids, 29,37 % d'eau, 70 % de dioxyde de titane commercialisé sous l'appellation TR 80 par la société TIOXIDE et 0,63 % du copolymère acrylique de l'exemple 7. Les résultats des mesures de viscosité sur cette dispersion sont indiqués dans le tableau II ci-après.

- 14 -

EXEMPLE 11 (COMPARATIF)

On prépare une dispersion comprenant, en poids, 28,9 % d'eau, 70 % de dioxyde de titane (référence TR 80) et 1,1 % du dispersant DAPRAL GE 202 déjà cité. Les résultats des mesures de viscosité sur cette dispersion sont indiqués dans le tableau II ci-après. Il est important de noter que lorsque, à proportion égale (70 %) de pigment, on abaisse la proportion de dispersant jusqu'à 0,63 % en augmentant corrélativement la proportion d'eau jusqu'à 29,37 %, alors la viscosité de la dispersion est augmentée à un point tel qu'elle n'est plus mesurable.

TABLEAU I - DISPERSIONS DE NOIR DE CARBONE

EXEMPLE	Structure Dispersant	Pigment (%)	Dispersant (%)	$\eta (\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1})$ (en Pa.s)	$\eta (\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1})$ (en Pa.s)
3 (réf.)	JONCRYL 678 Copo. AA / St. / $\alpha$ MS	30	3	2,5	0,3
2	Copo. AA / dodécylacrylamide 95 / 5 - Mw = 4 300	30	3	1,3	0,15
5	Copo. AA / N-stéarylacrylamide 95 / 5 - Mw = 5 100	30	3	0,042	0,007
6	Copo. AA / N-stéarylacrylamide 95 / 5 - Mw = 5 100	40	2	3,5	2,5
13	Copo. AA / didodécylacrylamide 95 / 5 - Mw = 5 900	30	1,5	0,52	0,06
15	Terpo. AA / isopropylacrylamide / dodécylacrylamide (70 / 20 / 10)	30	0,5	0,15	0,03
17	Copo. AA / N-dodécylméthacrylamide 90,5 / 9,5 - Mw = 10 000	30	0,3	0,043	0,007

TABLEAU II - DISPERSIONS DE BLEU DE PHTALOCYANINE ET DE TiO<sub>2</sub>

EXEMPLE	Structure Dispersant	Pigment (en %)	Dispersant (en %)	$\eta$ ( $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ ) (en Pa.s)	$\eta$ ( $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$ ) (en Pa.s)
9 (réf.)	DAPRAL GE 202 Acide polycarboxylique à structure « peigne » - Mw = 20 000	bleu de phthalocyanine (40)	4,2	0,033	0,031
8	Copo. AA / N-dodécylacrylamide (90 / 10) - Mw = 5 900	bleu de phthalocyanine (40)	1	0,029	0,026
11 (réf.)	DAPRAL GE 202 Acide polycarboxylique à structure « peigne » - Mw = 20 000	TiO <sub>2</sub> (70)	1,1	0,035	0,023
10	Copo. AA / N-dodécylacrylamide (90 / 10) - Mw = 5 900	TiO <sub>2</sub> (70)	0,63	0,035	0,020

- 17 -

EXEMPLE 12

On reproduit la synthèse de l'exemple 1 aux deux exceptions suivantes près :

- le polyacrylate de sodium de départ fourni par la société FLUKA a une masse molaire moyenne en poids égale à 5.100.
- la didodécylamine est utilisée comme amine grasse au lieu et place de la dodécylamine.

On obtient alors avec un rendement de 70 % un copolymère de masse molaire moyenne en poids égale à 5.900.

EXEMPLE 13

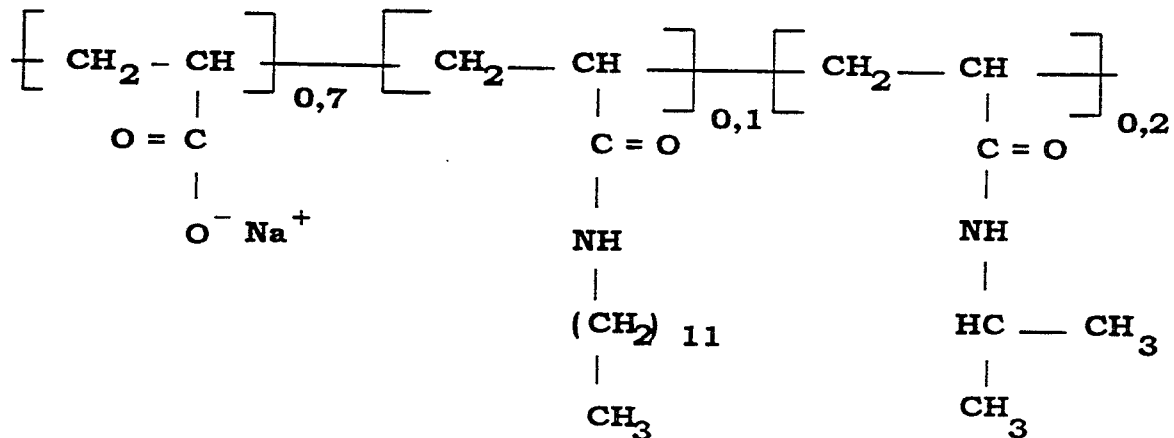
On prépare une dispersion comprenant, en poids, 68,5 % d'eau, 30 % de noir de carbone et 1,5 % du copolymère acrylique de l'exemple 12. Les résultats des mesures de viscosité sur cette dispersion sont indiqués dans le tableau I.

EXEMPLE 14

On répète la synthèse de l'exemple 7 jusqu'à la filtration du mélange réactionnel pour éliminer le précipité de dicyclohexylurée. On ajoute alors goutte à goutte à la température de 0°C une solution de 0,20 mole d'isopropylamine dans 200 ml de N-méthyl pyrrolidone. On verse ensuite une solution de 0,22 mole de dicyclohexylcarbodiimide dans 150 ml de N-méthyl pyrrolidone puis on agite le milieu pendant 1 heure à la température de 0°C. Le précipité de dicyclohexylurée est alors éliminé puis le polymère formé est neutralisé et purifié comme à l'exemple 1. Le rendement de cette synthèse est égal à 30 %.

L'analyse spectroscopique par résonance magnétique nucléaire du proton confirme la formation d'un terpolymère de formule :

- 18 -

EXEMPLE 15

On prépare une dispersion comprenant, en poids.  
 5 69,5 % d'eau. 30 % de noir de carbone et 0,5 % du  
 terpolymère acrylique de l'exemple 14. Les résultats des  
 mesures de viscosité sur cette dispersion sont indiqués  
 dans le tableau I.

10 EXEMPLE 16

Dans un réacteur agité muni d'un agitateur et  
 d'un réfrigérant on introduit 10 g d'acide acrylique puis  
 84 ml d'une solution de 3,5 g de N-dodécylméthacrylamide  
 dans l'isopropanol. On ajoute encore dans le réacteur une  
 15 solution de 0,75 g de peroxyde de benzoyle dans 28 ml  
 d'acétate d'éthyle. On chauffe alors le réacteur jusqu'à  
 83°C et on maintient à reflux pendant 3 heures. Après  
 refroidissement. le copolymère formé est neutralisé par  
 54 ml d'une solution de méthanolate de sodium à 30 % dans  
 20 le méthanol. Le précipité formé est filtré. rincé par de  
 l'isopropanol. séché sous vide, mis en solution dans l'eau  
 puis lyophilisé. Le rendement de cette synthèse est de  
 66 %. L'analyse spectroscopique par résonance magnétique  
 nucléaire du proton confirme la formation d'un copolymère  
 25 comprenant 90,5 % en moles de motifs dérivés de l'acrylate  
 de sodium et 9,5 % en moles de motifs dérivés de la N-  
 dodécylméthacrylamide. La masse molaire moyenne en poids de

- 19 -

ce copolymère (estimée par chromatographie d'exclusion stérique en phase aqueuse en utilisant comme phase mobile une solution 0,5 molaire de nitrate de lithium, et en utilisant des colonnes SHODEX OH-PAK et comme polymères étalons du polyoxyde d'éthylène) est de 5.500.

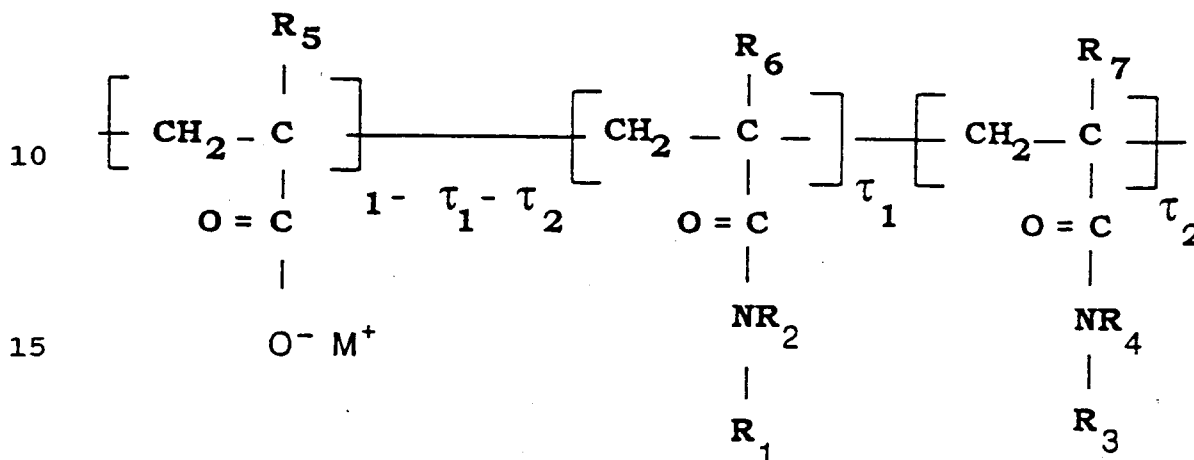
EXEMPLE 17

On prépare une dispersion comprenant, en poids, 69,75 % d'eau, 30 % de noir de carbone et 0,25 % du copolymère de l'exemple 16. Les résultats des mesures de viscosité de cette dispersion sont indiqués dans le tableau I.

REVENDICATIONS

1 - Copolymères (méth)acryliques de formule générale

5



15

20 dans laquelle :

- les  $\text{M}^+$  sont des cations monovalents provenant de la neutralisation des groupes  $-\text{COOH}$ , cette neutralisation pouvant cependant n'avoir été que partielle ;
- $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sont choisis parmi : l'hydrogène, les radicaux alkyles ou cycloalkyles linéaires ou ramifiés à chaîne longue, comportant de 8 à 30 atomes de carbone, et les radicaux aryles ayant de 8 à 22 atomes de carbone, avec la condition que l'un au moins de  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  n'est pas l'hydrogène;
- 25 -  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  sont choisis indépendamment parmi : l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyles ou cycloalkyles à chaîne courte ayant de 1 à 7 atomes de carbone et les radicaux aryles ayant de 6 à 7 atomes de carbone ;
- $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$  sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, choisis parmi l'atome d'hydrogène et le radical méthyle ;
- 35 -  $\tau_1$  est le taux molaire de motifs amides à chaîne longue dans le copolymère ; et
- $\tau_2$  est le taux molaire de motifs amides à chaîne courte éventuellement présents dans le copolymère, et

40

- 21 -

caractérisés en ce que la masse molaire moyenne en poids ne dépasse pas 30.000 et en ce que  $\tau_1$  est compris entre 0,01 et 0,30.

2 - Copolymères (méth)acryliques selon la  
5 revendication 1, caractérisés en ce qu'ils ont une masse molaire moyenne en poids au moins égale à 2.000.

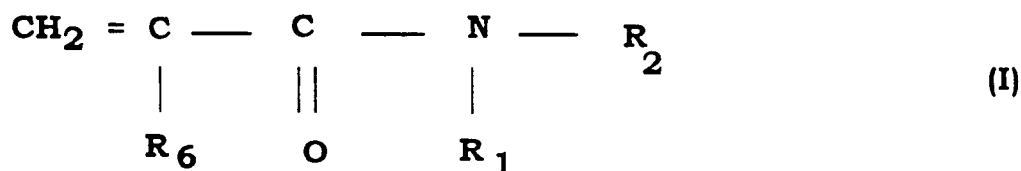
3 - Copolymères (méth)acryliques selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisés en ce qu'ils présentent un taux molaire  $\tau_1$  compris entre 0,02 et 0,12.

10 4 - Copolymères (méth)acryliques selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils présentent un taux molaire  $\tau_2$  allant de 0 à 0,4.

15 5 - Copolymères (méth)acryliques selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils comprennent des motifs amides dans lesquels l'un au moins de  $R_1$  et  $R_2$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 10 à 18 atomes de carbone.

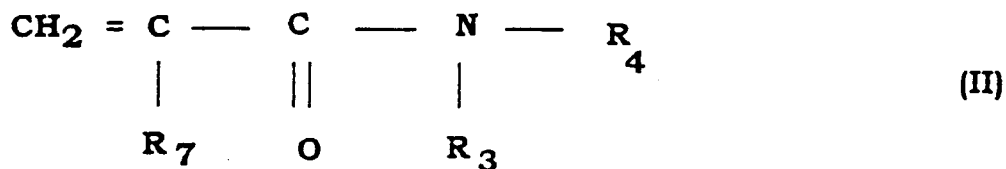
20 6 - Copolymères (méth)acryliques selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que le cation monovalent  $M^+$  est choisi parmi les cations de métal alcalin, l'ion ammonium, les ions ammoniums quaternisés et les complexes de zinc.

25 7 - Procédé de fabrication de copolymères (méth)acryliques selon l'une des revendications 1 à 6 par copolymérisation directe, par voie radicalaire d'un mélange de monomères comprenant : l'acide (méth)acrylique, un dérivé N- substitué de (méth)acrylamide de formule



30

et le cas échéant un dérivé N- substitué de (méth)acrylamide de formule



5

la copolymérisation étant effectuée dans un solvant organique et en présence d'au moins un amorceur de radicaux libres, à  
 10 une température comprise entre la température de décomposition de l'amorceur et la température d'ébullition du solvant pendant une durée de 0,5 à 12 heures, et étant suivie de la neutralisation du copolymère formé.

8 - Procédé de fabrication selon la revendication  
 15 7, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre pour 1 mole de mélange de monomères  $r_1$  mole du dérivé N-substitué de formule (I) et, le cas échéant,  $r_2$  mole du dérivé N-substitué de formule (II) pour  $1-(r_1 + r_2)$  mole d'acide (méth)acrylique.

9 - Utilisation d'un copolymère (méth)acrylique  
 20 selon l'une des revendications 1 à 6, ou fabriqué par un procédé selon l'une des revendications 7 et 8, comme dispersant de pigment, ledit copolymère (méth)acrylique étant ajouté à un milieu majoritairement aqueux contenant ledit pigment.

25 10 - Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que le copolymère (méth)acrylique est utilisé en proportion de 1 à 10 % en poids de copolymère par rapport au poids de pigment lorsque celui-ci est minéral, mais de 1 à 30 % en poids de copolymère par rapport au poids  
 30 de pigment lorsque celui-ci est organique.

