

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/006291 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C09D 4/06 (2006.01) *C09D 129/10* (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01) *C09D 7/02* (2006.01)
C09D 133/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2013/051355

(22) Date de dépôt international :

11 juin 2013 (11.06.2013)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1256547 6 juillet 2012 (06.07.2012) FR

(71) **Déposant** : COATEX [FR/FR]; 35 rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(72) **Inventeurs** : **BOUZID, Mehdi**; 701 Knightswood RD, South Carolina, Fort Mill, South Carolina 29708 (US). **SUAU, Jean-Marc**; 60 Chemin Perrault, F-69480 Lucenay (FR). **RUHLMANN, Denis**; 307 Impasse des Griottes, Le Clos des Cerisiers, F-69730 Genay (FR).

(74) **Mandataire** : **FIORUCCI, Hélène**; 35 rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

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

(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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



WO 2014/006291 A1

(54) **Title** : USE OF NEW ADDITIVES IN A PAINT FORMULATION COMPRISING TITANIUM DIOXIDE PARTICLES AS AGENTS IMPROVING THE OPACITY OF THE DRY OR DRYING FILM

(54) **Titre** : UTILISATION DE NOUVEAUX ADDITIFS, DANS UNE FORMULATION DE PEINTURE COMPRENANT DES PARTICULES DE DIOXYDE DE TITANE, COMME AGENTS AMELIORANT L'OPACITE DU FILM SEC OU EN COURS DE SECHAGE

(57) **Abstract** : The present invention concerns the use of new additives in a paint formulation comprising titanium dioxide particles (TiO₂) as agents improving the opacity of the dry or drying film, and paint formulations comprising such agents.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne l'utilisation de nouveaux additifs, dans une formulation de peinture comprenant des particules de dioxyde de titane (TiO₂), comme agent améliorant l'opacité du film sec ou en cours de séchage, ainsi que les formulations de peinture comprenant de tels agents.

**UTILISATION DE NOUVEAUX ADDITIFS, DANS UNE FORMULATION DE
PEINTURE COMPRENANT DES PARTICULES DE DIOXYDE DE TITANE,
COMME AGENTS AMELIORANT L'OPACITE DU FILM SEC OU EN COURS
DE SECHAGE**

5

La présente invention se rapporte à l'utilisation de nouveaux additifs comme agents améliorant l'opacité du film sec ou en cours de séchage d'une formulation de peinture comprenant des particules de dioxyde de titane, ce qui permet de réduire la quantité de ce pigment dans les peintures.

10

Les pigments minéraux, tel que le TiO_2 , sont des produits dont la disponibilité devient de plus en plus limitée. Ceci conduit à une augmentation de leur prix. On recherche donc à réduire leur utilisation dans les produits qui en contiennent, notamment les peintures, sans pour autant réduire les qualités optiques des peintures.

15

Plusieurs stratégies ont pour but de promouvoir les aspects bénéfiques du dioxyde de titane tout en minimisant les quantités nécessaires. Or malgré l'utilisation de dispersants dans les formulations, le phénomène de floculation des particules notamment lors du séchage du film de peinture réduit l'efficacité opacifiante du TiO_2 . Dans cette optique, plusieurs techniques sont proposées dans l'art antérieur pour améliorer l'espacement et la distribution des particules de pigment TiO_2 dans la peinture.

20

Notamment, certaines de ces stratégies résident dans la substitution d'une partie des particules de TiO_2 par un autre pigment, notamment dans les peintures dites à haute concentration pigmentaire volumique. Ce pigment additionnel est alors présenté comme une particule extenseur/espaisseur, c'est-à-dire comme permettant d'espacer mécaniquement les particules de pigments de TiO_2 . De telles approches ne sont néanmoins pas satisfaisantes en ce qu'elles conduisent pendant la phase de séchage de la peinture à une agglomération des particules de dioxyde de titane, n'ayant alors pas l'effet escompté sur les qualités optiques attendues.

25
30

Pour résoudre ce problème technique, le document WO 2006/023065 propose d'utiliser un pigment particulier du type oxyde métallique, tel que l'oxyde de zinc, qui est présenté

comme ayant une affinité pour la surface des particules de TiO₂. Egalement, il est fait mention dans ce document de l'utilisation d'un dispersant oligomérique/polymérique, destiné à éviter la floculation dans le film sec.

5 La demande US 2004/0202601 quant à elle décrit une méthode pour espacer les particules de TiO₂ en utilisant des particules espaceurs constituées d'un pigment additionnel de type notamment carbonate de calcium, silice, alumine et d'un composé de type homopolymère/copolymère d'acide acrylique. Ce composé polymérique est présenté
10 comme ayant un rôle dans la viscosité et la dispersibilité du pigment additionnel dans la composition.

Ces solutions ne sont pas satisfaisantes en ce qu'elles consistent à remplacer une partie du dioxyde de titane par un autre pigment, ce qui conduit souvent à faire un compromis sur les qualités attendues des produits finis.

15 Les documents EP 1 270 687 et EP 1 070 739, quant à eux, décrivent l'utilisation de particules de polymères adsorbées à la surface de particules de pigment. Les polymères dont il est question dans ces documents présentent une structure non hydrosoluble, par exemple de type styrénique, sur laquelle sont greffés des groupes fonctionnels acides
20 pendants du type dihydrogène phosphate, phosphonate, acide sulfonique ou multiacide.

Ainsi, cette stratégie consiste à encapsuler les particules de TiO₂ dans un latex spécial. La technologie réside dans le mélange d'une suspension de TiO₂ et de latex, de manière à
25 revêtir les particules de TiO₂ par ce latex. Les particules ainsi obtenues sont ensuite utilisées comme source de dioxyde de titane dans des formulations de peinture. Selon cette approche, le choix du latex dépend de la nature du TiO₂, ainsi que de la nature du liant utilisé dans la peinture. Ainsi, la technologie décrite doit être adaptée à chaque formulation de peinture, ce qui constitue une limite importante à l'utilisation d'une telle
30 technologie.

Un objet de la présente invention est de réduire la quantité de particules de TiO₂ utilisée dans les compositions de peintures, sans pour autant réduire les qualités optiques des peintures attendues.

Un autre objet de la présente invention est de réduire la quantité de particules de TiO_2 sans pour autant avoir obligatoirement à compenser cette baisse par l'ajout d'un autre pigment dans la composition.

5 Un autre objet de la présente invention est de permettre une réduction de la quantité de TiO_2 dans les peintures sans modification profonde des formulations de peinture, par exemple sans modifier les caractéristiques rhéologiques.

10 Un autre objet de la présente invention est de permettre de réduire la quantité de TiO_2 dans les formulations de peinture, par une approche facile à mettre en œuvre par le formateur.

Un autre objet de la présente invention est de maintenir une séparation et éviter la floculation entre les particules de TiO_2 pendant le séchage du film de peinture.

15 Un autre objet de la présente invention est de réduire la quantité de TiO_2 dans les peintures en utilisant un composé à faible dose tout en maintenant les propriétés optiques attendues.

20 Les inventeurs se sont rendus compte de manière surprenante qu'en utilisant une famille de polymères hydrosolubles, tous ces objectifs étaient atteints. L'utilisation de tels polymères permet en effet d'augmenter l'efficacité du dioxyde de titane et donc d'en réduire l'usage sans détériorer les performances de la peinture et sans modification substantielle des propriétés rhéologiques des formulations. En particulier, l'intérêt de ces
25 molécules est d'apporter cet effet à partir de doses de l'ordre de quelques pour cents.

La présente invention concerne donc l'utilisation dans une formulation de peinture comprenant des particules de dioxyde de titane, comme agent améliorant l'opacité du film sec ou en cours de séchage, d'un copolymère hydrosoluble de type peigne présentant
30 un squelette acide (méth)acrylique et des branches polyalkylène glycol.

Par « dioxyde de titane » ou « particules de dioxyde de titane », on entend des particules du type rutile ou anatase, telles qu'obtenues par des procédés classiques industriels à partir de minerai, par exemple par un procédé au sulfate ou par un procédé au chlorure.

Selon l'invention, les particules de TiO_2 se trouvent sous forme de suspensions, dispersions dans un liquide ou sous forme de poudre. Lorsque le TiO_2 se trouve sous forme de poudre, les particules présentent une granulométrie caractérisée par une taille moyenne de particules comprise entre 100 et 500 nm, par exemple comprise entre 200 et 400 nm, par exemple une taille moyenne de 250 nm. De telles particules sont disponibles dans le commerce.

Par « polyalkylène glycol », on entend un polymère d'un alkylène glycol dérivé d'un oxyde oléfinique. Le polyalkylène glycol selon la présente invention est par exemple le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polybutylène glycol ou un polyalkylène glycol renfermant une proportion de groupe éthylène-oxy et /ou une proportion de groupe propylène-oxy et/ou une proportion de groupe butylène-oxy. Le polyalkylène glycol selon la présente invention peut par exemple comprendre une proportion dominante de groupe éthylène-oxy en association avec une proportion secondaire de groupe propylène-oxy.

Des exemples spécifiques de polymère alkylène glycol comprennent : les polyalkylènes glycols ayant un poids moléculaire moyen de 1 000, 4 000, 6000, 10 000 et 20 000 g/mol (dans le cas du polyéthylène glycol appelés PEG-1 000, PEG-4 000, PEG-6 000, PEG 10 000, PEG 20 000) ; les polyéthylène polypropylène glycols ayant un pourcentage d'oxyde d'éthylène compris entre 20 et 80 % en poids et un pourcentage d'oxyde de propylène compris entre 20 et 80 % en poids.

Plus particulièrement, selon un aspect de la présente invention, le copolymère comprend :

a) 4 % à 25 % en poids de monomères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de leur sel,

b) 75 % à 96 % en poids d'au moins un monomère de formule (I) :



selon laquelle :

R représente une fonction insaturée polymérisable, notamment acrylate, méthacrylate, méthacryluréthane, vinyl ou allyl,

R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m
5 unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire,

m et n sont 2 entiers, compris entre 0 et 100, dont l'un au moins est non nul, et sont tels que m+n est supérieur à 17,

ledit copolymère présentant une masse moléculaire comprise entre 200 000 et
10 50 000 000 g/mol.

De tels copolymères sont décrits dans le secteur technique des sauces de couchage entrant dans la fabrication des papiers et des cartons couchés à partir desdites sauces. Notamment, dans la demande de brevet WO 2004/044022, de tels copolymères sont
15 décrits comme des agents améliorant l'activation de l'azurage optique dans la fabrication de sauces de couchage papetière. Le brevet EP 1 966 441 quant à lui décrit ces copolymères comme des agents de rétention d'eau et des agents modificateurs de rhéologie pour les sauces de couchage papetières.

20 De manière surprenante, de tels copolymères ont en effet un comportement rhéologique différent dans les formulations de peinture selon la présente invention, en présence de particules de dioxyde de titane.

De tels copolymères ne sont pas décrits dans l'art antérieur comme agents améliorant
25 l'opacité du film sec ou en cours de séchage dans une formulation de peinture comprenant des particules de dioxyde de titane.

Ainsi, la présente invention s'inscrit dans le secteur des agents améliorant l'activité optique, en particulier l'opacité, de produits secs ou en cours de séchage, issus de
30 formulations aqueuses de peinture à base de dioxyde de titane contenant lesdits agents.

Par « agent améliorant l'opacité du film sec ou en cours de séchage », on entend un agent qui permet pendant ou après séchage d'obtenir un produit dont l'opacité est améliorée. Le produit est en l'espèce un film de peinture en cours de séchage ou un film de peinture sec,

c'est-à-dire résultant de l'application d'une épaisseur déterminée d'une formulation aqueuse de peinture. Dans le contexte de la présente invention, le terme « améliorer » signifie augmenter la valeur de l'opacité pour une formulation de peinture comprenant une quantité déterminée de TiO_2 et un agent selon l'invention, par rapport à une valeur
5 d'opacité mesurée pour une même formulation de peinture qui comprend une même quantité déterminée de TiO_2 , mais pas d'agent selon l'invention.

Par « opacité », on entend la capacité d'un film de peinture pour une épaisseur d'application déterminée à couvrir de manière équivalente un support de couleur noire et
10 un même support de couleur blanche. En d'autres mots, l'opacité est l'aptitude du film sec ou en cours de séchage à masquer tout autre couleur sous-jacente. L'opacité d'un film de peinture est déterminée par la mesure de la réflectance R_n d'une couche de peinture d'une épaisseur donnée sur un fond noir, puis de la réflectance R_b d'une couche de la même peinture d'une même épaisseur sur un fond blanc. L'opacité est le pourcentage du
15 rapport R_n/R_b . La réflectance est en l'espèce la grandeur y de l'espace colorimétrique xyz . Pour une épaisseur d'application donnée, l'homme du métier cherche à se rapprocher le plus possible d'une opacité de 100 %.

Bien que l'amélioration de la clarté ou de la blancheur du film de peinture ne soit pas un
20 objet de la présente invention, on caractérise dans les exemples de la présente demande l'indice de clarté du film de peinture qui est déterminé par la mesure de la composante L^* dans l'espace colorimétrique Lab ($L^*a^*b^*$), à l'aide d'un spectrophotomètre.

Ainsi, par « clarté » (en anglais « brightness »), on entend l'indice de clarté du film de
25 peinture déterminé par la mesure de la composante L^* dans l'espace colorimétrique Lab ($L^*a^*b^*$), à l'aide d'un spectrophotomètre. L^* varie entre 0 (noir) et 100 (blanc).

Lors de l'étape de séchage de la peinture, après application de celle-ci sur son support, les
30 particules de pigment et de liant se rapprochent. L'évaporation finale de la phase aqueuse oblige ces particules à se rapprocher, s'adsorber et/ou fusionner pour constituer un film continu. Lors de cette étape d'évaporation finale, on cherche à empêcher au maximum la floculation des particules de dioxyde de titane. A défaut, on perd une partie des qualités optiques de ces particules. La présente demande de brevet s'inscrit dans cette problématique. Plus précisément, la présente demande repose sur un comportement particulier des molécules de copolymères de la présente invention dans les formulations

de peinture comportant des particules de dioxyde de titane. Sans vouloir être liés par une théorie quelconque, au regard des résultats obtenus, les inventeurs sont d'avis que les copolymères selon l'invention présentent des propriétés d'encombrement stérique qui permettent d'espacer les particules de TiO_2 dans les formulations de peinture, mais également de maintenir la séparation des particules de TiO_2 lors de l'étape de séchage du film de peinture, ce qui permet de conserver l'activité optique de chaque particule individuellement à partir de l'étape d'application de la peinture et après séchage du film appliqué sur son support.

10 Les copolymères selon l'invention constituent des « molécules espaceur » (« spacing molecules » en anglais) dans les formulations de peinture comportant des particules de dioxyde de titane, ce qui réduit considérablement le phénomène de floculation des particules de dioxyde de titane lors de l'étape de séchage de la peinture.

15 Selon l'invention, le copolymère utilisé comme agent améliorant l'activité optique des particules de dioxyde de titane présente une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 200 000 et 50 000 000 g/mol.

20 Il est intéressant de noter que dans le cadre de la présente invention, malgré un poids moléculaire élevé, et par comparaison à des polymères de l'art antérieur également de haut poids moléculaire utilisés comme épaississants, les copolymères selon l'invention n'induisent pas une modification substantielle des viscosités dans les formulations aqueuses qui les incorporent aux concentrations indiquées. Ceci constitue un avantage pour le formateur.

25 Selon un aspect de la présente invention, le copolymère utilisé comme agent améliorant l'activité optique des particules de dioxyde de titane présente une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 250 000 et 15 000 000 g/mol, par exemple entre 300 000 g/mol et 6 000 000 g/mol, telle que déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

Selon un aspect de la présente invention, ledit copolymère hydrosoluble est constitué de :

a) 5 à 20 % en poids de monomères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de leur sel, et

b) 80 à 95 % en poids d'au moins un monomère de formule (I) tel que ci-dessus décrit.

5

Selon un autre aspect de la présente invention, ledit copolymère hydrosoluble est constitué de :

A1) 4 à 15 % en poids de monomères d'acide acrylique ou de l'un quelconque de son sel,

10

A2) 1 à 5 % en poids de monomères d'acide méthacrylique ou de l'un quelconque de son sel, et

b) 80 à 95 % en poids d'au moins un monomère de formule (I).

15

Selon un autre aspect encore de la présente invention, ledit copolymère hydrosoluble est tel que n et m sont deux entiers non nuls et sont tels que $n+m>50$.

Selon un autre aspect encore de la présente invention, ledit copolymère hydrosoluble est tel que n et m sont deux entiers non nuls et sont tels que $n+m>60$.

20

Selon un aspect de la présente invention, le copolymère tel que ci-dessus défini est utilisé comme agent améliorant l'activité optique des particules de dioxyde de titane dans une formulation de peinture présentant une concentration pigmentaire volumique (ci après CPV) comprise entre 15 et 70 %.

25

La « concentration pigmentaire volumique » est définie par la formule suivante :

$$\text{CPV (\%)} = 100 \times V_c / (V_c + V_l)$$

30

avec V_c qui représente le volume des charges minérales et

V_l qui représente le volume de liant dans la formulation de peinture.

Selon un autre aspect de la présente invention, le copolymère tel que ci-dessus défini est utilisé comme agent améliorant l'activité optique des particules de dioxyde de titane dans une formulation de peinture présentant une concentration pigmentaire volumique (CPV) comprise entre 15 et 50 %.

5

La présente invention concerne également des formulations de peinture comprenant des particules de dioxyde de titane et un copolymère selon l'invention.

Plus particulièrement, la présente invention concerne également une formulation de peinture aqueuse comprenant :

10

- de l'eau,
- des particules de dioxyde de titane, et
- un copolymère hydrosoluble constitué de :

15

a) 4 à 25 % en poids de monomères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de leur sel,

b) 75 à 96 % en poids d'au moins un monomère de formule (I) :

20



(I)

selon laquelle :

25

R représente une fonction insaturée polymérisable, notamment acrylate, méthacrylate, méthacryluréthane, vinyl ou allyl,

R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire,

30

m et n sont 2 entiers, compris entre 0 et 100, dont l'un au moins est non nul, et sont tels que m+n est supérieur à 17,

ledit copolymère présentant une masse moléculaire comprise entre 250 000 et 50 000 000 g/mol.

Selon un aspect de la présente invention, la formulation de peinture aqueuse comprend de 0,05 à 5 % en poids dudit copolymère.

5 Selon un autre aspect de la présente invention, la formulation de peinture aqueuse comprend de 0,1 à 2 % en poids dudit copolymère.

Selon un aspect de la présente invention, la formulation de peinture aqueuse comprend de 4 à 40 % en poids de particules de dioxyde de titane.

10 Selon un autre aspect de la présente invention, la formulation de peinture aqueuse comprend de 15 à 25 % en poids de particules de dioxyde de titane.

15 Selon un autre aspect encore de la présente invention, la formulation de peinture aqueuse comprend au moins une autre charge minérale pigmentaire sélectionnée dans le groupe consistant en le carbonate de calcium, le kaolin et le silicate.

Selon un autre aspect encore, les charges minérales pigmentaires de la formulation de peinture aqueuse de la présente invention consistent en :

- 20 - de 30 à 90 % en poids de particules de dioxyde de titane et
- de 10 à 70 % en poids d'au moins une autre charge minérale pigmentaire sélectionnée dans le groupe consistant en le carbonate de calcium, le kaolin et le silicate.

25 Ledit copolymère selon l'invention est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire conventionnelle en solution, en émulsion directe ou inverse en bulk, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence d'initiateurs et d'agents de transfert connus, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée tels que la méthode dénommée Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), la méthode dénommée Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP),

30 la méthode dénommée Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou encore la méthode dénommée Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

Les exemples qui suivent permettent de mieux appréhender la présente invention, sans pourtant en limiter la portée.

EXEMPLES

5

Dans chacun des exemples suivants, la masse moléculaire des copolymères selon l'invention est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou en anglais « Gel Permeation Chromatography » (GPC).

10

Une telle technique met en œuvre un appareil de chromatographie liquide de marque WATERS™ doté de deux détecteurs. L'un de ces détecteurs combine la diffusion dynamique statique de la lumière à un angle de 90° à la viscosimétrie mesurée par un viscosimètre détecteur VISCOTEK™ MALVERN™. L'autre de ces détecteur est un détecteur de concentration réfractométrique de marque WATERS™.

15

Cet appareillage de chromatographie liquide est doté de colonnes d'exclusion stérique convenablement choisies par l'homme du métier afin de séparer les différents poids moléculaires des polymères étudiés. La phase liquide d'élution est une phase aqueuse contenant 1 % de KNO₃.

20

De manière détaillée, selon une première étape, on dilue à 0,9 % sec la solution de polymérisation dans l'éluant de la CES, qui est une solution à 1 % de KNO₃. Puis on filtre à 0,2 µm. 100 µL sont ensuite injectés dans l'appareil de chromatographie (éluant : une solution à 1 % de KNO₃).

25

L'appareil de chromatographie liquide contient une pompe isocratique (WATERS 515) dont le débit est réglé à 0,8 ml/min. L'appareil de chromatographie comprend également un four qui lui-même comprend en série le système de colonnes suivant : une précolonne de type GUARD COLUMN ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 6 cm de long et 40 mm de diamètre intérieur, une colonne linéaire de type ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 30 cm de long et 7,8 mm de diamètre intérieur et deux colonnes ULTRAHYDROGEL 120 ANGSTROM WATERS™ de 30 cm de longueur et 7,8 mm de diamètre intérieur. Le système de détection quant à lui se compose d'une part d'un détecteur réfractométrique de type RI WATERS™ 410 et de l'autre côté d'un double

30

détecteur viscosimètre et diffusion de la lumière à un angle de 90° de type 270 DUAL DETECTOR MALVERN™. Le four est porté à la température de 55°C, et le réfractomètre est porté à la température de 45°C.

5 L'appareil de chromatographie est étalonné par un unique étalon de PEO 19k de type PolyCAL™ MALVERN™.

La préparation des copolymères se fait selon des procédés connus de l'homme du métier. On peut notamment se référer aux différents documents cités dans la demande comme arrière-plan technologique.

10

En outre, les peintures sont formulées selon les méthodes connues de l'homme du métier.

Dans le cadre des exemples qui suivent, la mesure de l'opacité et de la clarté (ou blancheur) se font de la manière suivante :

15

On dépose une épaisseur de film de 75 µm à la surface d'un support de couleur noire et d'un même support de couleur blanche. On attend 24 heures après application du film sur le support à température d'environ 25°C pour réaliser les mesures de réflectance R_n du film de peinture sur un fond noir, puis de réflectance R_b du film sur un fond blanc.

20

L'opacité est le pourcentage du rapport R_n/R_b .

Egalement, on mesure l'indice de clarté du film de peinture déterminé par la mesure de la composante L^* dans l'espace colorimétrique Lab ($L^*a^*b^*$), à l'aide d'un spectrophotomètre.

25

On détermine également la viscosité desdites formulations à différents gradients de vitesse :

30

- à faible gradient de vitesse, la viscosité Brookfield qui est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, dans le flacon non agité, à une température de 25°C et à deux vitesses de rotation de 10 et 100 tours par minute avec le mobile adéquat. La lecture est effectuée après 1 minute de rotation. On obtient ainsi 2 mesures de viscosité Brookfield respectivement notées μ_{BK10} et μ_{BK100} (mPa.s) ;
- à moyen gradient de vitesse : la viscosité Stormer, notée μ_S (Krebs Units) ;

- à haut gradient de vitesse : la viscosité Cone Plan ou viscosité ICI, notée μ_I (Poises, 1P = 100 mPa.s).

5 Exemple 1

Cet exemple illustre l'utilisation d'un agent selon l'invention dans une formulation de peinture aqueuse (comprenant un liant de type vinyl acrylique), dont la constitution est donnée dans le tableau 1 ci-dessous.

10

<u>Constituant de la peinture</u>	<u>Masse (g)</u>
Eau	314,0
Epaississant (Natrosol® Plus 330)	5,0
Carbonate de sodium	2,0
Dispersant ionique (KTTP)	2,0
Agent anti-mousse (FoamStar® A-38)	4,0
Biocide (Proxel® AQ)	1,5
Liant (UCAR® Latex 310)	395,0
Pigment silicate (Minex® 10)	Voir tableau 2
Pigment TiO ₂ (Kronos® 2310)	Voir tableau 2
Additif total dont agent selon la présente invention	Voir tableau 2

Tableau 1

15 Les essais qui suivent illustrent l'utilisation d'un polymère selon l'invention comme agent améliorant l'opacité du film sec ou en cours de séchage d'une formulation de peinture aqueuse comprenant des particules de dioxyde de titane, ce qui permet de réduire la quantité de ce pigment dans les peintures.

20 Plus particulièrement l'agent selon l'invention est ici un copolymère présentant un squelette acide acrylique (8 % en poids) et acide méthacrylique (2,8 % en poids) et des macromonomères branchés de structure 48 unités OE et 15 unités OP (89,2 % en poids), de poids moléculaire 336 500 g/mol.

Tous les résultats ont été regroupés dans le tableau 2.

Pour chacun des essais, on a déterminé l'opacité, la clarté et les viscosités BK μ 10, BK μ 100, ICI et Stormer, selon les méthodes décrites ci-dessus.

5

Essai n°		1	2	3	4	5
Pigment TiO ₂ (Kronos® 2310)	Masse (g)	300	270	270	270	270
	%	100	90	90	90	90
Pigment silicate (Minex® 10)		145	145	145	175	145
Dispersant (Tamol® 731)		8,20	8,20	1,50	1,50	-
Dispersant (Coadis® 123K)		-	-	-	-	1,50
Agent selon l'invention		-	-	6,90	6,90	6,90
Additif Total		8,20	8,20	8,40	8,40	8,40
Opacité		96,59	95,77	96,53	96,62	96,24
Clarté L*		95,24	95,17	95,01	94,4	95,03
μ_s		84,1	80,8	79,4	77,6	79,9
μ_I		0,785	0,665	0,700	0,505	0,725
μ_{BK10}		4 640	4 180	3 620	3 380	3 740
μ_{BK100}		1 380	1 210	1 140	1 040	1 090

Tableau 2

10 *Il convient de noter que la quantité totale d'additif (dispersant plus agent selon l'invention) utilisée est similaire dans tous les essais : 8,40 g pour les essais 3, 4 et 5 contre 8,20 g pour les essais 1 et 2.*

Le pigment TiO₂ se trouve ici sous forme de suspension de titane rutile (environ 76 % extrait sec en poids). Le pigment silicate se trouve sous forme de poudre.

15

L'agent selon l'invention est sous forme de solution/émulsion dans l'eau à 25 %.

La CPV est d'environ 25 %.

L'essai 1 correspond à un contrôle. Dans l'essai 2, on réduit la quantité de TiO_2 de 10 % par rapport à l'essai 1. On constate alors une diminution de près d'un point sur l'opacité mesurée. Ainsi, tel qu'attendu, on montre qu'une diminution de 10 % de la quantité de pigment TiO_2 conduit à diminuer significativement l'opacité mesurée.

5

Dans l'essai 3, on réduit la quantité de TiO_2 de 10 % dans la peinture, mais on ajoute un agent selon l'invention (proportion : 0,6 % en poids). Ainsi, on démontre que malgré la diminution de quantité de TiO_2 dans la peinture, l'opacité de la peinture reste constante.

10 L'agent selon l'invention améliore l'espacement entre les particules de TiO_2 pendant l'étape de séchage du film de peinture (mesure de l'opacité sur film de peinture sec), ce qui permet une meilleure activité optique des particules de dioxyde de titane de sorte à obtenir une meilleure opacité du film de peinture sec, de sorte qu'il est possible de diminuer la proportion desdites particules de TiO_2 dans la peinture tout en maintenant le

15 même niveau d'opacité.

Il est également intéressant de noter que les viscosités mesurées dans les essais 3 et 5, notamment à un gradient de cisaillement faible ou moyen, sont comparables à celles de l'essai contrôle.

20

Dans l'essai 4, on réduit la quantité de TiO_2 de 10 % dans la peinture, on ajoute un agent selon l'invention (proportion 0,6 % en poids, identique à l'essai 2) et on compense la perte de pigment TiO_2 par ajout de 30 g d'un autre pigment, à savoir un pigment silicate.

25 L'opacité mesurée est alors du même ordre de grandeur que l'opacité mesurée sans compensation (essai 3). Ainsi l'ajout d'un agent selon l'invention permet de réduire la quantité de particules de pigment TiO_2 sans nécessité de compenser cette baisse par l'ajout d'un autre pigment dans la composition. Ceci représente un avantage en terme de coûts.

30

Dans l'essai 5, on remplace un dispersant, à savoir le Tamol[®] 731, par un dispersant de composition polymérique différent, à savoir le Coadis[®] 123K. On montre que l'opacité obtenue est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour l'essai 3 ou pour l'essai 4,

de sorte que le choix de la composition polymérique du dispersant n'a pas, en l'espèce pour ces essais, d'influence sur la valeur de l'opacité.

On note à toutes fins utiles que l'ajout d'un agent selon l'invention n'a pas d'effet significatif sur la clarté L* (ou blancheur) du film de peinture.

Exemple 2

Cet exemple illustre l'utilisation d'un agent selon l'invention dans une autre formulation de peinture aqueuse (comprenant notamment un liant de type acrylique), dont la constitution est donnée dans le tableau 3 ci-dessous.

<u>Constituant de la peinture</u>	<u>Masse (g)</u>
Eau	236,8
Biocide (Proxel® AQ)	1,5
Tensioactif (Strodex® PK-0VOC)	2,0
Anti-mousse (Rhodoline® 643)	6,0
Agent neutralisant (AMP 95)	2,0
Liant (UCAR® Latex 631)	500,0
Agent de coalescence (Texanol®)	12,5
Epaississant (Coapur® XS 71)	1,0
Epaississant (Rheotech® 2000)	7,0
Pigment Kaolin (Polygloss® 90)	35,0
Pigment TiO ₂ (Ti-Pure® R-706)	Voir tableau 4
Agent selon l'invention	Voir tableau 4

15

Tableau 3

Plus particulièrement l'agent selon l'invention est ici un copolymère présentant un squelette acide acrylique (8 % en poids) et acide méthacrylique (2,8 % en poids) et des

macromonomères branchés de structure (89,2 % en poids), de poids moléculaire 336 500 g/mol.

Tous les résultats ont été regroupés dans le tableau 4.

5

Pour chacun des essais, on a déterminé l'opacité, la clarté et les viscosités BK μ 10, BK μ 100, ICI et Stormer, selon les méthodes décrites ci-dessus.

Essai n°		6	7	8
Pigment TiO ₂ (Ti-Pure® R-706)	Masse (g)	235	211,5	211,5
	%	100	90	90
Dispersant (Rhodoline® 286N)		6,2	6,2	1,0
Agent selon l'invention		-	-	27,0
Opacité		97,56	97,04	97,43
Clarté L*		96,06	95,79	95,60

10

Tableau 4

Le pigment TiO₂ se trouve ici sous forme de suspension de titane rutile (environ 76 % d'extrait sec en poids).

15 Dans l'essai 2, on réduit la quantité de TiO₂ de 10 % dans la peinture. Ce faisant, on diminue l'opacité mesurée. Ainsi, tel qu'attendu, on montre qu'une diminution de 10 % de la quantité de pigment TiO₂ conduit à diminuer l'opacité mesurée.

20 Dans l'essai 3, on réduit la quantité de TiO₂ de 10 % dans la peinture, mais on ajoute un agent selon l'invention (proportion 3 % en poids).

25 On constate que l'opacité mesurée est similaire à celle obtenue dans le cas de l'essai contrôle à 100 % TiO₂. L'agent selon l'invention permet donc de maintenir l'espacement entre les particules de TiO₂ pendant l'étape de séchage du film de peinture (mesure de l'opacité sur film de peinture sec), ce qui permet une meilleure activité optique des particules de dioxyde de titane. On démontre ici qu'il est possible de diminuer la quantité de TiO₂ dans les peintures sans perdre d'opacité sur le film de peinture.

On note à toutes fins utiles que l'ajout d'un agent selon l'invention n'a pas d'effet significatif sur la clarté L* (ou blancheur) du film de peinture.

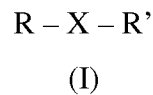
5 A toutes fins utiles, il est précisé que les propriétés rhéologiques des différentes formulations présentées sont comparables entre les différents essais et compatibles avec l'application peinture.

REVENDICATIONS

5 1. Utilisation, dans une formulation de peinture comprenant des particules de dioxyde de titane, comme agent améliorant l'opacité du film sec ou en cours de séchage, d'un copolymère hydrosoluble constitué de :

10 a) 4 à 25 % en poids de monomères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de leur sel,

b) 75 à 96 % en poids d'au moins un monomère de formule (I) :



15

selon laquelle :

R représente une fonction insaturée polymérisable, notamment acrylate, méthacrylate, méthacryluréthane, vinyl ou allyl,

20 R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire,

m et n sont 2 entiers, compris entre 0 et 100, dont l'un au moins est non nul, et sont tels que m+n est supérieur à 17,

25

ledit copolymère présentant une masse moléculaire comprise entre 200 000 et 50 000 000 g/mol.

30 2. Utilisation selon la revendication 1, selon laquelle ledit copolymère hydrosoluble présente une masse moléculaire comprise entre 250 000 et 15 000 000 g/mol.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, selon laquelle ledit copolymère est constitué de :

a) 5 à 20 % en poids de monomères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de leur sel, et

b) 80 à 95 % en poids d'au moins un monomère de formule (I).

5 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ledit copolymère hydrosoluble est constitué de :

A1) 4 à 15 % en poids de monomères d'acide acrylique ou de l'un quelconque de son sel,

10 A2) 1 à 5 % en poids de monomères d'acide méthacrylique ou de l'un quelconque de son sel, et

b) 80 à 95 % en poids d'au moins un monomère de formule (I).

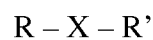
15 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ledit copolymère hydrosoluble est tel que n et m sont deux entiers non nuls et sont tels que $n+m > 50$.

6. Formulation de peinture aqueuse comprenant :

20 - de l'eau,
- des particules de dioxyde de titane, et
- un copolymère hydrosoluble constitué de :

25 a) 4 à 25 % en poids de monomères d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et/ou de l'un quelconque de leur sel,

b) 75 à 96 % en poids d'au moins un monomère de formule (I) :



30 (I)

selon laquelle :

R représente une fonction insaturée polymérisable, notamment acrylate, méthacrylate, méthacryluréthane, vinyl ou allyl,

R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
X représente une structure comportant n unité(s) d'oxyde d'éthylène OE et m
unité(s) d'oxyde de propylène OP, disposées de manière aléatoire,
m et n sont 2 entiers, compris entre 0 et 100, dont l'un au moins est non nul, et
5 sont tels que m+n est supérieur à 17,
ledit copolymère présentant une masse moléculaire comprise entre 200 000 et
50 000 000 g/mol.

7. Formulation de peinture aqueuse selon la revendication 6, selon laquelle ladite
10 formulation comprend de 0,05 à 5 % en poids dudit copolymère.

8. Formulation de peinture aqueuse selon la revendication 6 ou 7, selon laquelle
ladite formulation comprend de 4 à 40 % en poids de particules de dioxyde de titane.

15 9. Formulation selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, selon laquelle
ladite formulation comprend de 15 à 25 % en poids de particules de dioxyde de titane.

10. Formulation selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, selon laquelle
20 ladite formulation comprend au moins une autre charge minérale pigmentaire
sélectionnée dans le groupe consistant en le carbonate de calcium, le kaolin et le silicate.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09D4/06 C09D133/14 C09D133/02 C09D129/10 C09D7/02
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09D
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 846 978 A1 (COATEX [FR]) 14 May 2004 (2004-05-14) cited in the application the whole document -----	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 11 July 2013

Date of mailing of the international search report
 18/07/2013

Name and mailing address of the ISA/
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer
 Rouault, Yannick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051355

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2846978	A1	14-05-2004	AT 519794 T
			AU 2003292345 A1
			BR 0315301 A
			CA 2505099 A1
			CN 1717425 A
			CO 5590966 A2
			EP 1565504 A1
			ES 2372954 T3
			FR 2846978 A1
			JP 4741240 B2
			JP 2006505707 A
			KR 20050074559 A
			MX PA05004816 A
			NO 333166 B1
			PT 1565504 E
			US 2006106186 A1
			UY 28071 A1
			WO 2004044022 A1
			ZA 200503918 A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051355

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09D4/06 C09D133/14 C09D133/02 C09D129/10 C09D7/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 846 978 A1 (COATEX [FR]) 14 mai 2004 (2004-05-14) cité dans la demande le document en entier -----	1-10
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 juillet 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 18/07/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Rouault, Yannick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051355

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2846978	A1	14-05-2004	AT 519794 T 15-08-2011
			AU 2003292345 A1 03-06-2004
			BR 0315301 A 16-08-2005
			CA 2505099 A1 27-05-2004
			CN 1717425 A 04-01-2006
			CO 5590966 A2 30-12-2005
			EP 1565504 A1 24-08-2005
			ES 2372954 T3 30-01-2012
			FR 2846978 A1 14-05-2004
			JP 4741240 B2 03-08-2011
			JP 2006505707 A 16-02-2006
			KR 20050074559 A 18-07-2005
			MX PA05004816 A 22-07-2005
			NO 333166 B1 25-03-2013
			PT 1565504 E 06-10-2011
			US 2006106186 A1 18-05-2006
			UY 28071 A1 30-06-2004
			WO 2004044022 A1 27-05-2004
			ZA 200503918 A 28-03-2007
