



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

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C09D 17/00, B01F 17/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/09207 (43) Date de publication internationale: 6 avril 1995 (06.04.95)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01132 (22) Date de dépôt international: 28 septembre 1994 (28.09.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/11691 30 septembre 1993 (30.09.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): LVMH RECHERCHE [FR/FR]; 25, rue des Peupliers, F-92752 Nanterre (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HOSOTTE-FILBERT, Claude [FR/FR]; 30, rue du Berger, F-90000 Belfort (FR). TONDEUR, Carole [FR/FR]; 168, avenue d'Altkirch, F-68100 Mulhouse (FR). RIESS, Henri-Gérard [FR/FR]; 31, rue du Meunier, F-68200 Mulhouse (FR). MEYBECK, Alain [FR/FR]; Les Poissons, 20 ter, rue de Bezons, F-92400 Courbevoie (FR). TRANCHANT, Jean-François [FR/FR]; 365, rue de Courtasaule, Marigny-les-Usages, F-45760 Boigny-sur-Bionne (FR). (74) Mandataires: PORTAL, Gérard etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75007 Paris (FR).		(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: USE OF ACRYLIC BLOCK COPOLYMERS AS WETTING AND/OR DISPERSING AGENTS FOR SOLID PARTICLES AND RESULTING DISPERSIONS		
(54) Titre: UTILISATION DE COPOLYMERES-BLOCS ACRYLIQUES COMME AGENTS MOUILLANTS ET/OU DISPERSANTS DES PARTICULES SOLIDES ET DISPERSIONS EN RESULTANT		
(57) Abstract		
Block copolymers denoted AB from acrylic or methacrylic acid, the corresponding blocks being denoted by A, and from acrylate or alkyl methacrylate with the alkyl chain within C₁-C₁₀, the corresponding blocks being denoted by B. Said copolymer blocks are used as wetting and/or dispersing agents for solid particles in an essentially organic medium consisting of a solvent or a mixture of solvents solubilizing the block B. The invention also concerns solid particle dispersions using the above-defined block copolymers. It also concerns compositions, in particular cosmetic compositions, containing said dispersions.		
(57) Abrégé		
L'invention concerne l'utilisation des copolymères-blocs symbolisés par AB de l'acide acrylique ou méthacrylique, le(s) bloc(s) correspondant(s) étant symbolisé(s) par A et de l'acrylate ou du méthacrylate d'alkyle avec la chaîne d'alkyle comprise entre C₁ et C₁₀, le(s) bloc(s) correspondant(s) étant symbolisé(s) par B, comme agents mouillants et/ou dispersants des particules solides dans un milieu essentiellement organique constitué d'un solvant ou mélange de solvants solubilisant le bloc B. Elle concerne également des dispersions de particules solides utilisant les copolymères-blocs définis ci-dessus. Elle concerne également les compositions en particulier des compositions cosmétiques contenant ces dispersions.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

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

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

Utilisation de copolymères-blocs acryliques comme agents mouillants et/ou dispersants des particules solides et dispersions en résultant

La présente invention concerne une nouvelle utilisation de copolymères-blocs acryliques comme agents mouillants et/ou dispersants des particules solides ainsi que des dispersions de particules solides contenant ces copolymères-blocs.

L'utilisation de tensioactifs macromoléculaires pour le traitement des surfaces en milieux non aqueux a fait l'objet de nombreuses études, en particulier d'études de laboratoire visant à préciser le mécanisme et la cinétique de la fixation des polymères à la surface de poudres particulières.

A titre d'exemples de telles études, on citera :

- des études utilisant différents copolymères-blocs désignés symboliquement par A-b-B, A et B représentant les deux blocs et b indiquant qu'il s'agit de copolymères-blocs ;
- les travaux de Du Pont de Nemours sur une silice dispersée dans l'isopropanol à l'aide de copolymères-blocs à base de méthacrylate de butyle et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle. (Wu, Yokoyama, Setterquist, Polym. J. (91) Vol. 23 page 409) ;
- les travaux de Molau et Richardson sur l'oxyde de titane dispersé par des copolymères polystyrène-b-polybutadiène (Adv. Chem. Ser. (71), vol. 99, page 379) ;
- diverses études sur des silices en présence de copolymères polystyrène-b-polyvinylpyridine dans le toluène par exemple : J.F. Tassin, R.L. Siemens, Wing T. Tang, G. Hadziioannou, J.D. Swales, B. A. Smith, J. Phys. Chem. 1989, 93, 2106-2111 ;
- les travaux de Leemans, Fayt, Teyssié, Uijterhoeven, Polymer (90), Vol. 31, page 108 sur la dispersion du noir de carbone par des copolymères polystyrène-b-polyméthacrylate de stéaryle ;
- ainsi que des études utilisant des copolymères de type statistique : on citera par exemple l'étude de l'adsorption sur TiO_2 de copolymères amphiphiles statistiques présentant un squelette constitué de méthacrylate de méthyle et d'acrylonitrile et portant des greffons heptamères d'acide hydroxystéarique publiée dans J. of Colloid and Interface Sci., 26, 214-221 (1968).

On connaît des copolymères-blocs entre l'acide acrylique ou méthacrylique (symbolisé par le bloc A) et l'acrylate ou le méthacrylate d'alkyle (symbolisé par le bloc B), la chaîne alkyle étant comprise entre C1 et C10. Ces copolymères peuvent être du type dibloc (A-b-B) ou tribloc (A-b-B-b-A ou B-b-A-b-B). Dans la
5 suite, ils sont symbolisés par AB qu'ils soient di- ou triblocs. Leur synthèse est en particulier décrite par :

- SK Varshney, C. Jacobs, J.-P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jérôme, R. Fayt, P. Teyssié, *Macromolecules*, vol. 24, p. 4997-5000 (1991) pour des copolymères di- et triblocs entre l'acide acrylique et le méthacrylate de méthyle ;
- 10 - T.E. Long, C.D. DePorter, N. Patel, D.W. Dwight, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, *Polym. Prep.*, vol. 28(2), p. 214-216 (1987) pour des copolymères diblocs entre l'acide méthacrylique et le méthacrylate de 2-éthyl hexyle ;
- C.D. DePorter, T.E. Long, L.N. Venkateshwaran, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, *Polym. Prep.*, vol. 29(1), p. 343-345 (1988) pour des copolymères
15 triblocs entre l'acide méthacrylique et le méthacrylate de 2-éthyl hexyle ;
- C.D. DePorter, L.N. Venkateshwaran, G.A. York, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, *Polym. Prep.*, vol. 30(1), p. 201-203 (1989) pour des copolymères di- et triblocs entre l'acide méthacrylique et le méthacrylate de n-hexyle.

Le procédé décrit permet de faire varier la nature et la longueur de chacun
20 des blocs polymères en ajustant la concentration en amorceur et en monomères.

La demanderesse a maintenant découvert que cette famille de copolymères acryliques, symbolisés dans la suite par AB, et en particulier PAA-b-PMMA, pouvait être avantageusement utilisée pour modifier l'énergie de surface de particules solides vis-à-vis de liquides organiques, ce qui conduit à leur utilisation
25 comme agents mouillants et/ou dispersants de ces particules dans des milieux organiques pour l'obtention de dispersions stables. Ainsi, l'utilisation de ces copolymères-blocs permet de résoudre avantageusement le problème de la formation d'agrégats de particules lorsque l'on cherche à former des dispersions stables de ces particules dans un solvant.

30 Ainsi, selon une de ses caractéristiques essentielles, l'invention concerne l'utilisation des copolymères-blocs symbolisés par AB de l'acide acrylique ou méthacrylique, le(s) bloc(s) correspondant(s) étant symbolisé(s) par A, et de l'acrylate ou du méthacrylate d'alkyle avec la chaîne alkyle comprise entre C₁ et

C₁₀, le(s) bloc(s) correspondant(s) étant symbolisé(s) par B, comme agents mouillants et/ou dispersants des particules solides dans un milieu essentiellement organique constitué d'un solvant ou mélange de solvants solubilisant le groupe B.

Par milieu essentiellement organique, on entend, dans la présente description, un milieu contenant moins de 5 % d'eau et de préférence moins de 1 % d'eau.

Les études de la demanderesse l'ont conduite pour les différents copolymères de la famille, en fonction de la nature du milieu dans lequel on souhaite disperser la poudre ainsi que de la nature de la poudre :

10 – d'une part, à déterminer le rendement d'adsorption du copolymère, défini comme la quantité de copolymère "fixé" par rapport à la quantité engagée. Par copolymère "fixé", on entend copolymère adsorbé par des liaisons physiques sur la surface de la particule solide,

– et, d'autre part, à déterminer l'efficacité de l'agent mouillant.

15 Les études de la demanderesse l'ont amenée, en particulier, à mettre en évidence l'existence d'un palier dans les courbes, dites isothermes d'adsorption, représentant le taux d'adsorption du copolymère en fonction de la concentration initiale du copolymère à une température donnée.

L'efficacité de l'agent mouillant et/ou dispersant sera caractérisée par la quantité minimale de copolymère à engager pour atteindre le palier de l'isotherme d'adsorption et recouvrir toute la surface de la particule.

20 Les études de la demanderesse l'ont conduite à mettre en évidence la réduction significative de l'énergie de surface des particules solides, de la quantité d'agrégats formés entre les particules et de leur taille en présence de copolymère-bloc AB dans le milieu.

La demanderesse a également mis en évidence que les copolymères acryliques AB constituaient de remarquables agents stabilisants des dispersions de particules solides dans les milieux organiques et permettaient en particulier d'obtenir des dispersions dont le surnageant ne devient pas limpide avant au moins 24 h pour des teneurs en copolymères correspondant au palier de l'isotherme d'adsorption.

Les copolymères-blocs de type AB définis précédemment sont avantageusement des copolymères diblocs symbolisés par A-b-B.

Il peut également s'agir de copolymères triblocs de type A-b-B-b-A ou B-b-A-b-B.

Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, on choisit des copolymères diblocs de l'acide acrylique (symbolisé par AA) et de méthacrylate de méthyle (symbolisé par MMA) représentés par PAA-b-PMMA.

Les particules solides peuvent être de tout type et ont avantageusement des dimensions comprises entre quelques nanomètres et quelques millimètres, de préférence entre 50 nm et 100 μ m.

Il pourra s'agir en particulier, de particules minérales, en particulier de particules constituées d'oxydes métalliques, par exemple d'oxyde de titane, de zinc, de fer, de zirconium, ou de silice, d'alumine, de carbonate de calcium.

Ces pigments peuvent être des pigments fixés ou non sur un support minéral ou organique.

L'invention est tout particulièrement applicable aux pigments minéraux.

A titre d'exemple de pigments, on citera l'oxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc, les colorants azoïques sous forme de laque de calcium ou de baryum.

Les supports minéraux peuvent être constitués d'alumine, de silice, ou encore de TiO_2 .

Les copolymères-blocs acryliques AB utilisés selon l'invention comme agents dispersants et/ou mouillants des particules solides en milieu organique, en particulier les copolymères PAA-b-PMMA ont avantageusement une masse molaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 2 000 et 500 000, de préférence entre 2 000 et 100 000.

Le bloc A, en particulier PAA, de ces copolymères représente de 5 à 95 % en poids du copolymère pour obtenir un effet mouillant.

Pour obtenir en outre un effet dispersant conduisant à une dispersion stable, le bloc A représente de préférence moins de 50 % en poids du copolymère.

Le solvant organique utilisé pour réaliser le traitement des particules peut être :

- tout solvant des deux séquences A et B,
- tout solvant de la séquence B, non solvant de la séquence A,
- tout mélange de solvants qui solubilise les deux séquences,

- tout mélange de solvants qui solubilise la séquence B, mais ne solubilise pas la séquence A.

A titre d'exemple de solvants utilisables dans le cas des copolymères PAA-b-PMMA :

5 - le dioxane, la diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde comme solvant des deux séquences,

- tout solvant de la séquence PMMA, soit par exemple des esters tels que l'acétate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle ou d'amyle, des cétones tels que l'acétone, la méthyl éthyl cétone, la méthyl butyl cétone ou la cyclohexanone,
10 des solvants chlorés tels que le chloroforme ou le dichlorométhane, des aromatiques, par exemple le toluène ou le xylène, l'acide acétique,

- des mélanges des solvants précédents ou mélanges d'un solvant du PMMA avec un non solvant du PMMA dans des proportions gardant cette séquence soluble, comme par exemple un mélange acétate de butyle/éthanol ou
15 isopropanol contenant au moins 50 % d'acétate de butyle.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne des dispersions stables de particules solides dans un solvant ou un mélange de solvants dans lesquelles l'agent dispersant est un copolymère-bloc acrylique AB tel que défini précédemment, en particulier, un copolymère PAA-b-PMMA et le solvant, un
20 milieu essentiellement organique solvant du bloc B.

Les particules utilisables pour préparer les dispersions selon l'invention sont toutes les particules telles qu'elles ont été précédemment définies, en particulier les particules solides de dimensions comprises entre quelques nanomètres et quelques millimètres, de préférence entre 50 nm et 100 μ m.

25 L'invention s'applique tout particulièrement à la dispersion des particules solides minérales, en particulier des particules d'oxydes métalliques et plus particulièrement des pigments minéraux supportés ou non sur un support organique ou minéral.

Parmi les dispersions de l'invention, on citera tout particulièrement les
30 dispersions de particules d'oxyde de titane.

Les copolymères utilisables pour préparer les dispersions selon l'invention sont tous les copolymères-blocs de type AB définis précédemment en particulier les copolymères PAA-b-PMMA, avantageusement ceux dont la masse molaire

moyenne en nombre est comprise entre 2 000 et 500 000, de préférence entre 2 000 et 100 000.

Le bloc A, en particulier PAA, représente de 5 à 95 % en poids du copolymère-bloc, de préférence moins de 50 % en poids dudit copolymère-bloc.

- 5 Les dispersions selon l'invention contiennent de 0,1 à 30 % en poids de copolymère-bloc par rapport aux particules solides, de préférence de 0,5 % à 15 % (ceci est fonction de la surface spécifique des particules solides).

Les milieux essentiellement organiques utilisés pour préparer les dispersions selon l'invention peuvent être :

- 10 - tout solvant des deux séquences A et B,
- tout solvant de la séquence B, non solvant de la séquence A,
- tout mélange de solvants qui solubilise les deux séquences,
- tout mélange de solvants qui solubilise la séquence B, mais ne solubilise pas la séquence A.

- 15 A titre d'exemple de solvants utilisables dans le cas des copolymères PAA-b-PMMA :

- le dioxane, la diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde comme solvant des deux séquences,
- tout solvant de la séquence PMMA, soit par exemple des esters tels que
20 l'acétate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle ou d'amyle, des cétones tels que l'acétone, la méthyl éthyl cétone, la méthyl butyl cétone ou la cyclohexanone, des solvants chlorés tels que le chloroforme ou le dichlorométhane, des aromatiques, par exemple le toluène ou le xylène, l'acide acétique,
- des mélanges des solvants précédents ou mélanges d'un solvant du
25 PMMA avec un non solvant du PMMA dans des proportions gardant cette séquence soluble, comme par exemple un mélange acétate de butyle/éthanol ou isopropanol contenant au moins 50 % d'acétate de butyle.

- On choisit avantageusement, comme solvant ou mélange des solvants, les esters, par exemple l'acétate de butyle, de propyle ou d'éthyle ou les mélanges
30 esters/alcools constitués majoritairement d'esters.

Un solvant particulièrement utile pour préparer les dispersions de l'invention est l'acétate de butyle. On utilise également avantageusement les mélanges acétate de butyle/éthanol contenant au moins 50 % d'acétate de butyle.

L'invention s'applique tout particulièrement à la dispersion des particules d'oxyde de titane, en particulier des particules de dimensions comprises entre 50 nm et 1 μ m.

5 Dans la pratique, on détermine le rendement d'adsorption de la façon suivante : une masse m_s de solution de concentration initiale C_i en copolymère est mise en contact avec une masse m_c de particules de surface spécifique S . Après adsorption, on détermine, après élimination des particules par centrifugation, la nouvelle concentration (C_e) de la solution. Le rendement (rdt) est donné par la formule

10
$$\text{Rdt} = (C_i - C_e) / C_i \times 100 (\%)$$

Le taux d'adsorption (Γ) est donné, lui, par :

15
$$\Gamma = [(C_i - C_e) \times m_s] / m_c \times S$$

Les essais montrent qu'une faible quantité de copolymères suffit pour disperser correctement une charge. A titre d'exemple, dans le cas d'une masse de 1 g de poudre d'oxyde de titane de 10 m^2/g et lorsque le solvant est l'acétate de butyle, il faut environ 40 mg de copolymère PAA-b-PMMA de masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 9 900 contenant 22 % en masse de PAA pour

20 atteindre le palier de l'isotherme d'adsorption à 20°C.

La dispersibilité est évaluée à partir des mesures de tailles des particules, par exemple à l'aide d'un appareil de type Coulter LS130.

Un avantage particulier des copolymères-blocs utilisés comme dispersants

25 selon l'invention est qu'ils conduisent à des dispersions stables.

La stabilisation des dispersions est appréciée soit par mesure de la vitesse de sédimentation des suspensions en fonction du temps, soit par suivi des variations de l'absorbance du surnageant en fonction de la durée d'une centrifugation.

30 Un autre avantage des dispersions selon l'invention est que, lorsqu'il se produit une décantation au cours du temps, le dépôt formé reste facilement redispersable dans le milieu après agitation, le copolymère recouvrant totalement la surface de la particule, empêchant ainsi son agrégation.

Un autre avantage des dispersions selon l'invention est que, lorsqu'elles sont séchées à température ambiante, la poudre récupérée peut être facilement redispersée par la suite dans le solvant.

5 Selon une autre de ses caractéristiques essentielles, l'invention concerne également toute composition renfermant les dispersions précédemment décrites. Elle concerne tout particulièrement les compositions contenant des dispersions de pigments destinées au domaine de la peinture ou de la cosmétique.

10 Un avantage particulier des dispersions selon l'invention dans laquelle ce sont les séquences B, en particulier les séquences PMMA qui sont stabilisatrices est qu'elles sont compatibles avec la nitrocellulose, ce qui permet leur utilisation en particulier dans la préparation des vernis à ongles.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratif de l'invention.

Exemples

15 Exemple 1 : Dispersion d'une poudre d'oxyde de titane

On utilise comme copolymère un copolymère PAA-b-PMMA de $M_n = 9\,900$ contenant 22 % de PAA.

Le solvant est de l'acétate de butyle.

20 Le copolymère est mis en solution dans l'acétate de butyle. On ajoute ensuite 3 g d'oxyde de titane de surface spécifique égale à 10 g/m^2 à 10 g de solution et on agite pendant 24 h.

La figure 1 donne le taux d'adsorption et le rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale en copolymère, exprimée en pourcentages massiques. Le rendement, Rdt, est donné par la relation :

25

$$\text{Rdt} = (C_i - C_e) / C_i \times 100 (\%)$$

où C_i représente la concentration initiale en copolymère et C_e la concentration de la solution après mise en contact de la solution avec les particules solides
30 et séparation des particules solides par centrifugation.

Le taux d'adsorption est donné par

$$\Gamma = [(C_i - C_e) m_s] / m_c S$$

où m_s est la masse de solution et m_c la masse de TiO_2 de surface spécifique S .

Dans le cas présent :

$$\begin{aligned} m_s &= 10 \text{ g} \\ S &= 10 \text{ m}^2/\text{g} \\ m_c &= 3 \text{ g.} \end{aligned}$$

Le tracé de la courbe de la figure 1 donnant le taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale en copolymère à 20°C (isotherme d'adsorption) montre clairement l'existence d'un palier dont on détermine le début par tracé des tangentes comme indiqué sur la figure 1.

Dans le cas particulier de cet exemple, le début du palier lu sur la courbe correspond à une concentration initiale en copolymère de 1,2 % en masse.

Le calcul montre alors qu'il faut dans ce cas 40 mg pour stabiliser et disperser 1 g de TiO_2 .

Exemple 2 : Mise en évidence de la modification de l'énergie de surface

Pour le TiO_2 traité par des copolymères PAA-b-PMMA, suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, la modification de l'énergie de surface est estimée par le test de Stevens tel qu'il est décrit par P. Stevens, L. Gypen et R. Jennen-Bartholomeussen dans "Wettability of powders" Farmaceutisch Tijdschrift voor België, 51e jaargang, nummer 2, maart-april 1974.

Avant traitement, le TiO_2 présente une énergie de surface d'environ 70 mJ/m^2 donc un caractère hydrophile marqué. Après adsorption du copolymère ($C_i=3\%$) on observe une forte diminution de l'énergie de surface jusqu'à une valeur d'environ 40 mJ/m^2 .

Ces observations sont confirmées par chromatographie inverse en phase gazeuse à dilution infinie.

Exemple 3 : Mise en évidence de la dispersion de particules de TiO_2

La dispersibilité est évaluée à partir de mesures de tailles de particules à l'aide du Coulter LS130.

Les figures 2a, 2b et 2c présentent les diagrammes d'analyses granulométriques obtenus à l'aide de l'appareil Coulter LS130 pour du TiO_2 à différents stades du traitement pour le même exemple que l'isotherme d'adsorption donnée à

l'exemple 1. Le copolymère permet de réduire de façon considérable les agrégats jusqu'à les faire disparaître lorsque le recouvrement du TiO_2 est total (c'est-à-dire pour des concentrations initiales en polymère correspondant au palier de l'isotherme).

5 Pour ce type d'exemple, un très bon dispersant doit réduire la quantité d'agrégats à une valeur inférieure à 1 %.

La figure 2a montre la prédominance des agrégats en l'absence de copolymère dans la solution.

10 La figure 2b, qui correspond à une concentration initiale C_i en copolymère de 1 % dans l'acétate de butyle, soit 3,33 % par rapport au TiO_2 , montre que, même avant le palier, il y a déjà une nette régression de la proportion d'agrégats.

La figure 2c qui concerne des conditions correspondant au palier de l'isotherme, en l'occurrence une concentration initiale C_i de 3 %, montre la complète disparition des agrégats.

15

Exemple 4 : Mise en évidence de la stabilisation d'une dispersion de particules

On étudie la vitesse de sédimentation des trois suspensions étudiées dans l'exemple 3, par mesure de la hauteur de l'interphase en fonction du temps.

20 La figure 3 donne la hauteur de l'interphase (en cm) des suspensions dans des tubes en fonction du temps pour chacune des suspensions correspondant respectivement à :

- une suspension de TiO_2 en l'absence de copolymère-bloc (TiO_2 non traité),
- une suspension avant le palier de l'isotherme ($C_i = 1 \%$),
- une suspension sur le palier de l'isotherme ($C_i = 3 \%$).

25

Exemple 5 : Mise en évidence de la stabilisation

30 Cet exemple met en évidence, lui aussi, la stabilisation de la même suspension de poudre de TiO_2 que dans les exemples précédents par étude de la variation de l'absorbance du surnageant en fonction de la durée d'une centrifugation de 120 rpm/min (Shimadzu SA - CP3).

La figure 4 donne les résultats obtenus d'une part avec TiO_2 dans l'acétate de butyle en l'absence de copolymère-bloc, d'autre part en présence de PAA-b-PMMA avant et sur le palier de l'isotherme, dans les mêmes conditions que dans les exemples précédents ($C_i = 1 \%$ et $C_i = 3 \%$).

Exemple 6 : Mise en évidence de la stabilisation en présence de nitrocellulose

On étudie la hauteur de l'interphase dans des tubes de sédimentation, en fonction du temps pour des suspensions dans une solution de nitrocellulose (type CA4 SNPE) à 20 % en poids dans l'acétate de butyle, ce qui reflète la vitesse de sédimentation des particules solides.

La figure 5 permet de comparer le comportement du TiO_2 non traité avec le TiO_2 traité par un copolymère $M_n=45\,000$ contenant 18 % en masse de PAA (pour le traitement $C_i=3\%$).

Exemple 7 : Mise en évidence du rôle dispersant et stabilisant des copolymères PAA-b-PMMA vis-à-vis du TiO_2 ($S=10\text{ m}^2/\text{g}$)

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats de dispersion et de stabilisation obtenus pour le TiO_2 ($S=10\text{ m}^2/\text{g}$) et une série de copolymères PAA-b-PMMA ($C_i=3\%$).

Les agrégats sont constitués des particules dont la taille est supérieure à $1\text{ }\mu\text{m}$. Dans le cas du TiO_2 brut les agrégats représentent 88,4 % en volume.

L'indice Shimadzu est le temps nécessaire (en seconde) pour passer d'une absorbance de 100 % à une absorbance de 50 %. Pour référence, cet indice est de 15 pour le TiO_2 non traité.

Mn total PAA-b-PMMA	% poids PAA	Ci=3 % pour le traitement du TiO_2	
		dispersion % d'agrégats (en vol)	stabilisation indice Shimadzu
2 300	34,2	0	/
9 900	22	0	600
16 500	22,5	0	532
17 900	32,3	0	530
18 900	36	18,4	300
29 800	14,5	0	463
31 100	35	0	435
34 800	25,8	31,7	194
52 400	26,7	0	607
57 000	31,8	35,2	200
59 700	49,7	23,2	233

Exemple 8 : Mise en évidence de l'effet dispersant des copolymères dans différents milieux

On étudie successivement la dispersion de deux pigments constitués respectivement d'une poudre d'oxyde de fer jaune de granulométrie moyenne de 0,4 μm et de surface spécifique de 20 m^2/g et d'une poudre d'oxyde de titane de 10 m^2/g de surface spécifique, en réalisant pour chacun des deux pigments la dispersion des 4 mélanges ci-dessous dans un broyeur à billes, de type Red Devil, utilisé en peinture, pendant une heure.

Les mélanges réalisés sont les suivants, les pourcentages sont donnés en poids :

- mélange 1 (comparatif) :
 - . pigment : 20 %
 - . acétate de butyle : 80 %
- mélange 2 :
 - . pigment 20 %
 - . copolymère de l'exemple 1 : 5 %
 - . acétate de butyle : 75 %
- mélange 3 :
 - . pigment : 20 %
 - . copolymère de l'exemple 1 : 5 %
 - . adjuvant de broyage (Néocryl B 1000) : 5 %
 - . acétate de butyle : 70 %
- mélange 4
 - . pigment : 20 %
 - . copolymère de l'exemple 1 : 5 %
 - . nitrocellulose : 5 %
 - . acétate de butyle : 70 %

Les différents mélanges sont observés au microscope optique et montrent, pour les deux pigments étudiés, une meilleure dispersion des mélanges 2 à 4 par rapport au mélange 1.

Exemple 9 : Préparation d'un vernis à ongles

On utilise des bases incolores de composition suivante :

	- nitrocellulose	10 à 15 %
5	- résine garnissante : Arylsulfamide	8 à 12 %
	- plastifiant : dibutylphthalate, camphre	6 à 8 %
	- solvants : acétate d'éthyle, acétate de butyle, toluène	65 à 75 %
	- agent antisédimentant : bentone	0,8 à 1,5 %
	- additifs	1 à 2 %
10		

On prépare des vernis à ongles en procédant de la façon suivante à partir de l'un des mélanges 2 à 4 de l'exemple 8 :

- on dilue le mélange à l'aide d'une base incolore ci-dessus jusqu'à obtention d'une solution colorante contenant environ 5 % en poids de pigment,
- 15 - on mélange ensuite le produit obtenu avec une base incolore ci-dessus dans des proportions en fonction de la teinte désirée pour obtenir environ 1 % en poids de pigment dans le vernis terminé.

REVENDICATIONS

1. Utilisation des copolymères-blocs symbolisés par AB de l'acide acrylique ou méthacrylique, le(s) bloc(s) correspondant(s) étant symbolisé(s) par A et de l'acrylate ou du méthacrylate d'alkyle avec la chaîne d'alkyle comprise entre C₁ et C₁₀, le(s) bloc(s) correspondant(s) étant symbolisé(s) par B, comme agents mouillants et/ou dispersants des particules solides dans un milieu essentiellement organique constitué d'un solvant ou mélange de solvants solubilisant le bloc B.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que lesdits copolymères-blocs sont des copolymères diblocs (A-b-B) ou triblocs (A-b-B-b-A ou B-b-A-b-B).
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que lesdits copolymères-blocs sont des copolymères diblocs de l'acide acrylique (symbolisé par AA) et du méthacrylate de méthyle (symbolisé par MMA) représentés par PAA-b-PMMA.
4. Utilisation selon la revendication 1 à 3, caractérisée en ce que les particules ont des dimensions comprises entre quelques nanomètres et quelques millimètres, de préférence entre 50 nm et 100 μ m.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que lesdites particules sont des particules minérales, en particulier des oxydes métalliques.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que lesdites particules sont des pigments fixés ou non sur un support organique ou minéral.
7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que lesdites particules sont constituées d'oxyde de titane (TiO₂).
8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le copolymère a une masse molaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 2 000 et 500 000, de préférence entre 2 000 et 100 000.
9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le bloc A, en particulier PAA, dudit copolymère représente 5 à 95 % en poids dudit copolymère.

10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que le bloc A, en particulier PAA, dudit copolymère représente de préférence moins de 50 % en poids dudit copolymère, pour obtenir une dispersion stable.

5 11. Dispersion stable de particules solides dans un solvant ou un mélange de solvants, caractérisée en ce que l'agent dispersant est un copolymère du type AB, tel que défini dans la revendication 1, avec en particulier A=PAA et B=PMMA, ledit solvant ou mélange de solvants étant constitué d'un milieu essentiellement organique solvant du bloc B.

10 12. Dispersion selon la revendication 11, caractérisée en ce que lesdites particules ont des dimensions comprises entre quelques nanomètres et quelques millimètres, de préférence entre 50 nm et 100 μ m.

13. Dispersion selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que lesdites particules sont des particules minérales, en particulier des oxydes métalliques.

15 14. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisée en ce que lesdites particules sont des pigments fixés ou non sur un support organique ou minéral.

15. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisée en ce que lesdites particules sont constituées d'oxyde de titane.

20 16. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que le copolymère-bloc a une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 2 000 et 500 000, de préférence entre 2 000 et 100 000.

17. Dispersion selon la revendication 16, caractérisée en ce que le bloc A, en particulier PAA, représente moins de 50 % en poids dudit copolymère.

25 18. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 17, caractérisée en ce que la concentration en copolymères-blocs est comprise entre 0,1 et 30 % en poids de copolymère par rapport aux particules solides.

30 19. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 18, caractérisée en ce que le solvant ou le mélange de solvant qui solubilise la séquence B du copolymère est choisi dans le groupe constitué des esters, par exemple, l'acétate de butyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'éthyle ou les mélanges esters/alcools constitués majoritairement d'ester.

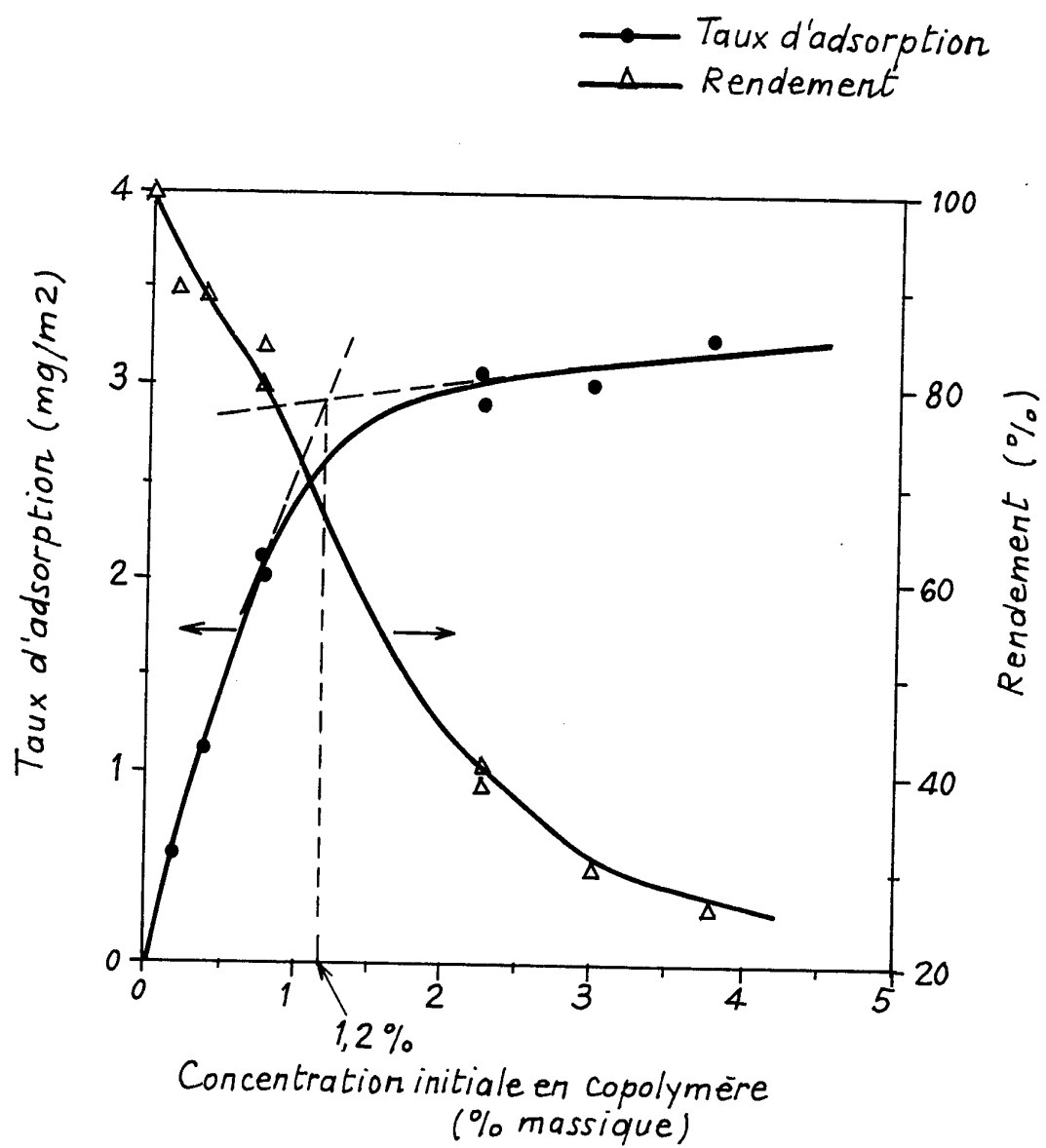
20. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 19, caractérisée en ce que ledit solvant est l'acétate de butyle, ou un mélange acétate de butyle/éthanol contenant au moins 50 % d'acétate de butyle.

5 21. Dispersion selon l'une des revendications 11 à 20, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une dispersion d'oxyde de titane.

22. Composition, notamment composition cosmétique telle que vernis à ongles, contenant une dispersion selon l'une des revendications 11 à 21.

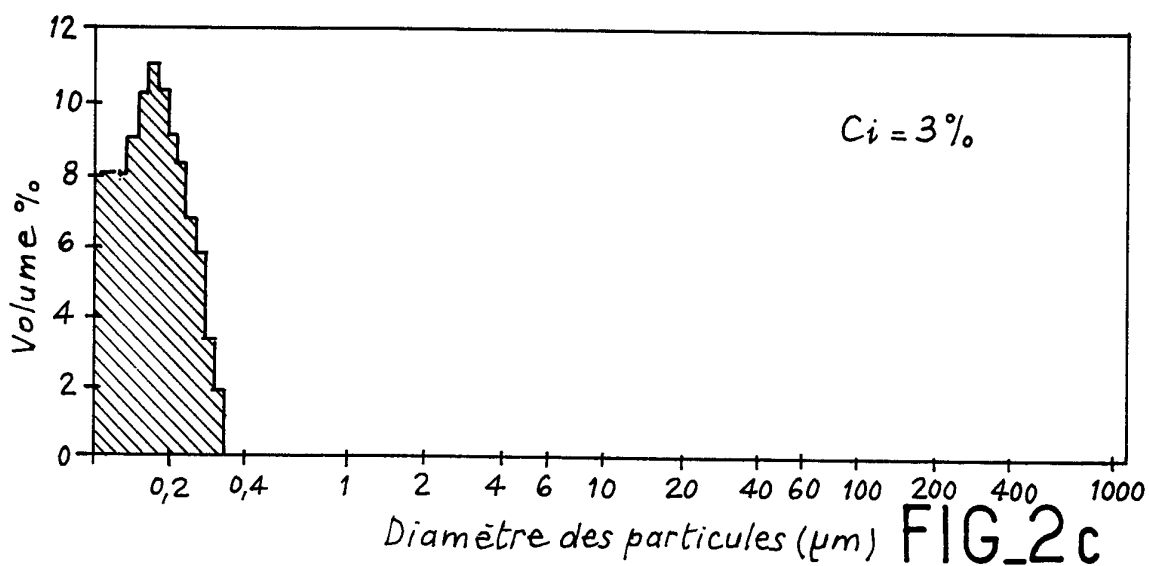
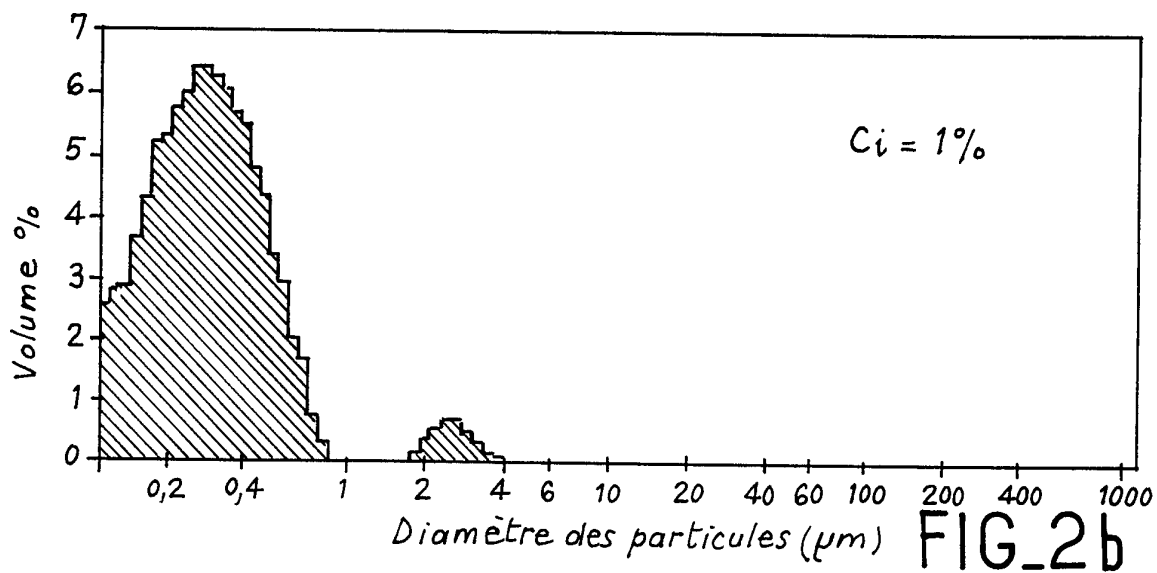
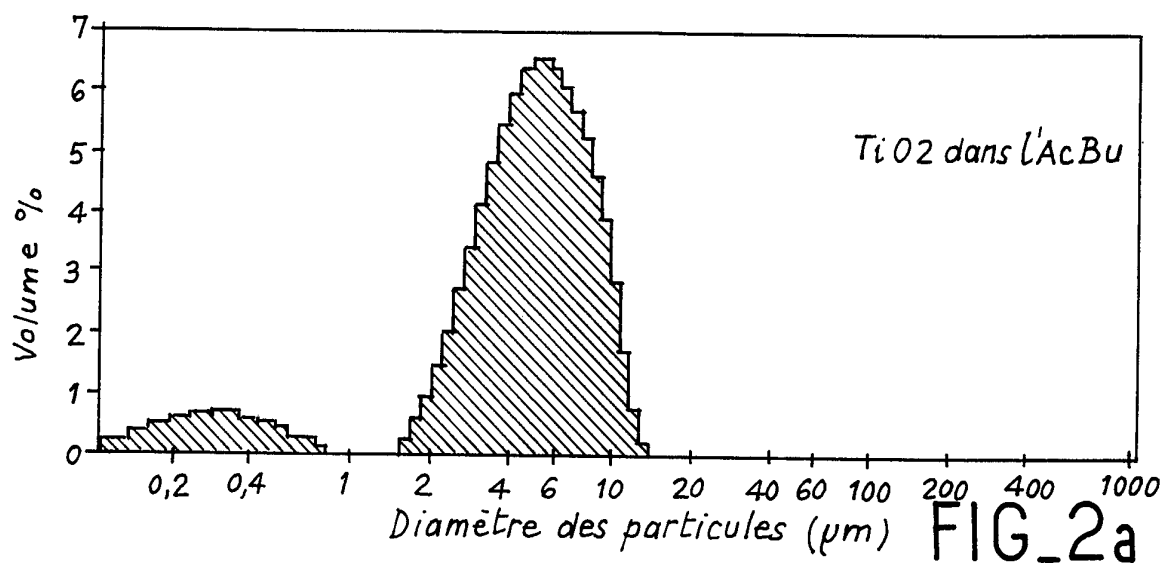
23. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, de la nitrocellulose.

1 / 4

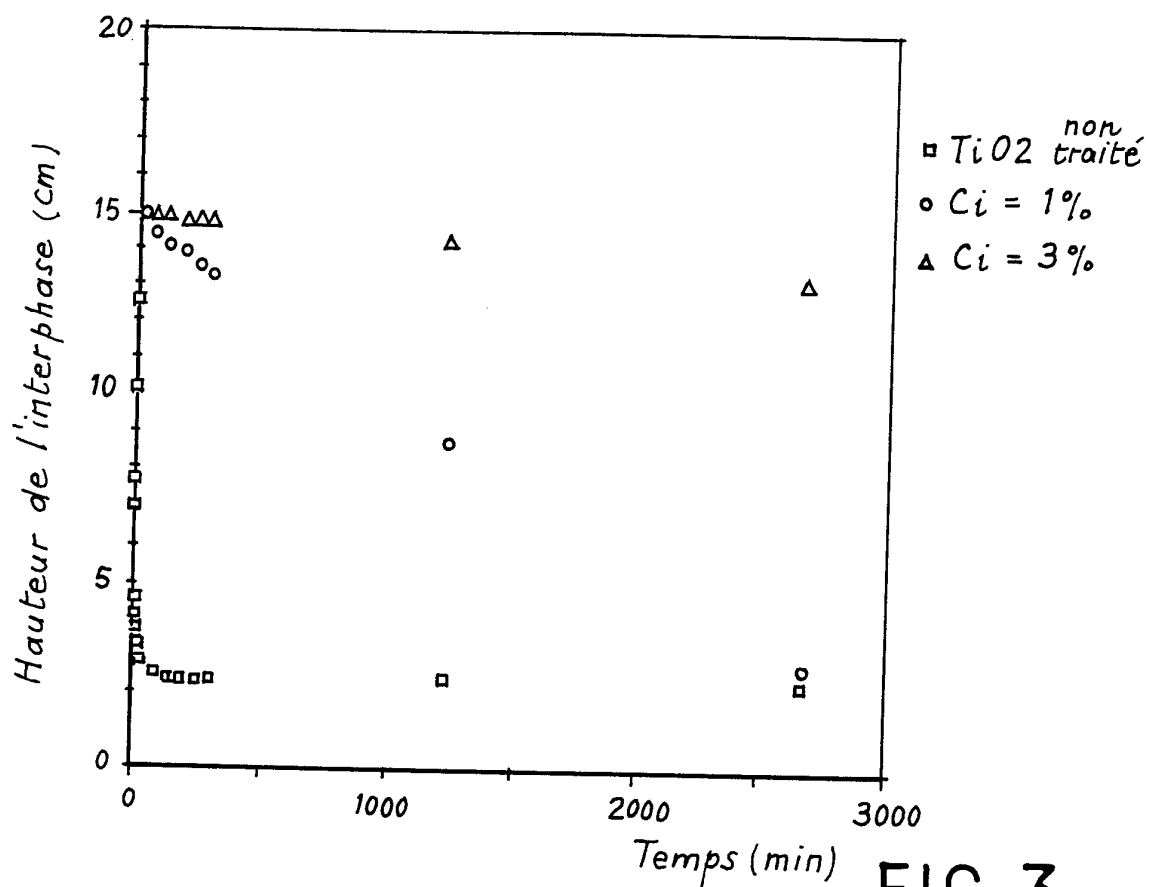


FIG_1

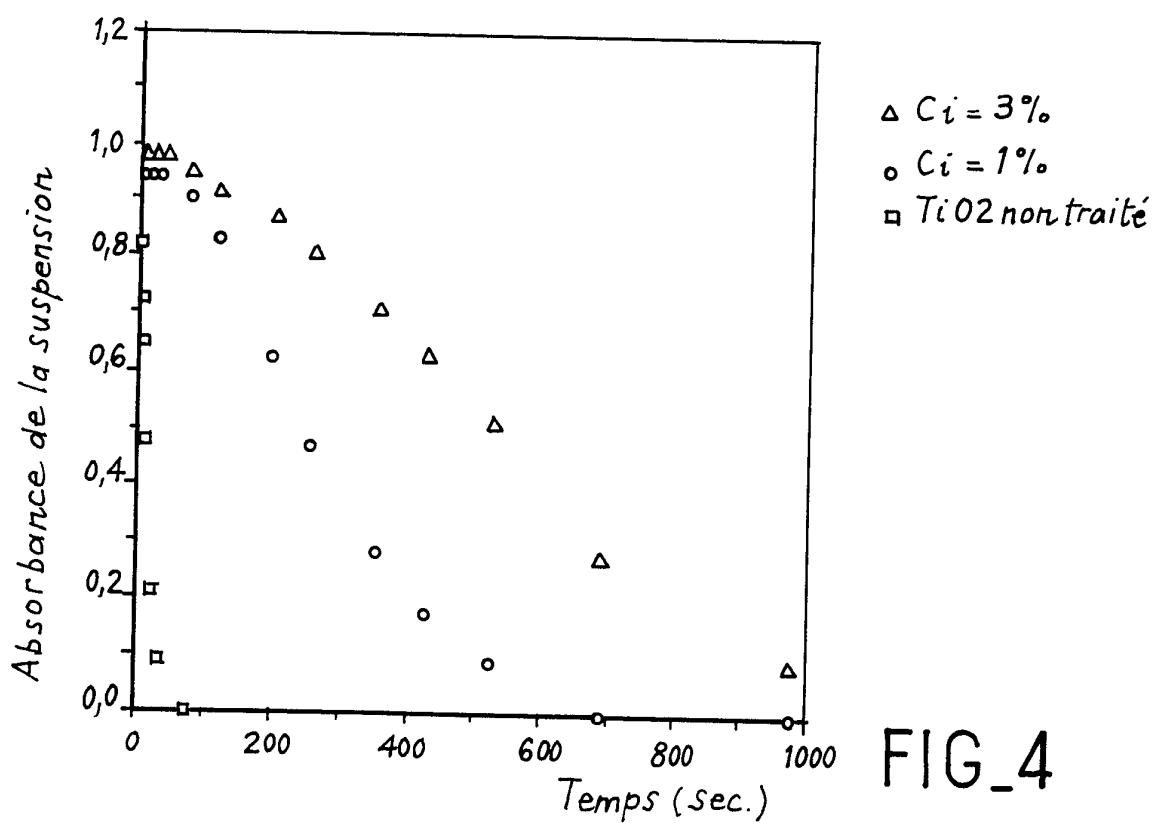
2 / 4



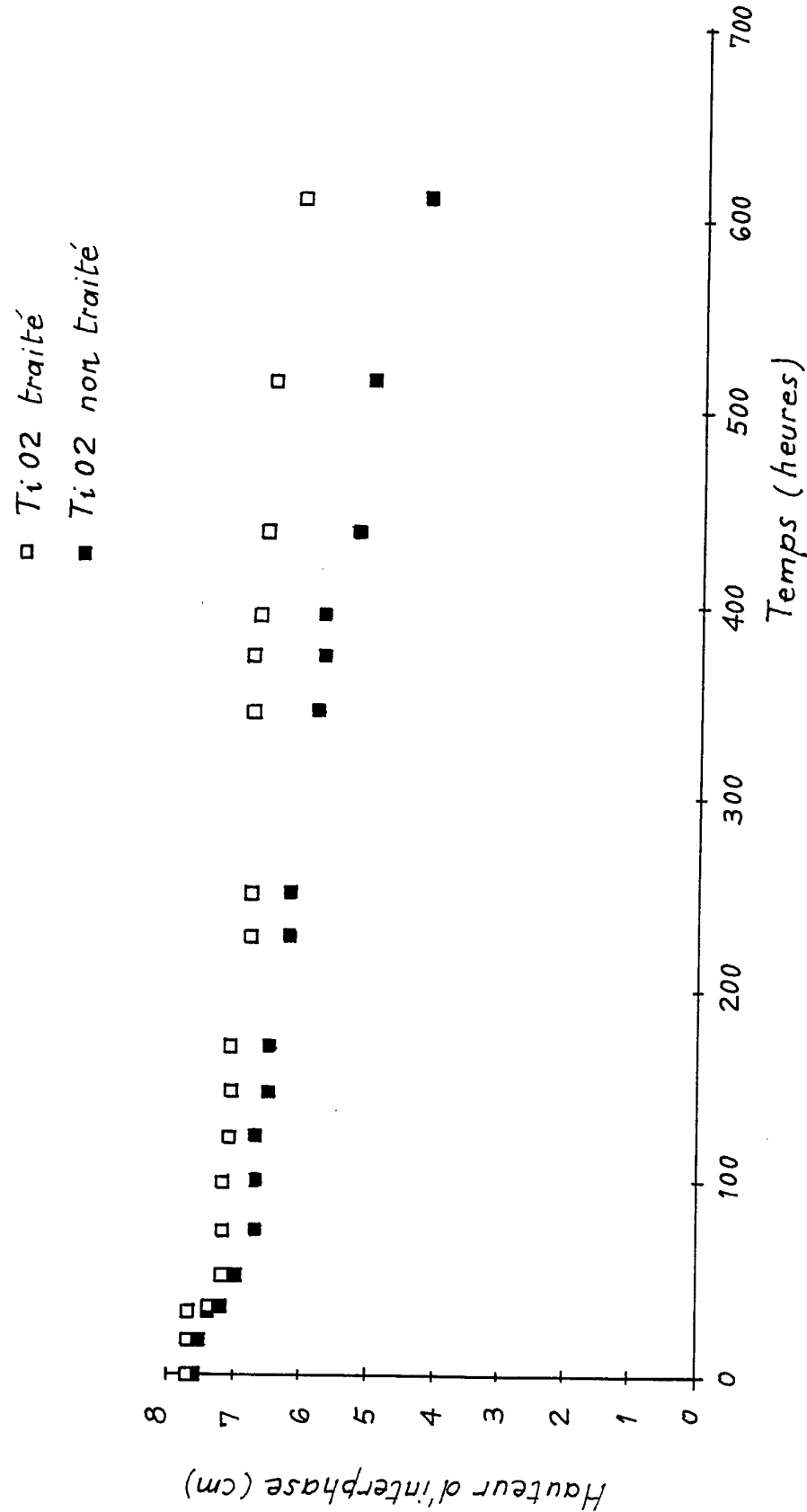
3 / 4



FIG_3



FIG_4



FIG_5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .onal Application No

PCT/FR 94/01132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D17/00 B01F17/00

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)

IPC 6 C09D B01F

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,42 18 734 (DU PONT DE NEMOURS) 17 December 1992 see page 4, line 10 - page 7, line 43; claims 20-25 ---	1-3
A	FR,A,2 185 656 (ICI) 4 January 1974 see the whole document ---	1
A	GB,A,2 005 697 (ROHM AND HAAS) 25 April 1979 see page 2, line 11 - page 3, line 30 ---	1
A	MACROMOLECULES, vol.24, 1991, US pages 4997 - 5000 VARSHNEY ET AL 'ANIONIC POLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS' cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in 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 document 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

22 December 1994

Date of mailing of the international search report

25.01.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 94/01132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4218734	17-12-92	US-A- 5169438 JP-A- 5179184	08-12-92 20-07-93
FR-A-2185656	04-01-74	GB-A- 1429934 AU-A- 5583073 DE-A- 2326579 NL-A- 7307182	31-03-76 21-11-74 20-12-73 27-11-73
GB-A-2005697	25-04-79	US-A- 4243430 AU-B- 551629 AU-A- 3983778 BE-A- 870587 CA-A- 1129147 CH-A- 639125 CH-A- 635114 DE-A, C 2840739 FR-A, B 2404017 JP-B- 1002634 JP-C- 1532706 JP-A- 54054145 NL-A- 7809608 SE-B- 443568 SE-A- 7809905	06-01-81 08-05-86 20-03-80 19-03-79 03-08-82 31-10-83 15-03-83 22-03-79 20-04-79 18-01-89 24-11-89 28-04-79 23-03-79 03-03-86 22-03-79

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 94/01132

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C09D17/00 B01F17/00

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)

CIB 6 C09D B01F

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE,A,42 18 734 (DU PONT DE NEMOURS) 17 Décembre 1992 voir page 4, ligne 10 - page 7, ligne 43; revendications 20-25 ---	1-3
A	FR,A,2 185 656 (ICI) 4 Janvier 1974 voir le document en entier ---	1
A	GB,A,2 005 697 (ROHM AND HAAS) 25 Avril 1979 voir page 2, ligne 11 - page 3, ligne 30 ---	1
A	MACROMOLECULES, vol.24, 1991, US pages 4997 - 5000 VARSHNEY ET AL 'ANIONIC POLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS' cité dans la demande -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ 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

22 Décembre 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25.01.95

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bourgonje, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. : Internationale No

PCT/FR 94/01132

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
DE-A-4218734	17-12-92	US-A-	5169438	08-12-92
		JP-A-	5179184	20-07-93
FR-A-2185656	04-01-74	GB-A-	1429934	31-03-76
		AU-A-	5583073	21-11-74
		DE-A-	2326579	20-12-73
		NL-A-	7307182	27-11-73
GB-A-2005697	25-04-79	US-A-	4243430	06-01-81
		AU-B-	551629	08-05-86
		AU-A-	3983778	20-03-80
		BE-A-	870587	19-03-79
		CA-A-	1129147	03-08-82
		CH-A-	639125	31-10-83
		CH-A-	635114	15-03-83
		DE-A,C	2840739	22-03-79
		FR-A,B	2404017	20-04-79
		JP-B-	1002634	18-01-89
		JP-C-	1532706	24-11-89
		JP-A-	54054145	28-04-79
		NL-A-	7809608	23-03-79
		SE-B-	443568	03-03-86
		SE-A-	7809905	22-03-79