

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 134 099

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

②① N° d'enregistrement national :

22 02996

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 G 65/337** (2022.01), C 08 L 71/02, C 09 D 7/43,
D 21 H 17/53, A 61 K 8/86, C 11 D 3/37, C 09 J 11/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 01.04.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.10.23 Bulletin 23/40.

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 Action Simplifiée*
— FR.

⑦② Inventeur(s) : MICHAUD Guillaume et SUAU Jean-
Marc.

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

⑦④ **MARCAIRÉ**
⑦⑤ **MACROLYMÈRE SANS C.O.V.**

L'invention concerne une méthode de préparation d'un
copolymère au moyen d'un composé polyalkoxylé et polyhy-

droxylé qui ne comprend pas de résidu volatil d'alcanes, de composés hydrocarbonés aromatiques ou d'alcènes. Le copo-

lymère selon l'invention est utile comme agent de contrôle
de la rhéologie en milieu aqueux, en particulier pour des
compositions de peinture, pour des sauces de couchage
papetières ou pour des compositions cosmétiques.

FR 3 134 099 - A1



Description

Titre de l'invention : COPOLYMÈRE SANS C.O.V.

- [0001] L'invention concerne une méthode de préparation d'un copolymère au moyen d'un composé polyalkoxylé et polyhydroxylé qui ne comprend pas de résidu volatil d'alcane, de résidu volatil de composés hydrocarbonés aromatiques ou de résidu volatil d'alcènes. Le copolymère selon l'invention est utile comme agent de contrôle de la rhéologie en milieu aqueux, en particulier pour des compositions de peinture, pour des sauces de couchage papetières ou pour des compositions cosmétiques.
- [0002] De manière générale pour les compositions aqueuses de revêtement, et en particulier pour les compositions aqueuses de peinture ou de vernis, il est nécessaire de contrôler la viscosité tant pour de faibles ou moyens gradients de cisaillement que pour des gradients de cisaillement élevés. En effet, au cours de sa préparation, de son stockage, de son application ou de son séchage, une formulation de peinture subit de nombreuses contraintes nécessitant des propriétés rhéologiques particulièrement complexes. Une viscosité élevée de la formulation de peinture doit être recherchée à des gradients de cisaillement élevés. Une viscosité réduite à de faibles ou moyens gradients de cisaillement permettra également d'obtenir un bon aspect tendu après application de la peinture. De plus, afin de ne pas former de coulure, il est nécessaire que la formulation de peinture possède une viscosité élevée à de faibles et moyens gradients de cisaillement. Pour qu'après son dépôt sur une surface la peinture possède une capacité de nivellement importante, une viscosité réduite à de faibles et moyens gradients de cisaillement de la formulation de peinture est requise.
- [0003] Par ailleurs, lors de la préparation de sauces de couchage papetières, il est également nécessaire d'améliorer la viscosité sous faibles gradients de cisaillement, tout en améliorant la rétention d'eau au sein de la composition aqueuse utilisée. Ces compositions doivent avoir des viscosités sous différents gradients de cisaillement qui permettent de les utiliser efficacement, en particulier lors de leur application à la surface d'une feuille de papier. Ces compositions doivent avoir une viscosité apparente, donc sous faibles gradients de cisaillement, qui soit bien adaptée à une application efficace.
- [0004] Également, lors de la préparation de compositions cosmétiques aqueuses, le contrôle de la rhéologie est une propriété essentielle. En effet, la viscosité de ces compositions cosmétiques doit être maîtrisée au moment de leur préparation, de leur transport ou de leur stockage, mais également au moment de leur application. L'utilisation de ces compositions cosmétiques aqueuses, notamment sur la peau ou sur les cheveux, requière des propriétés souvent très spécifiques d'un point de vue rhéologique ainsi que d'un point de vue de l'innocuité.

- [0005] La compatibilité des différents constituants d'une composition aqueuse à rhéologie contrôlée est également une propriété importante de même que la présence en faibles quantités, voire l'absence, de certains composés nocifs ou proscrits au sein de ces compositions. En particulier, ces compositions aqueuses ou bien les composés utilisés lors de leur préparation ne devraient pas comprendre de composés organiques volatils, notamment d'alcanes, de composés hydrocarbonés aromatiques ou d'alcènes. Ces composés ne devraient pas être présents dans les ingrédients utilisés pour la préparation de compositions de peinture ou de vernis ou bien utilisés pour la préparation de sauces de couchage papetières. En particulier, les agents de contrôle rhéologique ainsi que les composés utilisés pour leur préparation ne devraient contenir que des quantités négligeables ou nulles de résidu d'alcanes, de résidu de composés hydrocarbonés aromatiques ou de résidu d'alcènes. En particulier, la présence de tels composés doit absolument être contrôlée afin d'éviter leur dégagement lors de la mise en œuvre de compositions de peinture ou de vernis ou bien lors de la fabrication de papier ou d'emballage, et notamment lors de la fabrication de papier ou d'emballage pour produits alimentaires.
- [0006] Le contrôle de la présence éventuelle de tels composés est donc essentiel pour s'assurer de la qualité finale des compositions aqueuses mises en œuvre. Ce contrôle devrait donc être efficace tout en étant réalisable simplement, au moyen de techniques largement accessibles.
- [0007] Il existe donc un besoin de disposer d'une méthode de préparation d'agents de contrôle rhéologique qui permette d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes rencontrés lors de la préparation des copolymères connus.
- [0008] L'invention fournit donc une méthode de préparation d'un copolymère P comprenant la réaction de polymérisation :
- a) d'au moins un composé (a) dihalogéné de formule I :

$$[\text{Chem I}]$$

$$(\text{CH}_2)\text{-R}_2$$
(I)
dans laquelle R représente indépendamment Cl, Br ou I ;
 - b) d'au moins un composé (b) polyalkoxylé, polyhydroxylé et comprenant une quantité d'au moins un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons, mesurée par GC-MS, qui est inférieure à 0,5 ppm en poids de composé (b).
- [0009] Pour l'efficacité de la méthode selon l'invention, la réaction du composé polyhydroxylé (b) avec le composé dihalogéné (a) peut être réalisée en présence d'une base. De manière préférée selon l'invention, la base est mise en œuvre en un excès molaire par rapport à la quantité molaire de groupements OH du composé (b). De

manière plus préférée, la base est mise en œuvre en une quantité molaire de 1,05 à 10, de préférence de 1,1 à 7, équivalents molaires par rapport à la quantité molaire de groupements OH du composé (b). La base mise en œuvre conduit à une augmentation du pH lors de la mise en œuvre de la méthode selon l'invention. De manière préférée, la polymérisation est réalisée à un pH supérieur à 10 ou supérieur à 12.

[0010] Selon l'invention, de nombreuses bases peuvent être utilisées. De manière préférée selon l'invention, la base est une base forte minérale ou une base forte organique. Plus préférentiellement, la base est choisie parmi hydrure de sodium, hydrure de potassium, NaOH, KOH, méthanolate de sodium, méthanolate de potassium, éthanolate de sodium, éthanolate de potassium, *tert*-butanolate de sodium, *tert*-butanolate de potassium. La soude est la base préférée.

[0011] Généralement selon l'invention la base permet d'obtenir le dérivé alcoolate du composé (b). De manière avantageuse, le traitement, total ou partiel au moyen de la base, du composé (b), préalablement à la réaction de polymérisation, peut permettre d'introduire directement ce dérivé alcoolate du composé (b). Le dérivé alcoolate du composé (b) peut éventuellement être stocké séparément puis introduit lors de la polymérisation en présence du composé (a).

[0012] La méthode selon l'invention comprend la mise en œuvre du composé (a) lors de la réaction de polymérisation. De manière préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre un unique composé (a) ou bien 2 ou 3 composés (a) différents. De manière plus préférée, la réaction de polymérisation met en œuvre un unique composé (a).

[0013] Selon l'invention, le composé (a) comprend deux halogénures. De manière préférée, le composé (a) est un composé de formule I dans laquelle R représente indépendamment Br ou Cl, de préférence Br. De manière plus préférée, le composé (a) est choisi parmi dibromométhane, diiodométhane et leurs combinaisons. Le dibromométhane est particulièrement préféré.

[0014] De manière préférée selon l'invention, le composé (b) est un composé (b1) de formule II :

[Chem II]

HO-L_n-OH

(II)

dans laquelle :

- L représente indépendamment un résidu oxyalkylène ;
- n représente indépendamment un nombre allant de 30 à 1 000.

[0015] De manière préférée selon l'invention, le composé (b) est un composé (b1) de formule II dans laquelle L représente indépendamment un résidu oxyéthylène ou dans laquelle n représente indépendamment un nombre allant de 50 à 400, de préférence de 100 à 300. De manière plus préférée selon l'invention, le composé (b) est un composé

(b1) de formule II dans laquelle L représente indépendamment un résidu oxyéthylène et n représente indépendamment un nombre allant de 50 à 400, de préférence de 100 à 300.

- [0016] Le composé (b1) peut être mis en œuvre seul ou bien il peut être associé à un ou plusieurs autres composés. Dans ce cas, le composé (b1) de formule II peut être associé à un composé non-alkoxylé (b2) comprenant au moins 3 groupements hydroxyles. De manière préférée selon l'invention, le composé (b2) comprend 3 groupements hydroxyles, de manière plus préférée, le composé (b2) est choisi parmi glycérol, pentaérythritol et leurs combinaisons.
- [0017] Selon l'invention, le composé (b) peut également être associé à un composé polyalkoxylé (b3) comprenant au moins 3 groupements hydroxyles. Selon l'invention, le composé (b3) polyalkoxylé est différent du composé (b2).
- [0018] De manière préférée selon l'invention, le composé (b3) polyalkoxylé est du pentaérythritol polyéthoxylé ou bien comprend 3 groupements hydroxyles, de manière plus préférée le composé (b3) est du glycérol polyéthoxylé.
- [0019] La méthode selon l'invention peut mettre en œuvre une ou plusieurs combinaisons des composés (b1), (b2) et (b3).
- [0020] De manière essentielle selon l'invention, le composé polyhydroxylé (b) est polyalkoxylé. Il comprend donc des groupements alkoxylés. De manière préférée, la méthode selon l'invention met en œuvre un composé (b) comprenant de 70 à 500 alkoxylations, plus préférentiellement de 80 à 400 alkoxylations ou de 100 à 300 alkoxylations. Plus préférentiellement, le composé (b) comprend de 100 à 250 alkoxylations.
- [0021] Également de manière préférée, la méthode selon l'invention met en œuvre un composé (b) qui est polyéthoxylé ou qui est polyéthoxylé-polypropoxylé ou bien qui est polyéthoxylé-polybutoxylé. De manière plus préférée, le composé (b) est polyéthoxylé.
- [0022] De manière particulièrement préférée, le composé (b) comprend de 70 à 500 éthoxylations, plus préférentiellement de 80 à 400 éthoxylations ou de 100 à 300 éthoxylations. Bien plus préférentiellement, le composé (b) comprend de 100 à 250 éthoxylations.
- [0023] La méthode de préparation selon l'invention peut mettre en œuvre des composés polyalkylés (b), (b1) et (b3) dont la masse molaire (Mw) mesurée par CES peut varier dans des proportions importantes. De manière préférée selon l'invention, les composés (b), (b1) ou (b3) ont indépendamment une masse molaire (Mw) mesurée par CES allant de 1 500 à 80 000 g/mol, de préférence de 2 000 à 20 000 g/mol. Plus préférentiellement selon l'invention, la masse molaire (Mw) des composés (b), (b1) ou (b3) va, indépendamment, de 2 000 à 15 000 g/mol ou de 2 000 à 12 000 g/mol.

- [0024] Selon l'invention, la masse molaire des composés (b), (b1) ou (b3) est 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 2 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).
- [0025] 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 μm . 50 μL sont ensuite injectés dans l'appareil de chromatographie (éluant : THF, grade HPLC, non stabilisé).
- [0026] 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.
- [0027] L'appareil de chromatographie est étalonné au moyen d'étalons de polyméthacrylate de méthyle certifiés par le fournisseur « Agilent » (« EasiVial » PMMA).
- [0028] Selon l'invention, le composé (b) peut être utilisé sous différentes formes, liquide ou solide, de préférence solide à une température supérieure à 25°C. Sous forme solide, le composé (b) peut prendre différentes formes, par exemple sous une forme choisie parmi pastille, flocon, broyat, copeau, poudre et leurs combinaisons.
- [0029] De manière essentielle selon l'invention, le composé (b) possède un degré de pureté très élevé, en particulier en ce qui concerne la présence de composés organiques volatils, notamment de composés organiques volatils résiduels provenant des procédés mis en œuvre pour sa préparation. Ainsi, le composé (b) mis en œuvre selon l'invention comprend une quantité nulle ou particulièrement faible d'alcane, de composés hydrocarbonés aromatiques ou d'alcènes.
- [0030] Selon l'invention, les quantités de composés résiduels sont mesurées au moyen de techniques largement disponibles et aisées à mettre en œuvre. En effet, de manière particulièrement avantageuse selon l'invention, les quantités de composés résiduels sont mesurées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Le chromatographe utilisé est équipé d'un spectromètre de masse comme détecteur. Selon l'invention, la mesure par GC-MS comprend l'injection dans le chro-

matographe, à une température régulée, du composé (b) à analyser puis la séparation des différents composés volatils au moyen d'une colonne capillaire puis la détection d'éventuels composés résiduels volatils au moyen d'un spectromètre de masse et le traitement analytique des pics de détection.

- [0031] Ainsi, le composé (b) mis en œuvre selon l'invention comprend une quantité d'au moins un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons, mesurée par GC-MS, qui est inférieure à 0,5 ppm en poids de composé (b).
- [0032] De manière préférée selon l'invention, le composé (b) comprend une quantité d'alcanes qui est inférieure à 0,5 ppm en poids de composé (b). Également de manière préférée selon l'invention, le composé (b) comprend une quantité de composés hydrocarbonés aromatiques, qui est inférieure à 0,5 ppm en poids de composé (b). Également de manière préférée selon l'invention, le composé (b) comprend une quantité d'alcènes, qui est inférieure à 0,5 ppm en poids de composé (b).
- [0033] De manière plus préférée selon l'invention, le composé (b) comprend une quantité d'alcanes inférieure à 0,2 ppm en poids, de préférence une quantité inférieure à 0,1 ppm en poids voire une quantité nulle, mesurée par GC-MS.
- [0034] Préférentiellement, les alcanes selon l'invention sont choisis parmi les C_3 - C_{20} - alcanes, en particulier les C_7 - C_{14} -alcanes.
- [0035] De manière également plus préférée selon l'invention, le composé (b) comprend une quantité de composés hydrocarbonés aromatiques inférieure à 0,2 ppm en poids, de préférence une quantité inférieure à 0,1 ppm en poids voire une quantité nulle, mesurée par GC-MS.
- [0036] Également préférentiellement, les composés hydrocarbonés aromatiques selon l'invention sont choisis parmi le toluène, le benzène, le xylène, le naphthalène et leurs combinaisons.
- [0037] De manière également plus préférée selon l'invention, le composé (b) comprend
- [0038] une quantité d'alcènes inférieure à 0,2 ppm en poids, de préférence une quantité inférieure à 0,1 ppm en poids voire une quantité nulle, mesurée par GC-MS.
- [0039] Également préférentiellement, les alcènes selon l'invention sont choisis parmi les C_7 - C_{14} -alcènes et leurs combinaisons.
- [0040] De manière particulièrement préférée selon l'invention, le composé (b) ne comprend donc aucun alcane ou ne comprend aucun composé hydrocarboné aromatique ou bien ne comprend aucun alcène. De manière plus préférée selon l'invention, le composé (b) ne comprend ni alcane, ni composé hydrocarboné aromatique, ni alcène.
- [0041] Selon l'invention, une quantité nulle d'un composé, notamment d'un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques ou alcènes, caractérise tant l'absence totale de ce composé que sa présence en une quantité non-significative d'un

point de vue analytique. Les limites de quantification généralement admises au moyen des techniques d'analyses de ce composé caractérisent donc son absence au sein du composé (c) mis en œuvre selon l'invention.

- [0042] Lors de la préparation du copolymère P selon l'invention, les quantités de composés (a) et (b) peuvent varier. De manière préférée, la méthode selon l'invention comprend une réaction de polymérisation qui met en œuvre de 20 à 75 % molaire, de préférence de 35 à 75 % molaire, de composé (a) par rapport à la quantité molaire totale de composés (a) et (b). Également de manière préférée, la méthode selon l'invention comprend une réaction de polymérisation qui met en œuvre de 25 à 80 % molaire, de préférence de 25 à 65 % molaire, de composé (b) par rapport à la quantité molaire totale de composés (a) et (b).
- [0043] De manière plus préférée, la méthode selon l'invention comprend une réaction de polymérisation qui met en œuvre :
- de 20 à 75 % molaire de composé (a) et
 - de 25 à 80 % molaire de composé (b),
- par rapport à la quantité molaire totale de composés (a) et (b).
- [0044] De manière bien plus préférée, la méthode selon l'invention comprend une réaction de polymérisation qui met en œuvre :
- de 35 à 75 % molaire de composé (a) et
 - de 25 à 65 % molaire de composé (b),
- par rapport à la quantité molaire totale de composés (a) et (b).
- [0045] Outre les composés (a) et (b), la méthode de préparation selon l'invention comprend également la possibilité d'utiliser d'autres composés lors de la réaction de polymérisation.
- [0046] Ainsi, la méthode de préparation selon l'invention peut également comprendre une réaction de polymérisation qui met aussi en œuvre au moins un composé (c) de formule III :
- [Chem III]
HO-Q¹
(III)
- dans laquelle Q¹ représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₄-C₄₀-alkyl linéaire, un groupement C₄-C₄₀-alkyl ramifié, un groupement C₅-C₄₀-cycloalkyl, un groupement C₅-C₄₀-aryl et leurs combinaisons.
- [0047] L'invention concerne également une méthode de préparation d'un copolymère Pa comprenant la réaction de polymérisation d'au moins un composé (a), d'au moins un composé (b) et d'au moins un composé (c).
- [0048] De manière préférée selon l'invention, le composé (c) est un composé de formule III dans laquelle Q¹ représente indépendamment un groupement C₄-C₃₆-alkyl linéaire, un

groupement C₄-C₃₆-alkyl ramifié ou un groupement C₅-C₃₆-aryl ; de préférence un groupement C₆-C₃₆-alkyl linéaire, un groupement C₆-C₃₆-alkyl ramifié ou un groupement C₆-C₃₆-aryl ; plus préférentiellement un groupement C₆-C₂₄-alkyl linéaire, un groupement C₆-C₂₄-alkyl ramifié ou un groupement C₆-C₂₄-aryl.

[0049] Également de manière préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre moins de 40 % molaire, de préférence de 0,1 à 40 % molaire, en particulier de 0,5 à 35 % molaire, de composé (c) par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

[0050] De manière préférée selon l'invention, lors de la préparation du copolymère Pa, le composé polyalkoxylé polyhydroxylé (b) est mis en œuvre en une quantité molaire apportant un nombre de groupements hydroxyles (OH) inférieur au nombre d'halogénures apportés par le composé (a).

[0051] L'utilisation d'une base lors de la mise en œuvre de la méthode de préparation selon l'invention peut permettre d'obtenir le dérivé alcoolate du monoalcool (c). La préparation préalable du dérivé alcoolate du composé (c) peut également permettre de l'introduire directement. Il peut donc également être stocké séparément puis introduit lors de la mise en œuvre de la méthode de préparation selon l'invention. La méthode de préparation selon l'invention peut également comprendre une réaction de polymérisation qui met aussi en œuvre au moins un composé choisi parmi un composé (d) de formule IV :

[Chem IV]

X-T

(IV)

dans laquelle :

- X représente indépendamment Cl, Br ou I,
- T représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₄-C₄₀-alkyl linéaire, un groupement C₄-C₄₀-alkyl ramifié, un groupement C₅-C₄₀-cycloalkyl, un groupement C₅-C₄₀-aryl et leurs combinaisons.

[0052] L'invention concerne également une méthode de préparation d'un copolymère Pb comprenant la réaction de polymérisation d'au moins un composé (a), d'au moins un composé (b) et d'au moins un composé (d).

[0053] De manière préférée selon l'invention, le composé (d) est un composé de formule IV dans laquelle :

- X représente Br ou Cl, de préférence Br, ou
- T représente indépendamment un groupement C₄-C₃₆-alkyl linéaire, un groupement C₄-C₃₆-alkyl ramifié ou un groupement C₅-C₃₆-aryl ; de préférence un groupement C₆-C₃₆-alkyl linéaire, un groupement C₆-C₃₆-alkyl ramifié ou un groupement C₆-C₃₆-aryl ; plus préférentiellement un groupement C₆-C₂₄-alkyl linéaire, un groupement C₆-C₂₄-

alkyl ramifié ou un groupement C₆-C₂₄-aryl.

- [0054] Également de manière préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre moins de 60 % molaire, de préférence de 0,1 à 60 % molaire, en particulier de 0,5 à 55 % molaire, de composé (d) par rapport à la quantité molaire totale de monomères.
- [0055] De manière préférée selon l'invention, lors de la préparation du copolymère Pb, le composé polyalkoxylé polyhydroxylé (b) est mis en œuvre en une quantité molaire apportant un nombre de groupements hydroxyles (OH) supérieur au nombre d'halogénures apportés par le composé (a).
- [0056] La méthode de préparation selon l'invention peut également comprendre une réaction de polymérisation qui met aussi en œuvre au moins un composé choisi parmi un composé (e) hydrophobe de formule V :
- [Chem V]
- $$R^1-(OE)_q-(OP)_r-OH$$
- (V)
- dans laquelle :
- q et r, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal inférieur à 150, q est différent de 0,
 - OE représente indépendamment un groupement CH₂CH₂O,
 - OP représente indépendamment un groupement choisi parmi CH(CH₃)CH₂O et CH₂CH(CH₃)O,
 - R¹ représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₄-C₄₀ - alkyl linéaire, un groupement C₄-C₄₀-alkyl ramifié, un groupement C₅-C₄₀-cycloalkyl, un groupement C₅-C₄₀-aryl et leurs combinaisons.
- [0057] L'invention concerne également une méthode de préparation d'un copolymère Pc comprenant la réaction de polymérisation d'au moins un composé (a), d'au moins un composé (b) et d'au moins un composé (e).
- [0058] De manière préférée selon l'invention, le composé (e) est un composé de formule V dans laquelle :
- r représente 0 ; ou
 - R¹ représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl, linéaire ou ramifié, un groupement phényl, un groupement polyphényl, de préférence un groupement C₁₀-C₃₀-alkyl, linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupement C₁₂-C₂₂-alkyl, linéaire ou ramifié, ou un groupement comprenant 2 à 5 phényles ou un groupement tristyrylphényl ou un groupement pentastyrylcumylphényl.
- [0059] Également de manière préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation met en œuvre moins de 20 % molaire, de préférence de 0,05 à 20 % molaire, en particulier de 0,1 à 10 % molaire, de composé (e) par rapport à la quantité molaire totale de

monomères.

- [0060] Lors de la préparation du copolymère P selon l'invention à partir d'au moins un composé (c), (d) et (e), les quantités de ces composés peuvent varier.
- [0061] De manière préférée, la méthode selon l'invention comprend une réaction de polymérisation qui met en œuvre :
- de 20 à 74,9 % molaire ou de 25 à 69,5 % molaire de composé (a) ou
 - de 25 à 79,9 % molaire ou de 30 à 74,5 % molaire de composé (b), ou
 - de 0,1 à 55 % molaire ou de 0,5 à 45 % molaire de composé choisi parmi un composé (c), un composé (d), un composé (e) et leurs combinaisons,
- [0062] par rapport à la quantité molaire totale de composés (a), (b), (c), (d) et (e).
- [0063] De manière plus préférée, la méthode selon l'invention comprend une réaction de polymérisation qui met en œuvre :
- de 30 à 68 % molaire ou de 35 à 60 % molaire de composé (a) ou
 - de 30 à 68 % molaire ou de 35 à 60 % molaire de composé (b), ou
 - de 2 à 40 % molaire ou de 5 à 30 % molaire, de composé choisi parmi un composé (c), un composé (d), un composé (e) et leurs combinaisons,
- par rapport à la quantité molaire totale de composés (a), (b), (c), (d) et (e).
- [0064] De manière plus préférée, la méthode selon l'invention comprend une réaction de polymérisation qui met en œuvre :
- de 20 à 74,9 % molaire ou de 25 à 69,5 % molaire, de préférence de 30 à 68 % molaire ou de 35 à 60 % molaire, de composé (a),
 - de 25 à 79,9 % molaire ou de 30 à 74,5 % molaire, de préférence de 30 à 68 % molaire ou de 35 à 60 % molaire, de composé (b), et
 - de 0,1 à 55 % molaire ou de 0,5 à 45 % molaire, de préférence de 2 à 40 % molaire ou de 5 à 30 % molaire, de composé choisi parmi un composé (c), un composé (d), un composé (e) et leurs combinaisons,
- par rapport à la quantité molaire totale de composés (a), (b), (c), (d) et (e).
- [0065] La méthode de préparation selon l'invention permet d'obtenir le copolymère P ou bien les copolymères Pa, Pb et Pc. Lors de la préparation de ces copolymères, le composé (b) utilisé comprend une quantité faible ou nulle d'alcanes, de composés hydrocarbonés aromatiques ou d'alcènes. Préalablement à la réaction de polymérisation, l'invention permet de sélectionner le composé (b) en fonction de la quantité d'alcanes, de composés hydrocarbonés aromatiques ou d'alcènes qu'il peut éventuellement comprendre. Ainsi, l'invention fournit une méthode de préparation d'un copolymère selon l'invention qui comprend également la sélection préalable à la réaction de polymérisation du composé polyhydroxylé (b) comprenant la mesure par GC-MS de la quantité Q d'au moins un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons, puis :

- la mise en œuvre du composé (b) si la quantité Q est nulle ou bien
- l'élimination du composé (b) si la quantité Q est non-nulle ou bien si elle est supérieure à 0,5 ppm en poids de composé (b).

[0066] La mise en œuvre de la mesure GC-MS permet de déterminer la quantité d'au moins un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons, qui peut être présent dans le composé (b). L'invention fournit une méthode de sélection d'un composé polyhydroxylé (b) comprenant la mesure par GC-MS de la quantité Q d'au moins un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons, puis :

- la mise en œuvre du composé (b) si la quantité Q est nulle ou bien
- l'élimination du composé (b) si la quantité Q est non-nulle.

[0067] La méthode de sélection selon l'invention comprend une étape d'élimination qui peut être totale ou partielle, notamment en fonction de la quantité présente au sein du composé (b) de l'éventuel composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons.

[0068] La méthode de préparation selon l'invention est particulièrement efficace pour obtenir un copolymère P comprenant un taux réduit ou nul en alcanes, en composés hydrocarbonés aromatiques ou en alcènes. L'invention fournit également un copolymère P préparé selon la méthode de préparation selon l'invention. De préférence, le copolymère P selon l'invention comprend une quantité d'au moins un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons, mesurée par GC-MS, qui est inférieure à 0,5 ppm en poids de composé (b), plus préférentiellement une quantité inférieure à 0,1 ppm en poids de composé (b) voire une quantité nulle de composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons.

[0069] L'invention fournit également un copolymère Pa, Pb ou Pc préparé selon la méthode de préparation selon l'invention. De préférence, le copolymère Pa, Pb ou Pc selon l'invention comprend une quantité d'au moins un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons, mesurée par GC-MS, qui est inférieure à 0,5 ppm en poids de composé (b), plus préférentiellement une quantité inférieure à 0,1 ppm en poids de composé (b) voire une quantité nulle de composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons.

[0070] Le copolymère P selon l'invention est particulièrement utile pour contrôler la rhéologie de compositions aqueuses. L'invention fournit une méthode de préparation d'un agent modificateur de rhéologie comprenant la préparation d'un copolymère P selon l'invention et le mélange du copolymère P avec au moins un composé choisi parmi 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.

- [0071] Notamment au sein de l'agent modificateur de rhéologie, le copolymère P peut être 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.
- [0072] De manière préférée selon l'invention, l'agent modificateur de rhéologie comprend un copolymère P selon l'invention et au moins une substance d'origine naturelle, en particulier une substance choisie parmi un composé tensio-actif hydroxylé d'origine naturelle, par exemple alkyl-polyalkyleneglycol, notamment alkyl-polyethyleneglycol ; un dérivé de polysaccharide, par exemple cyclodextrine, dérivé de cyclodextrine, polyéthers, alkyl-glucosides et leurs combinaisons.
- [0073] L'invention concerne également une formulation aqueuse comprenant :
- au moins un copolymère P ou au moins un agent modificateur de rhéologie selon l'invention et, 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. De manière préférée, la formulation aqueuse 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.
- [0074] L'invention fournit également une pâte pigmentaire aqueuse concentrée comprenant au moins un copolymère P selon l'invention et au moins un pigment coloré organique ou minéral.
- [0075] De manière particulièrement avantageuse, l'agent modificateur de rhéologie selon l'invention peut être utilisé en milieux aqueux. L'invention fournit ainsi une composition aqueuse comprenant au moins un copolymère P selon l'invention et au moins un agent modificateur de rhéologie selon l'invention. De manière préférée selon

l'invention cette composition est une composition de revêtement, notamment de peinture ou de vernis, ou une composition de couchage papetier ou une composition cosmétique ou une composition détergente ou une composition d'adhésif.

- [0076] Le copolymère P préparé selon l'invention possède des propriétés de contrôle rhéologique particulièrement efficaces pour des compositions aqueuses. L'invention fournit une méthode de contrôle de la viscosité d'une composition aqueuse comprenant l'addition dans cette composition d'au moins un copolymère P selon l'invention.
- [0077] Les caractéristiques avantageuses, particulières ou préférées de la méthode de préparation selon l'invention définissent des copolymères P, des compositions aqueuses, des formulations, des pâtes pigmentaires ainsi que des méthodes de sélection et des méthodes de contrôle de la viscosité selon l'invention qui sont également avantageuses, particulières ou préférées.
- [0078] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les différents aspects de l'invention.

EXEMPLES

- [0079] Exemple 1 : préparation et caractérisation de copolymères P1 à P3 selon l'invention
- [0080] Les composés mis en œuvre sont choisis parmi :
- composé dihalogéné (a) : dibromométhane, composé (aa),
 - composé (b) : composé (b1a) de formule II dans laquelle L représente un résidu oxyéthylène et n représente environ 225 (Polyglycol 10 000 SG Vita « Clariant »),
 - composé (c) : composé (ca) de formule III dans laquelle Q' représente un groupement n-dodécanyl,
 - composé (d) : composé (da) de formule IV dans laquelle X représente un bromure et T représente un groupement n-dodécanyl.
- [0081] Le composé (b1a) est analysé par GC-MS au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse (« Agilent » 7890B) comprenant un injecteur d'espace de tête (« Agilent » 7967A) et un spectromètre de masse (« Agilent » 5977B) comme détecteur.
- [0082] Un échantillon de 2 g de composé est placé dans un flacon (à vis espace de tête de 2 mL) et injecté dans le chromatographe. Après détection et traitement des pics des composés présents dans l'échantillon, outre le composé (c1a), la présence des composés détaillés dans le tableau 1 est caractérisée.
- [0083] [Tab.1]

Composés	N° CAS	Surface de pic
acide acétique	64-19-7	3 917 922
1,3-dioxolane	646-06-0	837 994
methoxyethanol	109-86-4	352 184
2-methyldioxolane	497-26-7	1 448 755
1-butanol	71-36-3	576 441
methoxyacetone	5878-19-3	126 220
monoformate Glycol	628-35-3	516 091
éthylene formate	629-15-2	616 318
benzène	71-43-2	0
décane	124-18-5	0
dodécane	112-40-3	0
tétradécane	629-59-4	0

[0084] Dans un réacteur de 2 L, on mélange, durant 60 min à 60°C, 391,3g de composé (b1a), 9,3g de soude et 0,6g d'eau. On ajoute alors 5,1g de composé (aa). La température est augmentée à 100°C et l'agitation est poursuivie durant 120 min. On obtient le polymère P1 selon l'invention.

[0085] Dans un réacteur de 2L, on mélange, durant 60 min à 60°C, 187,5g de composé (b1a), 4,4g de soude et 0,12g d'eau. On ajoute alors 2,45g de composé (aa). La température est augmentée à 100°C et l'agitation est poursuivie durant 120 min. Puis, on ajoute 9,34g de composé (da) en maintenant l'agitation durant 120 min et à 110°C. On obtient le polymère P2 selon l'invention.

[0086] Dans un réacteur de 2L, on mélange, durant 90 min à 75°C, 182,3g de composé (b1a), 6,2g de composé (ca), 8,6g de soude et 1,0g d'eau. Puis, on ajoute 8,1g de composé (aa) en maintenant l'agitation durant 120 min et à 110°C. On obtient le polymère P3 selon l'invention.

[0087] Exemple 2 : préparation et caractérisation d'agents modificateurs de rhéologie MR1 à MR3 selon l'invention

[0088] Le polymère P1 de l'exemple 1 est refroidi à 60°C puis mélangé à 594g d'eau pour obtenir l'agent modificateur de rhéologie MR1 selon l'invention.

[0089] De manière analogue, on prépare l'agent modificateur de rhéologie MR2 selon l'invention en mélangeant le polymère P2 avec 796,2g d'eau et de l'acide acétique pour atteindre un pH de 7 +/- 0,5.

[0090] De même, on prépare l'agent modificateur de rhéologie MR3 selon l'invention en mélangeant le polymère P3 avec 785g d'eau et de l'acide acétique pour atteindre un pH de 7 +/- 0,5.

[0091] Pour chaque agent modificateur de rhéologie, on détermine la viscosité résultante à faible gradient : viscosité Brookfield à 100 tour/min (mobile n°6) notée VB (mPa.s). Ces mesures sont faites 24 heures après préparation de l'agent. Les agents sont ther-

mostatés à $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

[0092] [Tab.2]

Agent	Viscosité VB (mPa.s)
MR1	1 520
MR2	1 410
MR3	2 230

[0093] Exemple 3 : préparation et caractérisation de compositions aqueuses de revêtement CR1 à CR3 selon l'invention

[0094] Chaque composition est préparée en mélangeant les différents ingrédients. Les ingrédients et quantités (en g) sont détaillés dans le tableau 3.

[0095] [Tab.3]

Ingrédients de la formulation de peinture aqueuse	Quantité (g)
« Ecodis » P50 (dispersant « Coatex »)	2,00
« Tego » 810 (anti-mousse « Tego »)	0,51
Acticide MBS (bactéricide « Thor »)	1,00
TiONa 568 (TiO_2 « Tronox »)	40,01
« Omyacoat » 850 OG (CaCO_3 « Omya »)	110,00
« Durcal » 2 AV (CaCO_3 « Omya »)	150,29
« Acronal » S790 (liant « Basf »)	65,00
Monopropylène glycol	5,06
« Texanol » (agent de coalescence « Eastman »)	5,02
NaOH (20 % en poids dans l'eau)	0,41
Agent MR1 à MR3 (40 % en poids de P1 ou 20 % en poids de P2 et P3)	4,70
Eau	116,00
Total	500,00

[0096] Pour chaque composition, on détermine les viscosités résultantes à différents gradients de vitesse :

- à faible gradient : viscosités Brookfield à 10 tour/min et 100 tour/min, respectivement notées VB10 et VB100 (mPa.s),
- à moyen gradient : viscosité Stormer (Krebs Unit, KU),
- à haut gradient : viscosité ICI (mPas.s).

[0097] Ces mesures sont faites 24 heures après préparation de la formulation. Les formulations sont thermostatées à $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.

[0098] [Tab.4]

Compositions (copolymères)	Viscosités			
	VB10 (mPa.s)	VB100 (mPa.s)	Stormer (KU)	ICI (mPa.s)
CR2 (P2)	1 920	1 000	83	210
CR3 (P3)	1 440	650	71	110

[0099] Les copolymères selon l'invention permettent d'épaissir efficacement une peinture mate sans solvant à différents gradients de cisaillement.

- [0100] Dans le domaine des peintures aqueuses, une viscosité élevée à un gradient de cisaillement faible ou moyen traduit un bon comportement statique. On assure ainsi une bonne stabilité au cours de leur stockage tout en évitant le phénomène de sédimentation et une limitation de la tendance à la coulure sur support vertical.
- [0101] Ces compositions de peinture ne comprennent pas de COV provenant du composé polyhydroxylé utilisé lors de la préparation du copolymère selon l'invention.

Revendications

- [Revendication 1] Méthode de préparation d'un copolymère P comprenant la réaction de polymérisation :
- a) d'au moins un composé (a) dihalogéné de formule I :
- [Chem I]
- $$(CH_2)-R_2$$
- (I)
- dans laquelle R représente indépendamment Cl, Br ou I ;
- b) d'au moins un composé (b) polyalkoxylé, polyhydroxylé et comprenant une quantité d'au moins un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons, mesurée par GC-MS, qui est inférieure à 0,5 ppm en poids de composé (b).
- [Revendication 2] Méthode selon la revendication 1 pour laquelle :
- * la réaction de polymérisation met en œuvre un unique composé (a) ou bien 2 ou 3 composés (a) différents ; ou
 - * le composé (a) est un composé de formule I dans laquelle R représente indépendamment Br ou Cl, de préférence Br ; ou
 - * le composé (a) est choisi parmi dibromométhane, diiodométhane et leurs combinaisons.
- [Revendication 3] Méthode selon l'une des revendications 1 ou 2 pour laquelle le composé (b) est choisi parmi :
- * un composé (b1) de formule II :
- [Chem II]
- $$HO-L_n-OH$$
- (II)
- 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 3 groupements hydroxyles ;
 - * un composé polyalkoxylé (b3) comprenant au moins 3 groupements hydroxyles ;
 - * leurs combinaisons.
- [Revendication 4] Méthode selon l'une des revendications 1 à 3 pour laquelle le composé (b) est choisi parmi :
- * un composé (b1) de formule II :

[Chem II]

HO-L_n-OH

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

* un composé (b2) comprenant 3 groupements hydroxyles, de manière préférée un composé (b2) choisi parmi glycérol, pentaérythritol et leurs combinaisons ;

* du pentaérythritol polyéthoxylé ou un composé (b3) polyalkoxylé différent du composé (b2) et comprenant 3 groupements hydroxyles, de manière préférée un composé (b3) qui est du glycérol polyéthoxylé, .

[Revendication 5]

Méthode selon l'une des revendications 1 à 4 pour laquelle :

* le composé (b) comprend de 70 à 500 alkoxylation, de préférence de 80 à 400 alkoxylation ou de 100 à 300 alkoxylation, plus préférentiellement de 100 à 250 alkoxylation, ou

* le composé (b) est polyéthoxylé ou est polyéthoxylé-polypropoxylé ou est polyéthoxylé-polybutoxylé, de préférence le composé (b) est polyéthoxylé, ou

* le composé (b) comprend de 70 à 500 éthoxylation, de préférence de 80 à 400 éthoxylation ou de 100 à 300 éthoxylation, plus préférentiellement de 100 à 250 éthoxylation.

[Revendication 6]

Méthode selon l'une des revendications 1 à 5 pour laquelle les composés (b), (b1) ou (b3) ont indépendamment une masse molaire (Mw) mesurée par CES allant de 1 500 à 80 000 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 7]

Méthode selon l'une des revendications 1 à 6 pour laquelle le composé (b) comprend :

* une quantité inférieure à 0,2 ppm en poids, de préférence une quantité inférieure à 0,1 ppm en poids voire une quantité nulle, mesurée par GC-MS, d'alcanes, notamment de C₃-C₂₀-alcanes, ou

* une quantité inférieure à 0,2 ppm en poids, de préférence une quantité inférieure à 0,1 ppm en poids voire une quantité nulle, mesurée par GC-MS, de composés hydrocarbonés aromatiques, notamment de composés

hydrocarbonés aromatiques choisis parmi le toluène, le benzène, le xylène, le naphthalène et leurs combinaisons, ou

* une quantité inférieure à 0,2 ppm en poids, de préférence une quantité inférieure à 0,1 ppm en poids voire une quantité nulle, mesurée par GC-MS, d'alcènes, notamment de C₇-C₁₄-alcènes.

[Revendication 8]

Méthode selon l'une des revendications 1 à 7 pour laquelle la réaction de polymérisation met en œuvre :

- de 20 à 75 % molaire, de préférence de 35 à 75 % molaire, de composé (a) ou

- de 25 à 80 % molaire, de préférence de 25 à 65 % molaire, de composé (b),

par rapport à la quantité molaire totale de composés (a) et (b).

[Revendication 9]

Méthode selon l'une des revendications 1 à 8 pour laquelle la réaction de polymérisation met également en œuvre au moins un composé choisi parmi :

a) un composé (c) de formule III :

[Chem III]

HO-Q¹

(III)

dans laquelle Q¹ représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₄-C₄₀-alkyl linéaire, un groupement C₄-C₄₀-alkyl ramifié, un groupement C₅-C₄₀-cycloalkyl, un groupement C₅-C₄₀-aryl et leurs combinaisons ;

b) un composé (d) de formule IV :

[Chem IV]

X-T

(IV)

dans laquelle :

- X représente indépendamment Cl, Br ou I,

- T représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement C₄-C₄₀-alkyl linéaire, un groupement C₄-C₄₀-alkyl ramifié, un groupement C₅-C₄₀-cycloalkyl, un groupement C₅-C₄₀-aryl et leurs combinaisons ; ou

c) un composé (e) hydrophobe de formule V :

[Chem V]

R¹-(OE)_q-(OP)_r-OH

(V)

dans laquelle :

- q et r, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal inférieur à 150, q est différent de 0,
- OE représente indépendamment un groupement $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$,
- OP représente indépendamment un groupement choisi parmi $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$,
- R^1 représente indépendamment un groupement choisi parmi un groupement $\text{C}_4\text{-C}_{40}$ -alkyl linéaire, un groupement $\text{C}_4\text{-C}_{40}$ -alkyl ramifié, un groupement $\text{C}_5\text{-C}_{40}$ -cycloalkyl, un groupement $\text{C}_5\text{-C}_{40}$ -aryl et leurs combinaisons.

[Revendication 10]

Méthode selon la revendication 9 pour laquelle :

- * le composé (c) est un composé de formule III dans laquelle Q^1 représente indépendamment un groupement $\text{C}_4\text{-C}_{36}$ -alkyl linéaire, un groupement $\text{C}_4\text{-C}_{36}$ -alkyl ramifié ou un groupement $\text{C}_5\text{-C}_{36}$ -aryl ; de préférence un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ -alkyl linéaire, un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ -alkyl ramifié ou un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ -aryl ; plus préférentiellement un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -alkyl linéaire, un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -alkyl ramifié ou un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -aryl ; ou
- * la réaction de polymérisation met en œuvre moins de 40 % molaire, de préférence de 0,1 à 40 % molaire, en particulier de 0,5 à 35 % molaire, de composé (c) par rapport à la quantité molaire totale de monomères ; ou
- * le composé (d) est un composé de formule IV dans laquelle :
 - X représente Br ou Cl, de préférence Br, ou
 - T représente indépendamment un groupement $\text{C}_4\text{-C}_{36}$ -alkyl linéaire, un groupement $\text{C}_4\text{-C}_{36}$ -alkyl ramifié ou un groupement $\text{C}_5\text{-C}_{36}$ -aryl ; de préférence un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ -alkyl linéaire, un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ -alkyl ramifié ou un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ -aryl ; plus préférentiellement un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -alkyl linéaire, un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -alkyl ramifié ou un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -aryl ; ou
 - * la réaction de polymérisation met en œuvre moins de 60 % molaire, de préférence de 0,1 à 60 % molaire, en particulier de 0,5 à 55 % molaire, de composé (d) par rapport à la quantité molaire totale de monomères ; ou
 - * le composé (e) est un composé de formule V dans laquelle :
 - r représente 0 ; ou
 - R^1 représente un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -alkyl, linéaire ou ramifié, un groupement phényl, un groupement polyphényl, de préférence un groupement $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ -alkyl, linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un

groupement C₁₂-C₂₂-alkyl, linéaire ou ramifié, ou un groupement comprenant 2 à 5 phényles ou un groupement tristyrylphényle ou un groupement pentastyrylcumylphényle ; ou

* la réaction de polymérisation met en œuvre moins de 20 % molaire, de préférence de 0,05 à 20 % molaire, en particulier de 0,1 à 10 % molaire, de composé (e) par rapport à la quantité molaire totale de monomères.

[Revendication 11]

Méthode selon l'une des revendications 9 ou 10 pour laquelle la réaction de polymérisation met en œuvre :

- de 20 à 74,9 % molaire ou de 25 à 69,5 % molaire, de préférence de 30 à 68 % molaire ou de 35 à 60 % molaire, de composé (a) ou
- de 25 à 79,9 % molaire ou de 30 à 74,5 % molaire, de préférence de 30 à 68 % molaire ou de 35 à 60 % molaire, de composé (b), ou
- de 0,1 à 55 % molaire ou de 0,5 à 45 % molaire, de préférence de 2 à 40 % molaire ou de 5 à 30 % molaire, de composé choisi parmi un composé (c), un composé (d), un composé (e) et leurs combinaisons, par rapport à la quantité molaire totale de composés (a), (b), (c), (d) et (e).

[Revendication 12]

Méthode selon l'une des revendications 1 à 11 comprenant la sélection préalable à la réaction de polymérisation du composé polyhydroxylé (b) comprenant la mesure par GC-MS de la quantité Q d'au moins un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons, puis :

- la mise en œuvre du composé (b) si la quantité Q est nulle ou bien
- l'élimination du composé (b) si la quantité Q est non-nulle ou bien si elle est supérieure à 0,5 ppm en poids de composé (b).

[Revendication 13]

Copolymère P préparé selon la méthode de préparation selon l'une des revendications 1 à 12, de préférence un copolymère P comprenant une quantité d'au moins un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons, mesurée par GC-MS, qui est inférieure à 0,5 ppm en poids de composé (b), plus préférentiellement une quantité inférieure à 0,1 ppm en poids de composé (b) voire une quantité nulle de composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons.

[Revendication 14]

Méthode de préparation d'un agent modificateur de rhéologie comprenant :

- * la préparation d'un copolymère P défini selon l'une des revendications 1 à 13,
- * le mélange du copolymère P avec au moins un composé choisi parmi

un solvant, notamment de l'eau ou un solvant de coalescence, par exemple glycol, butylglycol, butyldiglycol, monopropylèneglycol, ethylèneglycol, ethylenediglycol, produits Dowanol dont le numéro CAS est 34590-94-8, produits Texanol dont le numéro CAS est 25265-77-4 ou avec au moins un additif choisi parmi un composé amphiphile, notamment un composé tensio-actif, de préférence un composé tensio-actif hydroxylé, par exemple alkyl-polyalkylèneglycol, notamment alkyl-polyéthylèneglycol et alkyl-polypropylèneglycol ; 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 15] Agent modificateur de rhéologie comprenant un copolymère P défini selon l'une des revendications 1 à 13 et au moins une substance d'origine naturelle, en particulier une substance choisie parmi un composé tensio-actif hydroxylé d'origine naturelle, par exemple alkyl-polyalkylèneglycol, notamment alkyl-polyéthylèneglycol ; un dérivé de polysaccharide, par exemple cyclodextrine, dérivé de cyclodextrine, polyéthers, alkyl-glucosides et leurs combinaisons.
- [Revendication 16] Composition aqueuse comprenant au moins un copolymère P défini selon l'une des revendications 1 à 13 et au moins un agent modificateur de rhéologie selon la revendication 15.
- [Revendication 17] Composition selon la revendication 16 qui est une composition de revêtement, notamment de peinture ou de vernis, ou une composition de couchage papetier ou une composition cosmétique ou une composition détergente ou une composition d'adhésif.
- [Revendication 18] Méthode de contrôle de la viscosité d'une composition aqueuse comprenant l'addition dans cette composition d'au moins un copolymère P défini selon l'une des revendications 1 à 13.
- [Revendication 19] Méthode de sélection d'un composé polyhydroxylé (b) comprenant la mesure par GC-MS de la quantité Q d'au moins un composé choisi parmi alcanes, composés hydrocarbonés aromatiques, alcènes et leurs combinaisons, puis :
- la mise en œuvre du composé (b) si la quantité Q est nulle ou bien
 - l'élimination du composé (b) si la quantité Q est non-nulle.

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 905924
FR 2202996

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-18

Méthode de préparation d'un copolymère P ainsi que son utilisation en tant qu' agent modificateur de rhéologie.

2. revendication: 19

Méthode de sélection d'un composé polyhydroxylé utilisant la GC-MS

La première invention a été recherchée.

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2202996 FA 905924**

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 **03-11-2022**
 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 9631550	A1	10-10-1996	AR 001567 A1	26-11-1997
			AT 270679 T	15-07-2004
			AU 709801 B2	09-09-1999
			CA 2221748 A1	10-10-1996
			CN 1185790 A	24-06-1998
			CO 4560480 A1	10-02-1998
			DE 69632857 T2	30-06-2005
			DK 0820479 T3	11-10-2004
			EP 0820479 A1	28-01-1998
			ES 2221674 T3	01-01-2005
			IL 117755 A	12-01-2003
			MY 112964 A	31-10-2001
			NZ 304717 A	28-01-1999
			PE 37797 A1	09-11-1997
			RU 2181365 C2	20-04-2002
			TW 462975 B	11-11-2001
			US 5574127 A	12-11-1996
			WO 9631550 A1	10-10-1996
			ZA 962746 B	07-10-1996
