

**EPAISSISSANTS NON IONIQUES ASSOCIATIFS CONTENANT DES ALKYL
CYCLOHEXYLOLS, FORMULATIONS LES CONTENANT ET LEURS
UTILISATIONS**

5 La présente invention concerne de nouveaux épaississants associatifs appartenant à la
catégorie des HEUR (Uréthane oxyde d'Ethylène modifiés Hydrophobiquement ou
Hydrophobically modified Ethylene oxyde URethane). Mis en œuvre dans des
formulations aqueuses, ils permettent d'augmenter la viscosité à bas, moyen et haut
gradient de cisaillement. Un tel résultat découle notamment de la mise en œuvre de
10 groupements originaux à base d'alkyl cyclohexylols, pour fabriquer le monomère
associatif de ces épaississants.

Les formulations de peintures aqueuses contenant des charges minérales sont constituées
d'une phase aqueuse, d'un ou plusieurs polymères en émulsion dans la phase liquide
15 dénommés liants, de charges et/ou de pigments, d'un agent dispersant et d'adjuvants
aussi divers que des tensio-actifs, des agents de coalescence, des biocides, des anti-
mousses et enfin, d'au moins un agent épaississant.

Ce dernier permet de maîtriser la rhéologie des formulations aqueuses dans lesquelles il
20 est introduit, et notamment des peintures aqueuses, tant au stade de leur fabrication, que
pendant leur transport, leur stockage ou au cours de leur mise en œuvre. La diversité des
contraintes pratiques au niveau de chacune de ces étapes renvoie à une multiplicité de
comportements rhéologiques différents.

25 On peut néanmoins résumer le besoin de l'homme du métier à l'obtention d'un effet
d'épaississement de la formulation aqueuse, tant pour des raisons de stabilité au cours du
temps, que pour une possible application de la peinture sur une surface verticale,
l'absence d'éclaboussures au moment de la mise en œuvre, etc... C'est pourquoi on a
désigné les additifs qui contribuent à cette régulation du comportement rhéologique sous
30 le terme d'épaississants.

Parmi ces produits, on distingue les épaississants dits « associatifs » qui sont des
polymères hydrosolubles disposant de groupements hydrophobes insolubles. 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.

5

Le mécanisme de fonctionnement et les caractéristiques des épaississants associatifs sont aujourd'hui bien connus et décrits par exemple dans les documents « Rheology modifiers for water-borne paints » (Surface Coatings Australia, 1985, pp. 6-10) et « Rheological modifiers for water-based paints: the most flexible tools for your formulations » (Eurocoat 97, UATCM, vol. 1, pp 423-442).

10

Parmi ces épaississants associatifs, on distingue la classe des épaississants associatifs de type HEUR (Uréthane oxyde d'Ethylène modifiés Hydrophobiquement ou Hydrophobically modified Ethylene oxyde URethane selon l'acronyme anglo-saxon approprié). Ils désignent des copolymères résultant de la synthèse entre un composé du type polyalkylène glycol, un polyisocyanate, et un monomère ou condensat dit « associatif » du type alkyle, aryle ou aryalkyle constitué d'un groupe terminal hydrophobe.

15

Ces structures sont bien connues pour développer des viscosités élevées, pour un gradient de cisaillement moyen à faible (J. of Applied Polymer Science, vol. 58, p 209-230, 1995 ; Polymeric Mat. Sci. and Engineering, vol. 59, p 1033, 1988 ; Polymeric Mat. Sci. and Engineering, vol. 61, p 533, 1989 ; Polymeric Paint Colour Journal, vol. 176, n° 4169, p 459, June 1986), ce qui correspond respectivement aux mesures des viscosités Stormer™ (KU) et Brookfield™ (mPa.s).

20

Au-delà d'une simple augmentation de la viscosité pour les raisons déjà évoquées, le formulateur de peinture exprime parfois le besoin d'une rhéologie plus complexe, véritable compromis entre propriétés applicatives et comportement du produit en pot. D'une part, on peut chercher à augmenter la viscosité ICI™ de la formulation de peinture : ceci a pour conséquence d'améliorer les propriétés d'application du produit, par limitation des projections (notamment si le produit est appliqué au rouleau), des coulures (s'il s'agit d'une application sur des murs ou des plafonds), et par une augmentation de la quantité transférée de l'outil d'application sur le support. D'autre

30

part, on va chercher à optimiser la sensation tactile de la peinture lors de son agitation ou de sa manipulation, en augmentant la viscosité à moyen gradient de vitesse, dite viscosité Stormer™. Enfin, on cherche à augmenter de manière concomitante la viscosité Brookfield™ : un tel phénomène permet d'assurer un aspect et une stabilité satisfaisants du produit en pot, ainsi qu'un bon chargement de l'outil d'application.

Pour résoudre ce triple problème technique l'homme du métier dispose aujourd'hui d'une très large bibliothèque de structures, qui se différencient essentiellement par le choix du monomère hydrophobe.

10

Le document EP 1 566 393 décrit un épaississant de type HEUR dont une des caractéristiques essentielles est la présence de n-butyl-1-octanol, alors que ses groupements hydrophobes sont à base d'alcools gras ayant de 8 à 18 atomes de carbone.

Le document DE 10 206 023001 décrit un épaississant non ionique associatif de type HEUR comprenant un alcool linéaire ramifié. Le document EP 1 241 198 décrit des agents épaississants à base de polyuréthane comprenant un monoalcool ayant de 6 à 22 atomes de carbone.

Le document EP 1 013 264 décrit un épaississant polyuréthane pour des formulations cosmétiques, disposant d'un monomère associatif fonctionnalisé par un groupement hydrophobe pouvant être linéaire ou branché, mais préférentiellement linéaire et possédant de 12 à 24 atomes de carbone. Le document WO 94/06840 propose un épaississant associatif de type HEUR, caractérisé par une certaine densité de groupements pendants hydrophobes par lien uréthane, lesdits groupements étant des chaînes alkyles linéaires ayant de 8 à 22 atomes de carbone. Le document EP 1 584 331 propose un groupement terminal hydrophobe ayant de 6 à 34 atomes de carbone pour le monomère associatif. Pour augmenter spécifiquement la viscosité Brookfield™, le document EP 0 639 595 propose des groupements hydrophobes linéaires ayant de 4 à 36 atomes de carbone. Le document WO 02/102868 fait référence lui aussi à des structures linéaires pour le monomère associatif.

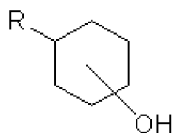
30

Néanmoins, aucune des structures de type HEUR de l'art antérieur, classiquement basées sur des monomères associatifs disposant de groupements alkyles linéaires, ne permet d'augmenter simultanément et suffisamment les viscosités ICI™, Stormer™ et Brookfield™ des formulations de peinture dans lesquelles ils sont utilisés. Poursuivant

ses recherches dans ce sens, la Demanderesse a constaté de manière tout à fait surprenante que l'emploi de certaines structures en lieu et place du monomère hydrophobe, permettaient d'augmenter ces 3 viscosités, pour un nombre d'atomes de carbone identique ou proche des structures alkyles linéaires de l'art antérieur.

5

Cette avancée technologique repose sur la mise en œuvre, comme monomère hydrophobe, d'un composé dont la structure répond à la formule (I)



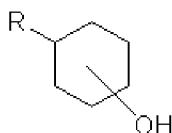
(I)

- 10 où R désigne un groupement alkyle ayant de 10 à 15 atomes de carbone. De tels composés ont été identifiés en tant qu'agents tensio-actifs et sont obtenus par hydrogénation d'un alkyl phénol. On pourra notamment se reporter au document US 6 111 146 qui décrit leur synthèse. Les composés résultants sont désignés sous l'expression d'« alkyls cyclohexylols ». Il est important d'ajouter que la structure finale
- 15 n'est pas celle d'un alkyl phénol, et que le produit résultant ne sera pas catégorisé comme tel.

Ces structures sont donc utilisées pour fabriquer des polyuréthanes hydrosolubles, résultant de la condensation :

20

- a) d'au moins un monomère de formule (I)



(I)

- 25 où R désigne un groupement alkyle ayant de 6 à 10 atomes de carbone, préférentiellement 9 atomes de carbone,

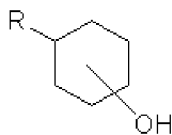
- b) d'au moins un polyalkylène glycol,
c) et d'au moins un polyisocyanate,

30 Ce sont ces nouveaux polyuréthanes qui permettent par exemple d'épaissir une formulation de peinture à bas, moyen et haut gradient de cisaillement, cette augmentation

étant mesurée par rapport aux valeurs obtenues avec des structures alkyles linéaires de l'art antérieur, ayant un nombre d'atomes de carbone très proche.

Aussi, un premier objet de la présente invention consiste en des polyuréthanes
5 hydrosolubles résultant de la condensation :

a) d'au moins un monomère de formule (I)



(I)

10 où R désigne un groupement alkyle ayant de 6 à 10 atomes de carbone, préférentiellement 9 atomes de carbone,

b) d'au moins un polyalkylène glycol,

c) et d'au moins un polyisocyanate,

15 Par « polyuréthane », on entend un polymère d'uréthane, c'est-à-dire d'un composé produit par la réaction d'un isocyanate et d'un alcool.

Selon l'invention, le terme « alkyle » désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié de 6 à 10 atomes de carbone, tel que, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle.

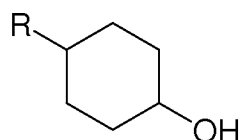
20

Par « polyalkylène glycol », on entend un polymère d'un alkylène glycol dérivé d'un oxyde oléfinique. Le polyalkylène glycol selon la présente invention est par exemple le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polybutylène glycol ou un polyalkylène glycol renfermant une proportion de groupe éthylène-oxy et /ou une proportion de groupe
25 propylène-oxy et/ou une proportion de groupe butylène-oxy. Le polyalkylène glycol selon la présente invention peut par exemple comprendre une proportion dominante de groupe éthylène-oxy en association avec une proportion secondaire de groupe propylène-oxy. Des exemples spécifiques de polymère alkylène glycol comprennent : les polyalkylènes glycols ayant un poids moléculaire moyen de 1 000, 4 000, 6000, 10 000 et
30 20 000 g/mol (dans le cas du polyéthylène glycol appelés PEG-1 000, PEG-4 000, PEG-6 000, PEG 10 000, PEG 20 000) ; les polyéthylène polypropylène glycols ayant un

pourcentage d'oxyde d'éthylène compris entre 20 et 80 % en poids et un pourcentage d'oxyde de propylène compris entre 20 et 80 % en poids.

Par « polyisocyanate », on entend un composé qui comprend au moins 2 groupes
5 fonctionnels isocyanate $-N=C=O$.

Selon un aspect de la présente invention, le monomère de formule (I) présente une formule (II) :



10

(II)

où R désigne un groupement alkyle tel que ci-dessus défini c'est-à-dire ayant de 6 à 10 atomes de carbone.

15 Selon un autre aspect de la présente invention, le monomère a) présente une formule (I) ou (II) selon laquelle R désigne un groupement présentant 9 atomes de carbone.

La Demanderesse précise que la fabrication de ces polyuréthanes, qui appartiennent à la famille des épaississants de type HEUR, est parfaitement connue de l'homme du métier,
20 qui pourra se reporter à l'enseignement des documents cités auparavant dans l'arrière plan technologique de la présente invention.

Selon un aspect de la présente invention, les polyuréthanes résultant de la condensation de :

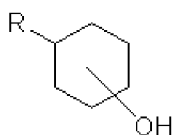
25

- a) de 1 % à 29 % en poids d'au moins un monomère de formule (I) ou (II), de préférence de 3 % à 7 % en poids,
 - b) de 70 % à 98 % en poids d'au moins un polyalkylène glycol, de préférence de 86 % à 94 % en poids, et
 - 30 c) de 1 % à 29 % en poids d'au moins un polyisocyanate, de préférence de 3 % à 7 % en poids,
- la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

Selon un autre aspect de la présente invention, les polyuréthanes résultent de la condensation de deux alcools monofonctionnels, d'un polyalkylène glycol et d'un polyisocyanate. Dans ce cas, l'un de deux alcools monofonctionnels présente une formule (I) ou (II) selon laquelle R désigne un groupement alkyle ayant de 6 à 10 atomes de carbone, de préférence 9 atomes de carbone, et l'autre alcool monofonctionnel est de type alcool aliphatique, linéaire ou ramifié, présentant entre 6 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 10 et 15 atomes de carbone.

Selon un autre aspect encore de la présente invention, les polyuréthanes résultent de la condensation de :

a) de 1 à 29 % en poids d'un monomère de formule (I) :



(I)

15

selon laquelle R désigne un groupement alkyle présentant entre 6 à 10 atomes de carbone, de préférence 9 atomes de carbone,

b) de 70 % à 98 % en poids d'un polyalkylène glycol,

c) de 1 % à 29 % en poids d'un polyisocyanate, et

20 d) de 1 à 29 % en poids d'un alcool aliphatique présentant entre 6 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 10 et 15 atomes de carbone,

la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

25 Selon un aspect de la présente invention, les polyuréthanes résultent de la condensation notamment d'un polyalkylène glycol qui est le polyéthylène glycol. Il peut s'agir par exemple d'un polyéthylène glycol dont la masse moléculaire varie entre 2 000 g/mol et 20 000 g/mol, par exemple entre 8 000 g/mol et 15 000 g/mol. A titre d'exemple, on peut citer le polyéthylène glycol de masse moléculaire 10 000 g/mol et 12 000 g/mol.

30 Selon un autre aspect de la présente invention, les polyuréthanes résultent de la condensation notamment d'un polyisocyanate qui est choisi dans le groupe consistant en le toluène diisocyanate, les dimères toluène diisocyanate, les trimères du toluène

diisocyanate, le 1,4-butane di-isocyanate, le 1,6-hexane diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le 1,3- cyclohexane diisocyanate, le 1,4- cyclohexane diisocyanate, le 4,4'diisocyanatodicyclohexylmethane, le 1-méthyl-2,4-diisocyanatocyclohexane, un mélange du 1-méthyl-2,4-diisocyanatocyclohexane et du 1-méthyl-2,6-
5 diisocyanatocyclohexane, le biuret d'hexaméthylène diisocyanate, les dimères du biuret d'hexaméthylène diisocyanate, les trimères du biuret d'hexaméthylène diisocyanate et un mélange d'au moins deux de ces composés.

Un deuxième objet de la présente invention a trait à un procédé de préparation d'un
10 polyuréthane selon l'invention, ledit procédé consistant à une condensation des différents constituants du polyuréthane.

Un troisième objet de la présente invention consiste en une composition aqueuse comprenant un polyuréthane selon la présente invention.

15 Selon un aspect de l'invention, la dite composition aqueuse comprend entre outre de l'eau et au moins un tensioactif non ionique. Ainsi, selon cet aspect de l'invention, le polyuréthane est formulé dans l'eau en présence d'au moins un agent tensioactif non ionique.

20 Par « tensioactif non ionique » ou « agent tensioactif non ionique », on entend une molécule non ionique constituée d'au moins une partie hydrophile et d'au moins une partie hydrophobe.

25 Selon un mode de réalisation de la présente invention, ladite composition comprend plusieurs agents tensioactifs, par exemple, deux, trois ou quatre.

Selon un autre aspect de la présente invention, la dite composition aqueuse comprend en outre au moins un additif sélectionné dans le groupe consistant en un biocide, un solvant,
30 un agent anti-mousse, un régulateur de pH, un agent de coalescence et leurs mélanges.

Par « biocide », on entend une substance chimique destinée à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique.

Par « agent anti-mousse », on entend une substance ou une formulation destinée à détruire les bulles d'air au sein d'un milieu liquide homogène ou hétérogène (ou à sa surface) ou à prévenir leur formation.

- 5 Par « régulateur de pH » ou « agent régulateur de pH », on entend un composé chimique qui permet d'ajuster le pH à la valeur attendue. Par exemple, l'agent régulateur de pH peut augmenter le pH ; c'est le cas des bases, telle que NaOH. Alternativement, l'agent régulateur de pH peut diminuer le pH ; c'est le cas des acides.
- 10 Par « agent de coalescence », on entend un agent utilisé dans les peintures qui permet d'abaisser la température minimum de formation du film (TMFF ou MFFT pour Minimum Film Formation Temperature) de peinture à une température adaptée aux conditions d'application souhaitée(s) (par exemple une TMFF de 5°C pour une application à l'extérieur). A titre d'exemple d'agent coalescent selon l'invention, on peut
- 15 citer le propylène glycol, le butyl glycol, le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate ou le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate.

Selon un autre aspect encore, la composition aqueuse de la présente invention consiste en :

- 20 1) 5 % à 45 % en poids d'au moins un polyuréthane selon l'invention, de préférence entre 10 et 30% en poids,
- 2) 5 % à 30 % en poids d'au moins un tensioactif, de préférence entre 7 et 20% en poids,
- 3) 25 % à 75 % en poids d'eau, et
- 25 4) 0 à 5 % en poids d'au moins un autre additif choisi dans le groupe consistant en un biocide, un solvant, un agent anti-mousse, un régulateur de pH, un agent de coalescence et leurs mélanges,

la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

- 30 Selon un autre aspect encore, la composition aqueuse de la présente invention consiste en un polyuréthane tel que décrit ci-dessus, un tensioactif, de l'eau, un biocide et un agent anti-mousse.

Selon un autre aspect de l'invention, la composition aqueuse consiste en un mélange de 5 à 45% en poids d'au moins un polyuréthane tel que décrit ci-dessus, de 5 à 30% en poids d'au moins un tensioactif, de 25 à 75% en poids d'eau, de 0,01 à 5% en poids d'au moins un biocide et de 0,01 à 5% en poids d'au moins un agent anti-mousse.

5

Un quatrième objet de la présente invention a trait à un procédé de préparation d'une composition aqueuse selon l'invention, ledit procédé consistant à mélanger des différents constituants de la composition aqueuse.

10 Un cinquième objet de la présente invention consiste en l'utilisation d'un polyuréthane selon l'invention ou une composition aqueuse selon l'invention, pour épaissir une formulation aqueuse, ladite formulation étant sélectionnée dans le groupe consistant en parmi une peinture, une laque, un verni, une sauce de couchage papetière, une formulation cosmétique et une formulation détergente.

15

Un sixième objet de la présente invention a trait à une formulation aqueuse comprenant un polyuréthane selon l'invention ou une composition aqueuse selon l'invention, ladite formulation étant sélectionnée dans le groupe consistant en parmi une peinture, une laque, un verni, une sauce de couchage papetière, une formulation cosmétique et une

20 formulation détergente.

Selon un aspect de cet objet de l'invention, la formulation aqueuse est une peinture et comprend au moins un agent dispersant, au moins une charge minérale, au moins un liant, au moins un biocide, au moins un agent anti-mousse et éventuellement un agent de

25

Un dernier objet de la présente invention a trait à un procédé de préparation d'une formulation aqueuse selon l'invention, ledit procédé consistant à mélanger des différents constituants de la formulation aqueuse.

30

Les exemples qui suivent permettent de mieux comprendre l'invention, sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

Exemple 1

5

Cet exemple décrit un polyuréthane selon l'invention, mettant en œuvre un composé de formule (II) où R désigne le groupement alkyle linéaire ayant 9 atomes de carbone. On a donc ici un monomère hydrophobe de formule (II) ayant 15 atomes de carbone.

10 Parallèlement, cet exemple illustre aussi 4 polyuréthanes selon l'art antérieur, mettant en œuvre des alcools gras linéaires ayant 12, 14, 16 et 18 atomes de carbone.

Enfin, cet exemple décrit un polyuréthane hors invention, mettant en œuvre un composé de formule (II) où R désigne le groupement alkyle linéaire ayant 12 atomes de carbone.

15 On a donc ici un monomère hydrophobe de formule (II) ayant 18 atomes de carbone.

Tous les polyuréthanes sont des produits qui sont le résultat de la condensation de, exprimé en % en poids de chacun des constituants, 90 % de polyéthylène glycol de masse moléculaire en poids égale à 10 000 g/mol, 5 % d'un monomère terminé par un
20 groupement hydrophobe dont on précisera par la suite la nature, et 5 % d'isophorone diisocyanate.

Enfin, tous ces polyuréthanes sont formulés dans l'eau en présence d'un tensioactif non ionique (en l'espèce, un mélange de composés C8 et C10 alkoxylés ramifiés de type
25 commercial) (ratio en poids : 30 % de polyuréthane, 20 % de tensio-actif, 50 % d'eau). On obtient ainsi une composition aqueuse.

Essai n° 1

30 Cet essai illustre un domaine hors invention et correspond à une formulation dans l'eau à 30 % en poids sec d'un polyuréthane de masse moléculaire en poids égale à environ 11000 g/mole, où le monomère hydrophobe possède la formule (II), où R désigne le groupement alkyle linéaire ayant 12 atomes de carbone.

Essai n° 2

Cet essai illustre l'invention et correspond à une formulation dans l'eau à 30 % en poids sec d'un polyuréthane de masse moléculaire en poids égale à environ 11000 g/mole, où le monomère hydrophobe possède la formule (II), où R désigne le groupement alkyle
5 linéaire ayant 9 atomes de carbone

Essai n° 3

Cet essai illustre l'art antérieur et correspond à une formulation dans l'eau à 30 % en poids sec d'un polyuréthane de masse moléculaire en poids égale à environ 11000
10 g/mole, où le monomère hydrophobe est un alcool linéaire ayant 12 atomes de carbone, commercialisé sous le nom Nacol™ 12-96 par la société SASOL™.

Essai n° 4

Cet essai illustre l'art antérieur et correspond à une formulation dans l'eau à 30 % en
15 poids sec d'un polyuréthane de masse moléculaire en poids égale à environ 11000 g/mole, où le monomère hydrophobe est un alcool linéaire ayant 14 atomes de carbone, commercialisé sous le nom Nacol™ 14-98 par la société SASOL™.

Essai n° 5

20 Cet essai illustre l'art antérieur et correspond à une formulation dans l'eau à 30 % en poids sec d'un polyuréthane de masse moléculaire en poids égale à environ 11000 g/mole, où le monomère hydrophobe est un alcool linéaire ayant 16 atomes de carbone, commercialisé sous le nom Nacol™ 16-95 par la société SASOL™.

25 Essai n° 6

Cet essai illustre l'art antérieur et correspond à une formulation dans l'eau à 30 % en poids sec d'un polyuréthane de masse moléculaire en poids égale à environ 11000
g/mole, où le monomère hydrophobe est un alcool linéaire ayant 18 atomes de carbone, commercialisé sous le nom Nacol™ 18-98 par la société SASOL™.

30

Essai n° 7

Cet essai illustre l'art antérieur, et met en œuvre l'Acrysol™ RM 8 W commercialisé par la société DOW™.

Exemple 2

Cet exemple illustre l'utilisation des polyuréthanes de l'exemple 1, comme agents
5 épaississants d'une peinture mate.

La composition de ladite peinture est indiquée dans le tableau 1, les masses de chaque constituant étant indiquées en grammes.

La peinture est formulée selon les méthodes bien connues de l'homme du métier.

Dans chaque test, on met en oeuvre 0,2 % en poids sec du polymère selon l'invention,
10 par rapport au poids total de la formulation de peinture, soit environ pour 1 kg de formulation telle que ci-dessous définie, 6,67 g d'une composition aqueuse telle que mentionnée plus haut.

Constituants	Masse (g)
Eau	190
Ecodis™ P50 (Coatex™)	4
Acticide MBS (Thor™)	2
Tego™ 810 (Tego™)	1
NaOH (20 %)	1
Tiona™ 568 (Millenium™)	80
Durcal™ 2 (Omya™)	300
Omyacoat™ 850 OG (Omya™)	220
Acronal™ 290 D (BASF™)	130
Monopropylène glycol	10
Texanol™ (Eastman™)	10
eau	qsp 1000

15

Tableau 1

On détermine alors les viscosités résultantes, à T = 24 heures, à 25°C, à faible gradient de vitesse, viscosité Brookfield™ à 10 tours / minute, notée μ_{Bk10} (mPa.s), à moyen gradient de vitesse, viscosité Stormer, notée μ_s (KU), et à haut gradient de vitesse, viscosité ICI,
20 notée μ_{ICI} (Poise ou P).

Les résultats apparaissent dans le tableau 2.

Essai n°	1	2	3	4	5	6	7
AA/IN	HI	IN	AA	AA	AA	AA	AA
monomère associatif	C18	C15	C12	C14	C16	C18	Acrysol RM8W
μ_{ICI} (P)	0,95	1,2	1,2	0,95	0,95	0,85	1,0
μ_S (KU)	128	102	96	106	125	116	103
μ_{BK10} (mPa.s)	18000	3800	3160	12000	20300	23900	3800

Tableau 2

- 5 Si on analyse les résultats obtenus avec les structures linéaires de l'art antérieur, on constate que l'associativité des polymères disparaît ou diminue très sensiblement, pour plus de 12 atomes de carbone. Parallèlement, la viscosité Brookfield™ croît de manière très importante pour 14 atomes de carbone et plus.

Les polymères de l'art antérieur dont le monomère hydrophobe est en C14, C16 ou C18
10 linéaire ne s'avèrent donc pas assez performants en terme de viscosité ICI™. Quant au polymère en C12, il ne développe pas une viscosité Brookfield™ et Stormer™ suffisantes.

Or, de manière surprenante, le polymère selon l'invention développe une rhéologie tout à fait singulière : il permet d'égaliser la viscosité ICI™ obtenue avec le polymère en C12,
15 tout en dépassant son niveau de viscosité Brookfield™ et Stormer™.

Il permet même d'améliorer les performances obtenues avec le polymère commercial selon l'essai n° 7, qui présente un déficit notable en viscosité ICI™.

Enfin, l'essai n° 1 démontre l'importance de borner le nombre de carbone du monomère hydrophobe selon l'invention ; avec 18 atomes de carbone, le polymère de l'essai n° 1
20 n'est pas assez efficace à haut gradient de cisaillement (viscosité ICI™).

Exemple 3

Cet exemple illustre l'utilisation des polyuréthanes de l'exemple 1, comme agents
25 épaississants d'une autre peinture mate.

La composition de ladite peinture est indiquée dans le tableau 3, les masses de chaque constituant étant indiquées en grammes.

La peinture est formulée selon les méthodes bien connues de l'homme du métier.

Dans chaque test, on met en oeuvre 0,36 % en poids sec du polymère selon l'invention, par rapport au poids total de la formulation de peinture.

Constituants	Masse (g)
Eau	277
Ecodis™ P50 (Coatex™)	4
Acticide MBS (Thor™)	2
Tego™ Airex 901 W (Tego™)	1
NaOH (20 %)	0,9
Tiona™ 568 (Millenium™)	81
Durcal™ 2 (Omya™)	300,1
Omyacoat™ 850 OG (Omya™)	133
Mowilith LDM 1871™ (Celanese™)	150
Tego™ 825 (Tego™)	10
eau	qsp 1000

Tableau 3

5

On détermine alors les viscosités résultantes, à T = 24 heures, à 25°C, à faible gradient de vitesse, viscosité Brookfield™ à 10 tours / minute, notée μ_{Bk10} (mPa.s), à moyen gradient de vitesse, viscosité Stromer, notée μ_S (KU), et à haut gradient de vitesse, viscosité ICI, notée μ_{ICI} (poise ou P).

10

Les résultats apparaissent dans le tableau 4.

Essai n°	1	2	3	4	5	6	7
AA/IN	HI	IN	AA	AA	AA	AA	AA
monomère associatif	C18	C15	C12 linéaire	C14 linéaire	C16 linéaire	C18 linéaire	Acrysol RM8W
μ_{ICI} (P)	0,7	1,1	1,1	0,75	0,65	0,6	0,75
μ_S (KU)	137	104	100	110	135	121	93
μ_{Bk10} (mPa.s)	25000	10200	8800	20000	36000	45000	9700

Tableau 4

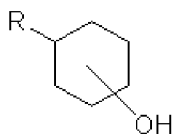
15 On tire de ce tableau les mêmes conclusions que pour l'exemple précédent.

REVENDICATIONS

1 - Polyuréthanes hydrosolubles résultant de la condensation :

a) d'au moins un monomère de formule (I) :

5



(I)

selon laquelle R désigne un groupement alkyle ayant de 6 à 10 atomes de carbone,

b) d'au moins un polyalkylène glycol, et

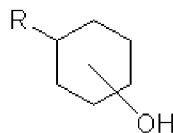
10

c) d'au moins un polyisocyanate.

2 - Polyuréthanes selon la revendication 1, résultant de la condensation de :

a) un monomère de formule (I) :

15



(I)

selon laquelle R désigne un groupement alkyle ayant de 6 à 10 atomes de carbone,

b) un polyalkylène glycol,

c) un polyisocyanate, et

20

d) un alcool aliphatique présentant entre 6 et 20 atomes de carbone.

3 - Polyuréthanes selon la revendication 1, résultant de la condensation de :

a) de 1 % à 29 % en poids d'au moins un monomère de formule (I),

b) de 70 % à 98 % en poids d'au moins un polyalkylène glycol, et

25

c) de 1 % à 29 % en poids d'au moins un polyisocyanate,

la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

4 - Polyuréthanes selon la revendication 1 ou 3, résultant de la condensation de :

a) de 3 % à 7 % en poids d'au moins un monomère de formule (I),

30

b) de 86 % à 94 % en poids d'au moins un polyalkylène glycol, et

- c) de 3 % à 7 % en poids d'au moins un polyisocyanate,
la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

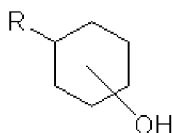
5 - Polyuréthanes selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon lesquels
5 le polyalkylène glycol est un polyéthylène glycol dont la masse moléculaire varie entre
2 000 g/mol et 20 000 g/mol.

6 - Polyuréthanes selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon lesquels
le polyisocyanate est choisi dans le groupe consistant en le toluène diisocyanate, les
10 dimères toluène diisocyanate, les trimères du toluène diisocyanate, le 1,4-butane di-
isocyanate, le 1,6-hexane diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le 1,3- cyclohexane
diisocyanate, le 1,4- cyclohexane diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane,
le 1-méthyl-2,4-diisocyanatocyclohexane, un mélange du 1-méthyl-2,4-
diisocyanatocyclohexane et du 1-méthyl-2,6-diisocyanatocyclohexane, le biuret
15 d'hexaméthylène diisocyanate, les dimères du biuret d'hexaméthylène diisocyanate, les
trimères du biuret d'hexaméthylène diisocyanate et un mélange d'au moins deux de ces
composés.

7 - Polyuréthanes selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon lesquels
20 ledit monomère a) présente une formule (I) selon laquelle R désigne un groupement
présentant 9 atomes de carbone.

8 - Polyuréthanes selon la revendication 1 ou 2, résultant de la condensation de :

- a) de 1 à 29 % en poids d'un monomère de formule (I) :



(I)

25

selon laquelle R désigne un groupement alkyle présentant entre 6 à 10 atomes de
carbone,

- 30 b) de 70 % à 98 % en poids d'un polyalkylène glycol,
c) de 1 % à 29 % en poids d'un polyisocyanate, et

d) de 1 à 29 % en poids d'un alcool aliphatique présentant entre 6 et 20 atomes de carbone,

la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

5 9 - Polyuréthanes selon la revendication 8, résultant de la condensation de :

a) de 1 à 29 % en poids d'un monomère de formule (I), selon laquelle R désigne un groupement alkyle présentant entre 6 et 10 atomes de carbone,

b) de 70 % à 98 % en poids d'un polyalkylène glycol,

c) de 1 % à 29 % en poids d'un polyisocyanate, et

10 d) de 1 à 29 % en poids d'un alcool aliphatique présentant entre 10 et 15 atomes de carbone,

la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

10 - Composition aqueuse comprenant un polyuréthane selon l'une quelconque des
15 revendications 1 à 9.

11 - Composition aqueuse selon la revendication 10, comprenant en outre de l'eau et un agent tensioactif non ionique.

20 12 - Composition aqueuse selon la revendication 10 ou 11, comprenant en outre au moins un additif sélectionné dans le groupe consistant en un biocide, un solvant, un agent anti-mousse, un régulateur de pH, un agent de coalescence et leurs mélanges.

25 13 - Composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, contenant :

1) 5 % à 45 % en poids d'au moins un polyuréthane selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,

2) 5 % à 30 % en poids d'au moins un tensioactif,

3) 25 % à 75 % en poids d'eau, et

30 4) 0 à 5 % en poids d'au moins un autre additif choisi dans le groupe consistant en un biocide, un solvant, un agent anti-mousse, un régulateur de pH, un agent de coalescence et leurs mélanges,

la somme de ces pourcentages massiques étant égale à 100 %.

14 - Formulation aqueuse comprenant un polyuréthane selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou une composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, ladite formulation étant sélectionnée dans le groupe consistant en
5 parmi une peinture, une laque, un verni, une sauce de couchage papetière, une formulation cosmétique et une formulation détergente.

15 - Utilisation d'un polyuréthane selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou une composition aqueuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, pour épaissir une formulation aqueuse, ladite formulation étant sélectionnée dans le groupe
10 consistant en parmi une peinture, une laque, un verni, une sauce de couchage papetière, une formulation cosmétique et une formulation détergente.

16 - Procédé de préparation d'un polyuréthane selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, consistant à une condensation de ses différents constituants.
15