

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

⑪ N° de publication :

3 134 100

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

⑫ N° d'enregistrement national :

22 02993

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 G 65/337** (2022.01), C 08 L 71/02, B 29 B 7/48

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 01.04.22.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.10.23 Bulletin 23/40.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COATEX Société par Action Simplifiée
— FR.

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

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

⑦④ **PRÉPARATION CONTINUE DE COMPOSÉ
POLYÉTHÉR.**

⑦⑤ L'invention concerne un copolymère épaississant et sa

méthode de préparation continue par extrusion réactive. La méthode de préparation comprend une réaction de polymérisation d'un composé dihalogéné et d'un monomère polyhydroxylé. Ce copolymère permet de contrôler la viscosité d'une

composition aqueuse polyvalente et utilisable dans de nombreux domaines techniques.

FR 3 134 100 - A1



Description

Titre de l'invention : PRÉPARATION CONTINUE DE COMPOSÉ POLYÉTHÉR

- [0001] L'invention concerne un copolymère épaississant et sa méthode de préparation continue par extrusion réactive. La méthode de préparation comprend une réaction de polymérisation d'un composé dihalogéné et d'un monomère polyhydroxylé. Ce copolymère permet de contrôler la viscosité d'une composition aqueuse polyvalente et utilisable dans de nombreux domaines techniques.
- [0002] De nombreux domaines techniques nécessitent de contrôler la rhéologie des compositions utilisées, en particulier de compositions aqueuses. Disposer d'agents épaississants variés et efficaces est donc très utile. Certains domaines techniques requièrent également de contrôler efficacement la dispersion ou la coagulation de matière en milieu aqueux, en particulier de matière minérale, ou bien d'améliorer les propriétés antistatiques d'une composition aqueuse.
- [0003] Le contrôle des dimensions de particules ou bien la réduction du frottement d'une matière au sein d'une composition aqueuse est également important dans certains domaines techniques. Notamment, de telles propriétés peuvent être recherchées dans l'industrie du papier (qualité de dispersion de pâte pour la fabrication de papier, dispersion de la pulpe, réduction de la résistance au frottement, amélioration du rendement pour le papier journal et le carton), dans l'industrie textile (encollage ou revêtement), dans l'industrie du verre (encollage de fibres, dimensionnement ou criblage), dans le génie civil ou la construction (transport de matière, réduction de la résistance au frottement, modification de la fluidité, moulage par extrusion, amélioration des propriétés de glissement), dans l'industrie de la céramique, dans l'industrie des adhésifs, dans l'industrie des matériaux de revêtement (amélioration de la viscosité, notamment pour des peintures en émulsion), dans l'industrie des métaux et de l'exploitation minière (réduction de la viscosité, collecte de phosphate minéral en suspension dans l'air, coagulation), dans l'industrie des polymères, dans l'industrie des produits de beauté (formulation ou libération de composé cosmétique ou d'hydratation), dans l'industrie de la détergence (formulation ou libération de composés tensio-actifs, d'assouplissant, de parfum), dans l'industrie pharmaceutique ou phytopharmaceutique (protection ou délivrance de composé actif, administration ou libération contrôlée), dans la construction navale (réduction de la trainée).
- [0004] Des polymères particuliers peuvent donc être utilisés pour apporter de telles propriétés à des compositions aqueuses. Ces polymères devraient posséder une forte solubilité dans l'eau ou dans les solvants polaires. Ils devraient également posséder une

capacité d'hydratation ou de gonflement rapide ou bien faciliter la formation d'hydrogel.

- [0005] Ces polymères devraient être insensibles à des variations de pH.
- [0006] 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.
- [0007] Ces copolymères épaississants peuvent notamment être utilisés pour contrôler la rhéologie de compositions détergentes, de compositions cosmétiques, de compositions de couchage papetier, de compositions de revêtement.
- [0008] 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.
- [0009] 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 préparation 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.
- [0010] 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.
- [0011] 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.

[0012] 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 polyhalogéné a ;
- b) d'au moins un monomère polyhydroxylé b mis en œuvre en une quantité molaire apportant un nombre de groupements hydroxyles (OH) supérieur au nombre d'halogénures apportés par le composé a.

[0013] 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. 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.

[0014] 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.

[0015] 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.

[0016] Généralement selon l'invention, la base permet d'obtenir le dérivé alcoolate du composé b. De manière avantageuse, le traitement, total ou partiel au moyen de la base, du composé b, préalablement à la mise en œuvre de l'extrusion réactive, peut permettre d'introduire directement ce dérivé alcoolate du composé b. Le dérivé alcoolate du composé b peut éventuellement être stocké séparément puis introduit lors de la mise en œuvre de l'extrusion réactive en présence du composé a.

[0017] La méthode selon l'invention comprend la polymérisation du monomère polyhydroxylé b et du composé polyhalogéné a. De manière préférée, la méthode selon l'invention met en œuvre un unique composé polyhalogéné a ou bien 2 ou 3 composés polyhalogénés a différents. Selon l'invention, le composé polyhalogéné peut être choisi parmi un composé dihalogéné a1, un composé trihalogéné a2, un composé tétrahalogéné a3 et leurs combinaisons. Préférentiellement selon l'invention, le composé polyhalogéné a est un composé dihalogéné a1 de formule I :

[Chem I]

D-X¹₂

(I)

dans laquelle :

- D 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.

[0018] Également préférentiellement selon l'invention, le composé polyhalogéné a est un composé trihalogéné a₂ de formule II :

[Chem II]

T-X²₃

(II)

dans laquelle :

- T représente indépendamment un groupement hydrocarboné trivalent, de préférence un groupe C₁-C₁₀-alkylene, plus préférentiellement un groupe C₁-C₂-alkylene, bien plus préférentiellement CH ;
- X² représente indépendamment Br, Cl ou I, de préférence Br

[0019] De manière préférée selon l'invention, T représente groupement hydrocarboné trivalent qui est saturé. Selon l'invention, le composé le composé polyhalogéné a peut également être un composé tetrahalogéné a₃ choisi parmi 1,1,2,2-tetrabromoéthane, 1,2,4,5-tetrabromobenzene, tetrabromobisphenol A, tetrachloro-m-xylène, tetrachloro-O-benzoquinone.

[0020] 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 III :

[Chem III]

HO-Q_n-OH

(III)

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.

[0021] 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.

[0022] Le composé polyhydroxylé b1 de formule II préféré comprend des groupements Q oxyéthylène. 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).

[0023] Selon l'invention, le copolymère P est avantageusement préparé par extrusion réactive, par rapport à la quantité totale molaire des composés a et b, au moyen de :

- * 5 % molaire à moins de 50 % molaire de composé polyhalogéné a ;
- * 50 % molaire à 95 % molaire de monomère polyhydroxylé b.

[0024] Selon l'invention, le copolymère P peut avantageusement être préparé par extrusion réactive, par rapport à la quantité totale molaire des composés a et b, au moyen de :

- * 15 % molaire à moins de 50 % molaire de composé polyhalogéné a ;
- * 50 % molaire à 85 % molaire de monomère polyhydroxylé b.

[0025] Selon l'invention, le copolymère P peut avantageusement être préparé par extrusion réactive, par rapport à la quantité totale molaire des composés a et b, au moyen de :

- * 30 % molaire à moins de 50 % molaire de composé polyhalogéné a ;
- * 50 % molaire à 70 % molaire de monomère polyhydroxylé b.

[0026] Selon l'invention, le copolymère P peut avantageusement être préparé par extrusion réactive, par rapport à la quantité totale molaire des composés a et b, au moyen de :

- * 40 % molaire à moins de 50 % molaire de composé polyhalogéné a ;
- * 50 % molaire à 60 % molaire de monomère polyhydroxylé b.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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 tem-

pératures 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.

[0030] 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. Elle pourra en outre être conduite en présence d'inhibiteurs de radicaux qui contribueront à stabiliser thermiquement le composé **b** ou le produit de la polymérisation. 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.

[0031] 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.

[0032] 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, 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.

[0033] 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.

[0034] Également, la méthode selon l'invention permet 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.

[0035] La méthode selon l'invention permet d'atteindre des copolymères P de masse molaire (M_w) élevée. De manière préférée selon l'invention, la masse molaire (M_w) du copolymère P est supérieure à 50 000 g/mol, de préférence supérieure à 100 000 g/mol ou supérieure à 200 000 g/mol. Avantageusement selon l'invention, la masse molaire (M_w) du copolymère P est inférieure à 10 000 000 g/mol, de préférence inférieure à 5 000 000 g/mol ou inférieure à 1 000 000 g/mol. De manière préférée selon l'invention, la masse molaire (M_w) du copolymère P va de 50 000 g/mol à 10 000 000 g/mol ou de 100 000 g/mol à 5 000 000 g/mol, de préférence de 200 000 g/mol à 1 000 000 g/mol.

[0036] 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).

- [0037] 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).
- [0038] 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.
- [0039] L'appareil de chromatographie est étalonné au moyen d'étalons de polyméthacrylate de méthyle certifiés par le fournisseur « Agilent » (« EasiVial » PMMA).
- [0040] Le copolymère P selon l'invention peut être utilisé directement ou bien il peut être associé à d'autres substances dans une composition. 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.
- [0041] 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.
- [0042] 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, éthyleneglycol, éthylenediglycol, produits « Dowanol » dont le

numéro CAS est 34590-94-8, produits « Texanol » dont le numéro CAS est 25265-77-4 ; ou combiné à au moins un additif choisi parmi un composé amphiphile, notamment un composé tensio-actif, de préférence un composé tensio-actif hydroxylé, par exemple alkyl-polyalkyleneglycol, notamment alkyl-polyéthylenglycol et alkyl-polypropylenglycol ; 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.

- [0043] L'invention fournit également une formulation aqueuse 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.
- [0044] La formulation aqueuse selon l'invention peut également comprendre au moins une composition selon l'invention, un agent liant et un agent colorant pour jet d'encre. La formulation aqueuse selon l'invention peut également comprendre au moins une composition selon l'invention et un agent cosmétique, notamment un agent de protection solaire ou un agent d'hydratation. La formulation aqueuse selon l'invention peut également comprendre au moins une composition selon l'invention, un agent liant et un pigment, notamment un pigment pour le couchage du papier.
- [0045] 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 selon l'invention peut être une formulation de revêtement. De préférence, la formulation 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. La formulation selon l'invention peut également être une composition d'encrage par jet d'encre, une composition cosmétique ou une sauce de couchage papetière.
- [0046] L'invention fournit également une pâte pigmentaire aqueuse concentrée comprenant au moins un copolymère P et au moins un pigment coloré organique ou minéral.
- [0047] Le copolymère P et la formulation 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.

[0048] 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.

[0049] 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.

[0050] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les différents aspects de l'invention.

EXEMPLES

[0051] Exemple 1 : préparation de copolymères P1 et P2 selon l'invention

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] 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.

[0055] 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 10 sont

chauffées à 200°C pour réaliser un copolymère des composés a1 et b1. 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.

[0056] 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. La composition CR1 comprend 40 % en poids de copolymère P1 et 60 % en poids de solution aqueuse comprenant l'acide acétique.

[0057] 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 molaires des composés mis en œuvre sont présentés dans le tableau 1.

[0058] [Tab.1]

Compositions (copolymères)	Composés		Soude
	a1	b1	
CR1 (P1)	30	38	220
CR2 (P2)	34	38	220

[0059] Exemple 2 : préparation et caractérisation de formulations aqueuses comprenant les copolymères P1 et P2 selon l'invention

[0060] Les compositions CR1 et CR2 de copolymères P1 et P2 selon l'invention sont utilisées comme agent épaississant d'une formulation aqueuse. Les compositions CR1 et CR2 comprenant respectivement les copolymères P1 et P2 épaississants ont un extrait sec de 40 % en poids de matière active. Chaque formulation est préparée en mélangeant les différents ingrédients.

[0061] Pour chaque formulation, on détermine la viscosité résultante à faible gradient : viscosité Brookfield à 10 tour/min notée VB10 (mPa.s). 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 2.

[0062] [Tab.2]

Compositions (copolymères)	Viscosité VB10 (mPa.s)
CR1 (P1)	7 500
CR2 (P2)	34 000

[0063] Les copolymères selon l'invention permettent d'épaissir efficacement ces formulations aqueuses à faible gradient de cisaillement. Ces copolymères peuvent être utilisés efficacement comme additifs modificateurs de rhéologie.

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 polyhalogéné a ;
 - b) d'au moins un monomère polyhydroxylé b mis en œuvre en une quantité molaire apportant un nombre de groupements hydroxyles (OH) supérieur au nombre d'halogénures apportés par le composé a.
- [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, 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 polyhalogéné a est mis en œuvre ou pour laquelle 2 ou 3 composés polyhalogénés a différents sont mis en œuvre ; ou
 - * le composé polyhalogéné a est choisi parmi un composé dihalogéné a1, un composé trihalogéné a2, un composé tetrahalogéné a3 et leurs combinaisons ; ou
 - * le composé polyhalogéné a est un composé dihalogéné a1 de formule I :
- [Chem I]
- $$D-X^1_2$$
- (I)
- dans laquelle :
- D 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 ; ou
- * le composé polyhalogéné a est un composé trihalogéné a₂ de formule II :

[Chem II]



(II)

dans laquelle :

- T représente indépendamment un groupement hydrocarboné trivalent, de préférence un groupe C₁-C₁₀-alkylene, plus préférentiellement un groupe C₁-C₂-alkylene, bien plus préférentiellement CH ;

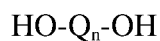
- X² représente indépendamment Br, Cl ou I, de préférence Br ; ou
- * le composé polyhalogéné a est un composé tetrahalogéné a₃ choisi parmi 1,1,2,2-tetrabromoéthane, 1,2,4,5-tetrabromobenzène, tetrabromobisphenol A, tetrachloro-m-xylène, tetrachloro-O-benzoquinone.

[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 III :

[Chem III]



(III)

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 (M_w) 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 le copolymère P est préparé par extrusion réactive, par rapport à la quantité totale molaire des composés a et b, au moyen de :

- * 5 % molaire à moins de 50 % molaire de composé polyhalogéné a ;

- * 50 % molaire à 95 % molaire de monomère polyhydroxylé b.
- [Revendication 6] Méthode de préparation selon l'une des revendications 1 à 5 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 7] Méthode de préparation selon l'une des revendications 1 à 6 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 8] Copolymère P obtenu selon la méthode de préparation continue par extrusion réactive définie selon l'une des revendications 1 à 7, 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 9] Copolymère P selon la revendication 8 dont la masse molaire M_w , mesurée par CES, est :
- * supérieure à 50 000 g/mol, de préférence supérieure à 100 000 g/mol ou supérieure à 200 000 g/mol, ou
 - * inférieure à 10 000 000 g/mol, de préférence inférieure à 5 000 000 g/mol ou inférieure à 1 000 000 g/mol, ou
 - * dans la gamme allant de 50 000 g/mol à 10 000 000 g/mol ou de 100 000 g/mol à 5 000 000 g/mol, de préférence de 200 000 g/mol à 1 000 000 g/mol.
- [Revendication 10] Composition de contrôle rhéologique comprenant au moins un copolymère P selon l'une des revendications 8 ou 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 comprenant au moins un copolymère P selon l'une des revendications 8 ou 9 combiné à au moins un solvant, notamment de l'eau ou un solvant de coalescence.
- [Revendication 12] Méthode de contrôle de la viscosité d'une composition aqueuse comprenant l'addition d'au moins un copolymère P selon l'une des revendications 8 ou 9 dans une composition aqueuse.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 905921
FR 2202993

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 96/31550 A1 (AQUALON CO [US]) 10 octobre 1996 (1996-10-10)	8, 9	C08G65/337 C08L71/02 B29B7/48
A	* exemples 1-5 * * revendications 1-37 * * tableaux 1, 2 * -----	1-7, 10-12	
A	WO 2020/084200 A1 (COATEX SAS [FR]) 30 avril 2020 (2020-04-30) * le document en entier * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 novembre 2022		Mensah, Laure	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2202993 FA 905921**

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 **02-11-2022**
 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
