

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 134 101

②① N° d'enregistrement national : **22 02991**

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 G 65/337** (2022.01), C 08 L 71/02, B 29 B 7/48,
C 09 D 7/43, 11/102, 17/00, 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.

⑤⑤ 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, RUHLMANN
Denis, SAINT-JEAN Alain et SUAU Jean-Marc.

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

⑦④ **MÉTHODE DE PRÉPARATION CONTINUE DE COMPOSÉ
POLYÉTHÉR HYDROPHOBE.**

⑦⑤ L'invention concerne un copolymère épaississant et sa

méthode de préparation continue par extrusion réactive. La méthode de préparation comprend d'abord une réaction de polymérisation d'un composé dihalogéné et d'un monomère polyhydroxylé puis la réaction avec un monoalcool hydrophobe. Ce copolymère permet de contrôler la viscosité d'une composition aqueuse.

FR 3 134 101 - A1



Description

Titre de l'invention : PRÉPARATION CONTINUE DE COMPOSÉ POLYÉTHÉR HYDROPHOBE

- [0001] L'invention concerne un copolymère épaississant et sa méthode de préparation continue par extrusion réactive. La méthode de préparation comprend d'abord une réaction de polymérisation d'un composé dihalogéné et d'un monomère polyhydroxylé puis la réaction avec un monoalcool hydrophobe. Ce copolymère permet de contrôler la viscosité d'une composition aqueuse.
- [0002] De nombreux domaines techniques nécessitent de contrôler la rhéologie des compositions utilisées, en particulier de contrôler la rhéologie de compositions aqueuses. Disposer d'agents épaississants variés et efficaces est donc très utile.
- [0003] Parmi les agents épaississants, on distingue les épaississants associatifs qui sont généralement des polymères hydrosolubles comprenant des groupements hydrophobes souvent insolubles dans l'eau. De telles macromolécules ont un caractère associant : une fois introduits dans l'eau, les groupements hydrophobes sont susceptibles de s'assembler sous forme d'agrégats micellaires. Ces agrégats sont reliés entre eux par les parties hydrophiles des polymères. Il y a alors formation d'un réseau tridimensionnel qui provoque l'augmentation de la viscosité du milieu.
- [0004] Au sein de compositions comprenant également un composé liant de type latex, les agents épaississants permettent généralement de développer des interactions avec les particules de ces composés liants. De telles interactions permettent alors généralement d'augmenter l'effet épaississant. Les compositions comprenant un polymère épaississant sont usuellement préparées par synthèse au préalable du polymère épaississant par un procédé discontinu, dit procédé *batch*.
- [0005] Généralement, on recherche des méthodes de préparation de composition épaississante, comprenant un polymère hydrophile, avantageusement hydrosoluble, qui soit flexibles et reproductibles. On recherche également à améliorer l'efficacité d'épaississement de l'agent épaississant obtenu. Selon l'invention, on entend par polymère hydrosoluble un polymère totalement miscible à l'eau à une température supérieure à la température de fusion de ce polymère.
- [0006] 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.

- [0007] Lors du stockage de la peinture, les particules de pigment tendent à sédimenter par gravité. Stabiliser la dispersion de ces particules de pigment nécessite alors de disposer d'une formulation de peinture dont la viscosité est élevée à de très faibles gradients de cisaillement correspondant à la vitesse limite des particules.
- [0008] La prise de peinture est la quantité de peinture emportée au moyen d'un outil d'application, tel qu'un pinceau, une brosse ou un rouleau par exemple. L'outil plongé puis retiré du pot de peinture emportant une quantité élevée de peinture évitera de devoir être rechargé plus fréquemment. La prise de peinture est fonction croissante de la viscosité. Le calcul du gradient de cisaillement équivalent est fonction de la vitesse d'écoulement de la peinture pour une épaisseur particulière de peinture sur l'outil. La formulation de peinture devrait donc également avoir une viscosité élevée à des gradients de cisaillement faibles ou moyens.
- [0009] De plus, un pouvoir garnissant élevé de la peinture doit être recherché afin que lors de son application sur un support, une quantité importante de peinture soit déposée lors de chaque passage. Un pouvoir garnissant élevé permet alors d'obtenir un film humide plus important lors de chaque passage de l'outil. Une viscosité élevée de la formulation de peinture doit donc être recherchée à des gradients de cisaillement élevés.
- [0010] Une viscosité élevée à des gradients de cisaillement élevés permettra également de réduire ou d'éliminer le risque de formation d'éclaboussures ou de gouttelettes lors de l'application de la peinture.
- [0011] Des composés hydrophobes, notamment des composés modifiés hydrophobiquement tels que les agents épaississants non-ioniques associatifs, sont connus comme agents modificateurs de rhéologie. Toutefois, les composés connus ne permettent pas toujours d'apporter de solution satisfaisante. Il existe donc un besoin de disposer d'agents modificateurs de rhéologie améliorés.
- [0012] Par ailleurs, il est également important de pouvoir disposer de méthodes de préparation de copolymère améliorées. En effet, les méthodes connues, notamment les méthodes de préparation discontinue ou par *batch*, génèrent de nombreux problèmes les rendant difficiles à mettre en œuvre. Il peut s'avérer impossible de mettre en œuvre efficacement certaines méthodes de préparation d'agent épaississant tant les problèmes rencontrés peuvent être difficiles à surmonter, en particulier les problèmes de dérive de viscosité du milieu réactionnel de préparation d'agents épaississants. Par exemple, la préparation de polymères par polymérisation de polyéthylène glycol produit souvent un mélange réactionnel dont la viscosité augmente significativement au cours de la réaction, pouvant conduire à une forte augmentation de la consommation d'énergie d'agitation ou à un échauffement du milieu réactionnel du fait de l'exothermie d'agitation, voire à un blocage en cas de dérive trop importante de la viscosité. La préparation de tels polymères empêche alors l'utilisation de réacteurs agités. La pré-

paration de ces polymères peut également nécessiter une importante dilution du milieu réactionnel au moyen d'un solvant devant ensuite être séparé. Néanmoins, l'utilisation de solvant devrait toujours être limitée ou éliminée.

[0013] Il est également important de pouvoir disposer de méthodes de préparation flexibles, notamment de méthodes permettant de faire varier en cours de synthèse les réactifs introduits (nature, quantité) dans les zones d'alimentation. Améliorer la reproductibilité des méthodes de préparation de copolymère doit également être recherché.

[0014] Il existe donc un besoin de disposer d'une méthode de préparation de copolymère épaississant qui permette d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes des méthodes connues.

[0015] Ainsi, l'invention fournit une méthode de préparation continue d'un copolymère P par extrusion réactive comprenant :

* la réaction de polymérisation en présence d'une base :

a) d'au moins un composé dihalogéné a ;

b) d'au moins un monomère polyhydroxylé b mis en œuvre en une quantité molaire apportant un nombre de groupements hydroxyles (OH) inférieur au nombre d'halogénures apportés par le composé a ; et

* la réaction avec au moins un monoalcool hydrophobe c.

[0016] Pour l'efficacité de la méthode selon l'invention, la présence d'une base est essentielle pour permettre la réaction du monomère polyhydroxylé b avec le composé dihalogéné a. 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 monomère b et du monoalcool c. 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 6, équivalents molaires par rapport à la quantité molaire de groupements OH du monomère b.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] Généralement selon l'invention, la base permet d'obtenir le dérivé alcoolate du composé b ou le dérivé alcoolate du monoalcool c. De manière avantageuse, le traitement, total ou partiel au moyen de la base, du composé b ou du monoalcool c, préalablement à la mise en œuvre de l'extrusion réactive, peut permettre d'introduire

directement ce dérivé alcoolate du composé b ou ce dérivé alcoolate du monoalcool c. Le dérivé alcoolate du composé b ou le dérivé alcoolate du monoalcool c peut éventuellement être stocké séparément puis introduit lors de la mise en œuvre de l'extrusion réactive en présence du composé a.

[0020] La méthode selon l'invention comprend la polymérisation du monomère polyhydroxylé b et du composé dihalogéné a. De manière préférée, la méthode selon l'invention met en œuvre un unique composé dihalogéné a ou bien 2 ou 3 composés dihalogénés a différents. Préférentiellement selon l'invention, le composé dihalogéné a est un composé a1 de formule I :

[Chem I]



(I)

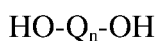
dans laquelle :

- L représente indépendamment un groupement hydrocarboné divalent, de préférence un groupe C₁-C₁₀-alkylène, plus préférentiellement un groupe C₁-C₂-alkylène, bien plus préférentiellement CH₂ ;

- X¹ représente indépendamment Br, Cl ou I, de préférence Br.

[0021] Également de manière préférée, la méthode selon l'invention met en œuvre un unique composé polyhydroxylé b ou bien 2 ou 3 composés polyhydroxylés b différents. De manière plus préférée selon l'invention, le composé polyhydroxylé b est un composé comprenant 2, 3 ou 4 groupements hydroxyles. Plus préférentiellement, le composé polyhydroxylé b est un composé b1 de formule II :

[Chem II]



(II)

dans laquelle :

- Q représente indépendamment un groupement oxyalkylène, de préférence choisi parmi oxyéthylène, oxyéthylène-oxypropylène comprenant au plus 40 % molaire d'oxypropylène, oxyéthylène-oxybutylène comprenant au plus 20 % molaire d'oxybutylène, et leurs combinaisons,

- n représente indépendamment un nombre allant de 20 à 800.

[0022] Afin que le copolymère oxyéthylène-oxypropylène conserve son caractère hydrosoluble, sa teneur en oxypropylène est inférieure à 40 % molaire, avantageusement inférieure à 35 % molaire. Afin que le copolymère oxyéthylène-oxybutylène conserve son caractère hydrosoluble, sa teneur en oxybutylène est inférieure à 20 % molaire, avantageusement inférieure à 15 % molaire.

[0023] Le composé polyhydroxylé b1 de formule II préféré comprend des groupements Q oxyéthylènes. Préférentiellement selon l'invention, le composé polyhydroxylé b a une

masse molaire en masse (Mw) allant de 800 à 40 000 g/mol, de préférence de 2 000 à 20 000 g/mol, plus préférentiellement de 2 000 à 15 000 g/mol. Selon l'invention, la masse molaire du composé b est déterminée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES).

[0024] Également de manière préférée, la méthode selon l'invention met en œuvre un unique monoalcool hydrophobe c ou bien 2 ou 3 monoalcools hydrophobes c différents. Plus préférentiellement, le monoalcool hydrophobe c est un composé c1 de formule III :

[Chem III]

$R-X_n-OH$

(III)

dans laquelle :

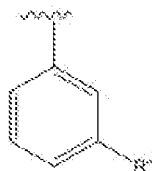
- R représente indépendamment un groupement hydrocarboné hydrophobe, de préférence un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique, ou comprenant de 6 à 40 atomes de carbone,
- n représente 0 ou un nombre allant de 1 à 500,
- X représente indépendamment un groupement alcoxylé, de préférence un groupement alcoxylé choisi parmi un groupement éthoxylé, un groupement propoxylé, un groupement butoxylé et leurs combinaisons.

[0025] Selon l'invention, le groupement hydrocarboné R représente avantageusement un groupement alkyle ou alcényle, linéaire, ramifié ou cyclique, avantageusement linéaire ou ramifié, comprenant de 6 à 40 atomes de carbone, préférentiellement de 6 à 32 atomes de carbone.

[0026] Selon l'invention, le groupement hydrocarboné R peut également comprendre un groupement aromatique comprenant de 6 à 40 atomes de carbone, préférentiellement de 7 à 32 atomes de carbone.

[0027] Selon l'invention, le groupement hydrocarboné R peut comprendre un radical de formule (IV) :

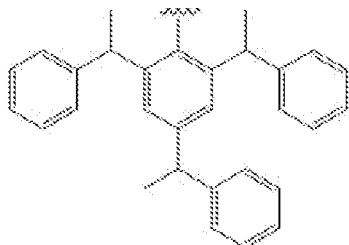
[Chem IV]



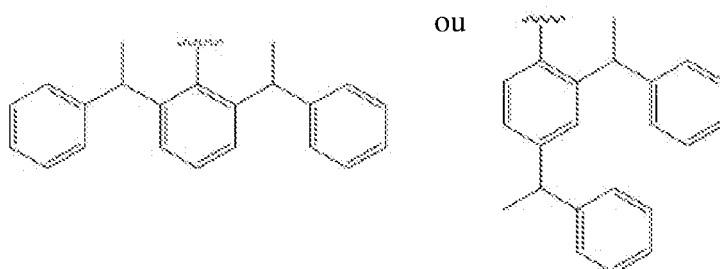
(IV)

dans laquelle R'' représente un groupement hydrocarboné de formule $C_{15}H_{31-x}$ dans laquelle x = 0, 2, 4, 6 ; pouvant ainsi comprendre 0, 1, 2 ou 3 insaturations éthy-léniques (double liaison).

[0028] Un tel radical de formule (IV) est avantageusement dérivé du cardanol, et ainsi d'origine bio-ressourcée et non polluante. Selon l'invention, le groupement hydrocarboné R peut également comprendre un groupe tristyrylphényle (TSP) de formule :



ou un groupe distyrylphényle (DSP) de formule :



[0029] De préférence selon l'invention, n peut représenter 0. Le composé c est alors un monoalcool non-alkoxylé. Également de préférence selon l'invention, n peut représenter un nombre allant de 2 à 100, de préférence un nombre allant de 2 à 50 ou de 5 à 25.

[0030] De préférence selon l'invention, X représente un groupement éthoxylé ou un groupement propoxylé ou bien une combinaison de groupements éthoxylés et de groupements propoxylés.

[0031] De manière préférée selon l'invention, n représente un nombre allant de 2 à 100, de préférence un nombre allant de 2 à 50 ou de 5 à 25 et X représente un groupement éthoxylé. Également de manière préférée selon l'invention, n représente un nombre allant de 2 à 100, de préférence un nombre allant de 2 à 50 ou de 5 à 25 et X représente un groupement propoxylé.

[0032] Selon l'invention, le copolymère P est avantageusement préparé par extrusion réactive, par rapport à la quantité totale molaire des composés a, b et c, au moyen de :

- 10 % molaire à 80 % molaire de composé dihalogéné a ;
- 5 % molaire à 75 % molaire de monomère polyhydroxylé b ;
- 15 % molaire à 85 % molaire de monoalcool hydrophobe c.

[0033] Le copolymère P peut également être préparé par extrusion réactive, par rapport à la quantité molaire totale des composés a, b et c, au moyen de :

- 15 % molaire à 70 % molaire de composé dihalogéné a ;
- 10 % molaire à 65 % molaire de monomère polyhydroxylé b ;
- 20 % molaire à 75 % molaire de monoalcool hydrophobe c.

- [0034] Un exemple particulier de copolymère P peut être préparé par extrusion réactive, par rapport à la quantité molaire totale des composés a, b et c, au moyen de 50 % molaire de composé dihalogéné a, de 20 % molaire de monomère polyhydroxylé b et de 30 % molaire de monoalcool hydrophobe c.
- [0035] De manière particulièrement avantageuse, notamment par rapport à un procédé *batch* qui nécessite la dilution du milieu réactionnel, la méthode selon l'invention peut être mise en œuvre avec ou sans solvant, par exemple dans un solvant choisi parmi l'eau, un solvant organique et leurs combinaisons, de préférence de l'eau. De manière préférée selon l'invention, la méthode de préparation peut être conduite en l'absence de solvant.
- [0036] De manière avantageuse, la méthode de préparation selon l'invention peut comprendre également un traitement acide final du copolymère P conduisant à un pH inférieur à 8, de préférence à un pH supérieur à 6, par exemple au moyen d'un acide, notamment un acide carboxylique tel que l'acide acétique ou l'acide lactique.
- [0037] La méthode de préparation selon l'invention comprend la réaction selon un procédé continu par extrusion réactive. L'extrusion réactive est une méthode généralement connue pour la préparation de polymères thermoplastiques qui ont des hautes températures de transition vitreuse ou de fusion. L'extrusion réactive permet généralement de réaliser toutes les étapes (mélangeage, polymérisation et purification ou dévolatilisation) dans l'extrudeuse. Bien que le composé polyhydroxylé b puisse être sensible à la chaleur, aucune dégradation n'est généralement observée. Différents types d'extrudeuses peuvent permettre le mélange des réactifs : extrudeuse monovis, à deux étages ou co-malaxeur (en anglais : co-kneader), bi-vis, à engrenage planétaire, à anneaux. Les extrudeuses bi-vis sont généralement préférées. Le rapport L/D (longueur/diamètre) de l'extrudeuse est adapté en fonction du temps de polymérisation ou de polycondensation ou encore de polyaddition, dépendant du débit et du temps de séjour. Le rapport L/D peut, par exemple, être supérieur ou égal à 20, plus avantageusement supérieur ou égal à 30. Les paramètres de mise en œuvre peuvent être adaptés, notamment la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse, son design dans les zones de mélange, par exemple en fonction du mélangeage souhaité.
- [0038] L'extrudeuse peut comprendre une ou plusieurs zones d'alimentation. Il est envisageable de pré-mélanger les composants avant introduction dans l'extrudeuse. Il peut également être envisagé de prévoir dans l'extrudeuse une zone de fusion de certains des composés avant ajout des autres composés, en particulier du composé b. L'extrudeuse peut comprendre une ou plusieurs zones de chauffage. Avantageusement, elle comprend plusieurs zones de chauffage. La réaction de polymérisation ou de polycondensation ou encore de polyaddition est avantageusement conduite à une température allant de 50°C à 350°C, plus avantageusement allant de 70°C à 300°C. La

pression peut varier de 50 mbar (5 103 Pa) jusqu'à 50 bars (5 MPa). La réaction de polymérisation ou de polycondensation ou encore de polyaddition est avantageusement conduite sous atmosphère inerte, par exemple par balayage d'azote ou d'argon. La méthode selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs étapes d'évaporation des composants volatils n'ayant pas réagi. La méthode selon l'invention permet d'obtenir le copolymère P avec des taux de conversion élevés, en des durées compatibles avec un usage industriel. En outre, la méthode selon l'invention, comparée à un procédé discontinu en réacteur, permet une homogénéisation plus rapide des composés avec une augmentation de la vitesse de diffusion des composés et ainsi une amélioration du mélangeage.

[0039] Selon l'invention, les réactifs sont généralement pompés vers le réacteur à une température comprise entre 70°C et 120°C. De l'eau chaude ou de la vapeur peuvent être utilisées comme fluide caloporteur pour contrôler la température du réacteur dans la plage de 70°C à 120°C. Le réacteur peut comprendre des zones de chauffage distinctes de sorte que différentes zones peuvent être maintenues à différentes températures en fonction des exigences de préparation du copolymère P préparé. De même, le temps de séjour dans le réacteur peut être contrôlé, par exemple de moins d'une heure à plus de six heures. Une extrudeuse à double vis peut équiper l'extrémité du réacteur.

[0040] La méthode de préparation selon l'invention est particulièrement avantageuse en tant que telle mais également pour permettre d'obtenir un copolymère P particulier. Ainsi, l'invention concerne également un copolymère P obtenu selon la méthode de préparation continue par extrusion réactive définie selon l'invention. De manière préférée, le copolymère P est sous forme solide à 25°C.

[0041] De manière surprenante, la méthode de préparation selon l'invention permet également d'améliorer les propriétés viscosifiantes du copolymère P selon l'invention. Ainsi, une même quantité de copolymère P obtenu par la méthode selon l'invention sera plus épaississante qu'une quantité identique de polymère obtenu par réaction des mêmes composés, dans les mêmes proportions, mais selon un procédé discontinu dans un réacteur.

[0042] Également, la méthode selon l'invention permet également d'obtenir des copolymères P ayant des masses molaires (M_w) plus élevées que celles de polymères pouvant être obtenus dans un procédé discontinu dans un réacteur alors que l'augmentation de la viscosité imposerait une limite maximale de masse molaire. L'extrusion réactive est particulièrement avantageuse pour la préparation du copolymère P malgré la sensibilité du composé b à la chaleur. L'extrusion réactive permet un gain de temps, avec des temps de cycle plus courts comparativement à un procédé discontinu en réacteur. Il est alors possible de mettre en œuvre des températures plus élevées, par exemple lors de l'utilisation de polyalkylène-glycols. Le

risque de dégradation thermique de ces composés est alors réduit, notamment grâce à des temps de séjour réduits.

- [0043] De manière préférée selon l'invention, la masse molaire (M_w) du copolymère P pourra aller jusqu'à 500 000 g/mol, avantageusement elle pourra varier de 10 000 à 500 000 g/mol, de préférence de 60 000 à 500 000 g/mol.
- [0044] La méthode selon l'invention permet d'atteindre des polymères P de masse molaire (M_w) élevée, variant avantageusement de 120 000 à 500 000 g/mol, de préférence de 150 000 à 500 000 g/mol, de préférence de 150 000 à 300 000 g/mol. La méthode selon l'invention permet également de préparer des copolymères P de masse molaire (M_w) plus faible, variant avantageusement de 10 000 à 150 000 g/mol, de préférence de 60 000 à 150 000 g/mol, plus préférentiellement de 60 000 à 120 000 g/mol.
- [0045] Selon l'invention, la masse molaire du copolymère P ou du composé b 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 deux colonnes d'exclusion stérique afin de séparer les différents poids moléculaires des polymères ou composés étudiés. La phase liquide d'élution est une phase organique composée de THF (grade HPLC, non stabilisé).
- [0046] Lors d'une première étape, on solubilise environ 25 mg de copolymère ou de composé dans 5 mL de THF, additionné de 0,1 % molaire d'eau utilisée comme marqueur interne de débit. Puis, on filtre la solution à 0,2 μ m. 50 μ L sont ensuite injectés dans l'appareil de chromatographie (éluant : THF, grade HPLC, non stabilisé).
- [0047] 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.
- [0048] L'appareil de chromatographie est étalonné au moyen d'étalons de polyméthacrylate de méthyle certifiés par le fournisseur « Agilent » (« EasiVial » PMMA).
- [0049] Le copolymère P selon l'invention peut être utilisé directement ou bien il peut être associé à d'autres substances dans une composition.
- [0050] Utilisé directement, le copolymère P selon l'invention peut être à l'état fondu, notamment à une température supérieure à son point de fusion et compatible avec

l'usage envisagé. Il peut également être utilisé directement après refroidissement, en particulier après refroidissement à une température inférieure à son point de fusion. Il peut alors être utilisé sous différentes formes solides, par exemple sous une forme choisie parmi pastille, flocon, broyat, copeau, poudre et leurs combinaisons.

[0051] Également, l'invention fournit une composition de contrôle rhéologique comprenant au moins un copolymère P selon l'invention. La composition selon l'invention peut éventuellement être traitée de manière acide conduisant à un pH inférieur à 8, de préférence à un pH supérieur à 6, par exemple au moyen d'un acide, notamment un acide carboxylique tel que l'acide acétique ou l'acide lactique.

[0052] De manière préférée, dans la composition de contrôle rhéologique selon l'invention, le copolymère P selon l'invention est combiné à au moins un solvant, notamment de l'eau ou un solvant de coalescence, par exemple glycol, butylglycol, butyldiglycol, monopropylenglycol, ethyleneglycol, ethylenediglycol, produits « Dowanol » dont le numéro CAS est 34590-94-8, produits « Texanol » dont le numéro CAS est 25265-77-4 ; ou combiné à au moins un additif choisi parmi un composé amphiphile, notamment un composé tensio-actif, de préférence un composé tensio-actif hydroxylé, par exemple alkyl-polyalkyleneglycol, notamment alkyl-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.

[0053] L'invention fournit également une formulation qui peut être utilisée dans de nombreux domaines techniques. La formulation aqueuse selon l'invention comprend :

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

[0054] Selon le copolymère P particulier ou les additifs qu'elle comprend la formulation selon l'invention peut être mise en œuvre dans de nombreux domaines techniques. Ainsi, la formulation aqueuse selon l'invention peut être une formulation de revêtement. De préférence, la formulation aqueuse selon l'invention est une formulation d'encre, une formulation d'adhésif, une formulation de vernis, une formulation de peinture, par exemple de peinture décorative ou de peinture industrielle.

- [0055] 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.
- [0056] Le copolymère P et la formulation selon l'invention selon l'invention possèdent des propriétés permettant de les utiliser pour modifier ou contrôler la rhéologie du milieu les comprenant. Ainsi, l'invention fournit également une méthode de contrôle de la viscosité d'une composition aqueuse. Cette méthode de contrôle de la viscosité selon l'invention comprend l'addition d'au moins un copolymère P, obtenu selon l'invention, dans une composition aqueuse.
- [0057] De manière préférée, la méthode de contrôle de la viscosité selon l'invention est mise en œuvre pour une composition aqueuse qui est une formulation selon l'invention.
- [0058] 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 contrôle de la viscosité selon l'invention qui sont également avantageuses, particulières ou préférées.
- [0059] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les différents aspects de l'invention.

EXEMPLES

- [0060] Exemple 1 : préparation de copolymères P1 et P2 selon l'invention
- [0061] On utilise une extrudeuse bi-vis co-rotatives dont les paramètres géométriques sont : Diamètre = 26 mm et rapport Longueur / Diamètre = 80, équipée d'un dispositif d'introduction de gaz (par exemple de l'azote ou de l'air appauvri) et d'un système d'évacuation des gaz. Les essais sont réalisés sous atmosphère non-contrôlée et à pression atmosphérique.
- [0062] L'extrudeuse bi-vis possède 16 zones dont la température est contrôlée indépendamment. Elles peuvent être chauffées électriquement et refroidies au moyen d'une circulation d'eau. La zone dénommée 1 est située sous la trémie, la zone 16 correspond à la filière. Les autres zones sont numérotées 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, dans cet ordre entre la zone 1 et la zone 16. Chaque zone a une longueur égale à 5 éléments de vis. Les réactifs peuvent être stockés dans des cuves chauffées, agitées, sous azote, équipées de pompes permettant l'injection directe des réactifs dans l'extrudeuse. Les débits de chaque pompe peuvent être contrôlés indépendamment afin de contrôler les ratios entre les différents réactifs ainsi que le débit global. Il est ainsi possible d'ajuster le temps de séjour dans l'extrudeuse. Le temps de séjour peut être mesuré par ajout d'un traceur coloré.
- [0063] Pour la préparation des copolymères, on utilise les composés a, b et c suivants :
- composé a1 : dibromométhane,
 - composé b1 : polyéthylène glycol de masse moléculaire 8 000 g/mol,
 - composé c1 : monoalcool hydrophobe de formule III dans laquelle R représente un

groupement C₁₈-alkyl linéaire,

- composé c2 : monoalcool hydrophobe de formule III dans laquelle R représente un groupement C₁₆-alkyl linéaire.

[0064] Dans une cuve étanche chauffée à 90°C, sous vide et déshydratée jusqu'à obtenir un taux d'eau inférieur à 800 ppm, on place le composé b1. Cette cuve est ensuite purgée à l'azote. Le composé b1 est injecté dans la zone 1 chauffée à 80°C de l'extrudeuse. De la soude est additionnée dans la zone 1 également. Les zones 2, 3, 4 et 5 de l'extrudeuse sont respectivement portées à 100°C, 100°C, 150°C et 150°C. Le composé a1 est additionné dans la zone 6 de l'extrudeuse. Les zones 6 à 9 sont chauffées à 200°C pour réaliser un copolymère des composés a1 et b1. Puis, le monoalcool c1 est introduit dans la zone 10 dont la température est de 160°C. Les zones 11 à 14 sont maintenues à cette température. La zone 15 est refroidie à 80°C. Le temps de séjour du milieu réactionnel dans l'extrudeuse est d'environ 9 minutes pour un débit de 3 kg/h.

[0065] Le copolymère P1 obtenu en sortie d'extrudeuse se trouve sous forme fondue. Pour obtenir une composition de contrôle rhéologique CR1 selon l'invention, le copolymère P1 est introduit directement en sortie de filière de l'extrudeuse dans une composition aqueuse dont le pH final est ajusté à environ 7 au moyen d'une solution aqueuse d'acide acétique et qui comprend également un composé tensio-actif (ethoxylate alcool – « Emulan » HE 51 de « Basf »). La composition CR1 comprend 30 % en poids de copolymère P1, 20 % en poids de composé tensio-actif et 50 % en poids de solution aqueuse comprenant l'acide acétique.

[0066] De manière analogue, on prépare et on caractérise le copolymère P2 ainsi que la composition de contrôle rhéologique CR2 selon l'invention comprenant le copolymère P2. Les composés et quantités en poids des composés mis en œuvre sont présentés dans le tableau 1.

[0067] [Tab.1]

Composition (copolymère)	Composé				Soude
	a1	b1	c1	c2	
CR1 (P1)	10,6	173,4	11,7		11,3
CR2 (P2)	10,6	174,3		10,5	11,3

[0068] Exemple 2 : préparation et caractérisation de formulations aqueuses de peinture comprenant les copolymères P1 et P2 selon l'invention

[0069] Les compositions CR1 et CR2 de copolymères P1 et P2 selon l'invention sont utilisées comme agent épaississant d'une formulation de peinture mate sans solvant. Les compositions CR1 et CR2 comprenant respectivement les copolymères P1 et P2 épaississants ont un extrait sec de 30 % en poids de matière active. Chaque formulation de peinture est préparée en mélangeant les différents ingrédients. Les ingrédients et

quantités (en g) des formulations de peinture sont détaillés dans le tableau 2.

[0070] [Tab.2]

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
Composition CR1 ou CR2 (30 % en poids de P1 ou P2)	4,70
Eau	116,00
Total	500,00

[0071] Pour chaque formulation de peinture, on détermine les viscosités résultantes à différents gradients de vitesse :

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

[0072] 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 3.

[0073] [Tab.3]

Compositions (copolymères)	Viscosités		
	VB10 (mPa.s)	VB100 (mPa.s)	Viscosité Stormer (KU)
CR1 (P1)	10 700	5 145	123
CR2 (P2)	4 300	2 000	99

[0074] Les copolymères selon l'invention permettent d'épaissir efficacement une peinture mate sans solvant à différents gradients de cisaillement. Ces copolymères peuvent être utilisés efficacement comme additifs pseudoplastiques.

[0075] 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.

Revendications

- [Revendication 1] Méthode de préparation continue d'un copolymère P par extrusion réactive comprenant :
- * la réaction de polymérisation en présence d'une base :
 - a) d'au moins un composé dihalogéné a ;
 - b) d'au moins un monomère polyhydroxylé b mis en œuvre en une quantité molaire apportant un nombre de groupements hydroxyles (OH) inférieur au nombre d'halogénures apportés par le composé a ; et
 - * la réaction avec au moins un monoalcool hydrophobe c.
- [Revendication 2] Méthode de préparation selon la revendication 1 pour laquelle :
- la base est mise en œuvre en un excès molaire par rapport à la quantité molaire de groupements OH du monomère b et du monoalcool c, de préférence mise en œuvre en une quantité molaire de 1,05 à 10, de préférence de 1,1 à 6 équivalents molaires par rapport à la quantité molaire de groupements OH du monomère b ; ou
 - la polymérisation est réalisée à un pH supérieur à 10 ou supérieur à 12 ; ou
 - la base est une base forte minérale ou une base forte organique, de préférence une base choisie parmi hydruure de sodium, hydruure de potassium, NaOH, KOH, méthanolate de sodium, méthanolate de potassium, éthanolate de sodium, éthanolate de potassium, *tert* - butanolate de sodium, *tert*-butanolate de potassium.
- [Revendication 3] Méthode de préparation selon l'une des revendications 1 ou 2 pour laquelle :
- * un unique composé dihalogéné a est mis en œuvre ou pour laquelle 2 ou 3 composés dihalogénés a différents sont mis en œuvre ; ou
 - * le composé dihalogéné a est un composé a1 de formule I :
- [Chem I]
- $$L-X^1_2$$
- (I)
- dans laquelle :
- L représente indépendamment un groupement hydrocarboné divalent, de préférence un groupe C₁-C₁₀-alkylène, plus préférentiellement un groupe C₁-C₂-alkylène, bien plus préférentiellement CH₂ ;
 - X¹ représente indépendamment Br, Cl ou I, de préférence Br.
- [Revendication 4] Méthode de préparation selon l'une des revendications 1 à 3 pour laquelle :

- * un unique composé polyhydroxylé b est mis en œuvre ou pour laquelle 2 ou 3 composés polyhydroxylés b différents sont mis en œuvre ; ou
- * le composé polyhydroxylé b est un composé comprenant 2, 3 ou 4 groupements hydroxyles ; ou
- * le composé polyhydroxylé b est un composé b1 de formule II :

[Chem II]

HO-Q_n-OH

(II)

dans laquelle :

- Q représente indépendamment un groupement oxyalkylène, de préférence choisi parmi oxyéthylène, oxyéthylène-oxypropylène comprenant au plus 40 % molaire d'oxypropylène, oxyéthylène-oxybutylène comprenant au plus 20 % molaire d'oxybutylène, et leurs combinaisons ;
- n représente indépendamment un nombre allant de 20 à 800 ; ou
- * le composé polyhydroxylé b a une masse molaire en masse (Mw) allant de 800 à 40 000 g/mol, de préférence de 2 000 à 20 000 g/mol, plus préférentiellement de 2 000 à 15 000 g/mol.

[Revendication 5]

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

- * un unique monoalcool hydrophobe c est mis en œuvre ou pour laquelle 2 ou 3 monoalcools hydrophobes c différents sont mis en œuvre ; ou
- * le monoalcool hydrophobe c est un composé c1 de formule III :

[Chem III]

R-X_n-OH

(III)

dans laquelle :

- R représente indépendamment un groupement hydrocarboné hydrophobe, de préférence un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique, ou comprenant de 6 à 40 atomes de carbone,
- n représente 0 ou un nombre allant de 1 à 500,
- X représente indépendamment un groupement alkoxylé, de préférence un groupement alkoxylé choisi parmi un groupement éthoxylé, un groupement propoxylé, un groupement butoxylé et leurs combinaisons.

[Revendication 6]

Méthode de préparation selon l'une des revendications 1 à 5 pour laquelle le copolymère P est préparé par extrusion réactive, par rapport à

la quantité totale molaire des composés a, b et c, au moyen de :

- 10 % molaire à 80 % molaire ou de 15 % molaire à 70 % molaire, par exemple 50 % molaire, de composé dihalogéné a ;

- 5 % molaire à 75 % molaire ou de 10 % molaire à 65 % molaire, par exemple 20 % molaire, de monomère polyhydroxylé b ;

- 15 % molaire à 85 % molaire ou de 20 % molaire à 75 % molaire, par exemple 30 % molaire, de monoalcool hydrophobe c.

[Revendication 7] Méthode de préparation selon l'une des revendications 1 à 6 conduite en l'absence de solvant ou bien dans un solvant choisi parmi l'eau, un solvant organique et leurs combinaisons, de préférence de l'eau.

[Revendication 8] Méthode de préparation selon l'une des revendications 1 à 7 comprenant également un traitement acide final du copolymère P conduisant à un pH inférieur à 8, de préférence à un pH supérieur à 6, par exemple au moyen d'un acide, notamment un acide carboxylique tel que l'acide acétique ou l'acide lactique.

[Revendication 9] Copolymère P obtenu selon la méthode de préparation continue par extrusion réactive définie selon l'une des revendications 1 à 8, de préférence sous forme fondue ou sous forme solide à 25°C ou à une température inférieure à son point de fusion, par exemple sous une forme solide choisie parmi pastille, flocon, broyat, copeau, poudre et leurs combinaisons.

[Revendication 10] Composition de contrôle rhéologique comprenant au moins un copolymère P selon la revendication 9, éventuellement traitée de manière acide conduisant à un pH inférieur à 8, de préférence à un pH supérieur à 6, par exemple au moyen d'un acide, notamment un acide carboxylique tel que l'acide acétique ou l'acide lactique.

[Revendication 11] Composition de contrôle rhéologique selon la revendication 10 comprenant au moins un copolymère P selon l'une des revendications 1 à 9 combiné à au moins un solvant, notamment de l'eau ou un solvant de coalescence, par exemple glycol, butylglycol, butyldiglycol, mono-propyleneglycol, ethyleneglycol, ethylenediglycol, produits « Dowanol » dont le numéro CAS est 34590-94-8, produits « Texanol » dont le numéro CAS est 25265-77-4 ; ou combiné à au moins un additif choisi parmi un composé amphiphile, notamment un composé tensio-actif, de préférence un composé tensio-actif hydroxylé, par exemple alkyl-polyalkyleneglycol, notamment alkyl-polyethyleneglycol et alkyl-polypropyleneglycol ; un dérivé de polysaccharide, par exemple cyclodextrine, dérivé de cyclodextrine, polyéthers, alkyl-glucosides ; un

composé hydrotrope, un agent anti-mousse, un agent biocide et leurs combinaisons.

- [Revendication 12] Formulation aqueuse comprenant :
- au moins une composition selon l'une des revendications 10 ou 11 ; éventuellement
 - au moins un pigment organique ou minéral ou des particules organiques, organo-métalliques ou minérales, par exemple carbonate de calcium, talc, kaolin, mica, silicates, silice, oxydes métalliques, notamment dioxyde de titane, oxydes de fer ; et éventuellement
 - au moins un agent choisi parmi un agent espaceur de particules, un agent dispersant, un agent stabilisant stérique, un agent stabilisant électrostatique, un agent opacifiant, un agent colorant, un solvant, un agent de coalescence, un agent anti-mousse, un agent de conservation, un agent biocide, un agent d'étalement, un agent épaississant, un copolymère filmogène et leurs mélanges.
- [Revendication 13] Formulation selon la revendication 12 de revêtement, notamment une formulation d'encre, une formulation de vernis, une formulation d'adhésif, une formulation de peinture, par exemple de peinture décorative ou de peinture industrielle.
- [Revendication 14] Pâte pigmentaire aqueuse concentrée comprenant au moins un copolymère P selon l'une des revendications 1 à 9 et au moins un pigment coloré organique ou minéral.
- [Revendication 15] Méthode de contrôle de la viscosité d'une composition aqueuse comprenant l'addition d'au moins un copolymère P selon l'une des revendications 1 à 9 dans une composition aqueuse.
- [Revendication 16] Méthode selon la revendication 15 pour laquelle la composition aqueuse est une formulation définie selon l'une des revendications 12 ou 13.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 905919
FR 2202991

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	LEBRETON PIERRE ET AL: "A facile synthesis of hydrophobically end-capped poly(oxymethylene-co-polyethylene oxide) by controlled step condensation", DESIGNED MONOMERS AND POLYMERS, vol. 2, no. 3, 1 janvier 1999 (1999-01-01) , pages 209-216, XP055796604, DOI: 10.1163/156855599X00034 Extrait de l'Internet: URL:https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10 .1163/156855599X00034?needAccess=true>	9-16	C08G65/337 C08L71/02 B29B7/48 C09D7/43 C09D11/102 C09D17/00 C09J11/08
A	* page 210, alinéa 2.2 * * tableau 1 *	1-8	
Y	WO 96/31550 A1 (AQUALON CO [US]) 10 octobre 1996 (1996-10-10)	9-16	
A	* exemples 1-5 * * revendications 1-37 * * tableaux 1,2 *	1-8	
A	WO 2020/084200 A1 (COATEX SAS [FR]) 30 avril 2020 (2020-04-30) * le document en entier *	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 novembre 2022		Mensah, Laure	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2202991 FA 905919**

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 **01-11-2022**
 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

WO 2020084200	A1	30-04-2020	CN	112805314 A		14-05-2021
			EP	3870625 A1		01-09-2021
			FR	3087774 A1		01-05-2020
			KR	20210082192 A		02-07-2021
			US	2021269580 A1		02-09-2021
			WO	2020084200 A1		30-04-2020
