

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
8 avril 2010 (08.04.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2010/037953 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C09D 7/12 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2009/051818

(22) Date de dépôt international :  
25 septembre 2009 (25.09.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
FR 08.56623 30 septembre 2008 (30.09.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne  
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : VAN  
HEMELRYCK, Bruno [FR/FR]; 9, rue des Cerisiers,  
F-69630 Chaponost (FR). HIDALGO, Manuel  
[MX/FR]; 8 Chemin de la Lande, F-69530 Brignais (FR).

(74) Mandataire : SAUVAGEOT, Olivier; Arkema France,  
420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex  
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,

CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

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

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : NEUTRALIZING AGENT FOR PAINTS

(54) Titre : AGENT DE NEUTRALISATION POUR PEINTURES

(57) Abstract : The invention relates to the use, as a formulation-neutralizing agent for paints, of at least one associative neutralizing agent including at least one neutralizing group N and at least one nitrogenous associative group A bonded together by at least, and preferably, one "spacer" group Sp. The invention also relates to pigment concentrates and to paints containing at least one such associative neutralizing agent.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation, comme agent de neutralisation de formulations pour peintures, d'au moins un agent neutralisant associatif comprenant au moins un groupement neutralisant N et au moins un groupement associatif azoté A, reliés entre eux par au moins, et de préférence un groupement « espaceur » Sp. L'invention concerne également les concentrés pigmentaires et les peintures contenant au moins un tel agent neutralisant associatif.



WO 2010/037953 A1

## AGENT DE NEUTRALISATION POUR PEINTURES

5 **[0001]** La présente invention concerne les peintures, qu'elles soient aqueuses ou solvantées.

**[0002]** Dans les peintures aqueuses, telles que les peintures utilisant des latex sur base acrylique, un ajustement de pH est généralement nécessaire afin de stabiliser le latex. Cet ajustement est appelé neutralisation. Par ailleurs, lorsque l'on dilue un  
10 concentré pigmentaire dans une peinture blanche ou base blanche, qu'elle soit aqueuse ou solvantée, il est également nécessaire de neutraliser (c'est-à-dire d'ajuster le pH de) ces concentrés pigmentaires.

**[0003]** Typiquement, le pH d'un latex est idéalement ajusté à une valeur comprise entre 8 et 10, de préférence entre 8,5 et 9,5. Cet ajustement est de préférence effectué  
15 à l'aide d'amines neutralisantes (amines d'ajustement) ajoutées dans une proportion de 0,1 à 0,5% en poids par rapport au poids de la peinture à neutraliser. Dans les concentrés pigmentaires, la quantité de neutralisant est, de préférence, maintenue au-dessous de 3,5% en poids.

**[0004]** Les premiers neutralisants utilisés étaient par exemple l'ammoniaque ou les  
20 hydroxydes alcalins, notamment l'hydroxyde de sodium.

**[0005]** Aujourd'hui, pour des raisons de volatilité du neutralisant ou de reprise d'eau par les films de peinture obtenus, on préfère utiliser d'autres neutralisants, notamment des amines, et en particulier le 2-amino-2-méthyl-1-propanol (CAS N°124-68-5), commercialisé sous la marque AMP® à 90 ou 95% dans l'eau sous les noms AMP® 90  
25 et AMP® 95 respectivement, par la société Angus.

**[0006]** Le 2-amino-2-méthyl-1-propanol présente ainsi une bonne action neutralisante. Toutefois les concentrés pigmentaires, les latex, et plus généralement les peintures neutralisées avec ce produit peuvent présenter des instabilités au stockage, avec dans certains cas l'apparition de synérèse (séparation de phases avec un exsudat liquide en  
30 surface), nécessitant une ré-homogénéisation mécanique avant emploi.

**[0007]** En outre, il a été constaté que les films de peintures, comprenant notamment latex et concentrés pigmentaires neutralisés à l'AMP®, sont sensibles aux atmosphères humides, et les films laissent souvent apparaître des phénomènes de cloquage dans

ces conditions, ce qui rend souvent délicate la seconde application d'une couche de peinture.

**[0008]** Par ailleurs, avec un point d'ébullition d'environ 165°C, cet amino-alcool est aujourd'hui considéré comme un composé organique volatil, au regard des législations  
5 en vigueur, notamment en Europe.

**[0009]** En effet, les réglementations en vigueur aujourd'hui imposent l'utilisation dans les peintures, les latex, et d'une manière générale dans tout type de revêtement filmogène durcissable, de composés dits « non-COV », c'est-à-dire ne comportant pas ou peu de Composés Organiques Volatils.

10 **[0010]** Cependant, les neutralisants non-COV qui sont étudiés aujourd'hui se sont montrés peu adaptés au cahier des charges des peintures. Ainsi, par exemple, la persistance de ces neutralisants dans les films provoque souvent une plastification inacceptable des peintures.

**[0011]** C'est pourquoi il est nécessaire de rechercher des alternatives aux agents  
15 neutralisants utilisés aujourd'hui, permettant de s'affranchir des inconvénients cités ci-dessus, tout en répondant aux exigences des réglementations en vigueur.

**[0012]** Ainsi, un premier objectif de l'invention est de proposer un agent de neutralisation, notamment pour peintures aqueuses ou solvantées ou pour concentrés pigmentaires pour la préparation desdites peintures.

20 **[0013]** Un autre objectif de la présente invention est de proposer un agent de neutralisation non-COV, notamment pour peintures aqueuses ou solvantées ou pour concentrés pigmentaires pour la préparation desdites peintures.

**[0014]** Selon encore un autre objectif, la présente invention propose un agent de neutralisation non-COV, permettant une bonne stabilité au stockage des peintures  
25 aqueuses ou solvantées ou concentrés pigmentaires.

**[0015]** D'autres objectifs apparaîtront dans la description de l'invention qui suit.

**[0016]** Ces objectifs sont atteints en partie ou en totalité, grâce aux travaux de recherches effectués par la Société déposante.

**[0017]** Ainsi, la présente invention a tout d'abord pour objet l'utilisation, comme agent  
30 de neutralisation dans une formulation pour peinture, d'au moins un composé comprenant au moins un groupement neutralisant N et au moins un groupement

associatif azoté A, reliés entre eux par au moins un, et de préférence un, groupement « espaceur » Sp.

**[0018]** Ainsi les agents de neutralisation selon l'invention seront dénommés « agents neutralisants associatifs » ou plus simplement « neutralisants associatifs » dans la suite  
5 du présent exposé.

**[0019]** Le terme « formulation pour peinture » englobe tout type de formulation pour peinture, lasure, vernis, concentré pigmentaire, base blanche de peinture, et de manière générale tout type de formulation susceptible d'entrer dans la fabrication d'un revêtement aqueux ou solvanté, et nécessitant d'être neutralisé, plus précisément dont  
10 le pH nécessite d'être augmenté aux valeurs précédemment indiquées.

**[0020]** Dans les agents neutralisants associatifs de la présente invention, le groupement neutralisant peut être de tout type connu en soi, et de préférence un groupement amine, primaire, secondaire ou tertiaire. Ce groupement a pour fonction de neutraliser les éventuelles fonctions acides rencontrées dans les formulations pour peintures, aqueuses ou solvantées, de préférence aqueuses. Comme indiqué plus haut,  
15 par « neutraliser » on entend l'ajustement du pH à une valeur généralement supérieure à 8, de préférence comprise entre 8 et 10, de préférence entre 8,5 et 9,5.

**[0021]** Selon un aspect de l'invention, le groupement neutralisant est représenté par  $-NH_2$ ,  $-NHR^1$  ou  $-NR^1R^2$ , où  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentent  
20 indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 10, de préférence de 1 à 6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupements hydroxy ( $-OH$ ) et thiol ( $-SH$ ). De manière tout à fait préférée, le groupement neutralisant du neutralisant associatif selon l'invention est le groupement  $-NH_2$ , ou un groupement  $-NHR^1$ , où  $R^1$  est  
25 tel que défini précédemment.

**[0022]** Le groupement « espaceur » permet de relier au moins un groupement neutralisant et/ou au moins un groupement associatif, et ainsi peut être de tout type connu en soi. Le groupement « espaceur » ne doit cependant pas, ou peu, interférer avec les groupements neutralisant et associatif du composé.

**[0023]** Ledit groupement « espaceur » est donc considéré comme un groupement  
30 inerte vis-à-vis du groupement neutralisant et du groupement « espaceur ». Par « espaceur » inerte vis-à-vis du groupement neutralisant, on entend : qui ne présente

pas de fonctions acides susceptibles de réagir avec le groupement neutralisant en le protonant. Par « espaceur » inerte vis-à-vis du groupement associatif, on entend : qui ne comprend pas de fonctions associatives telles que définies selon l'invention.

**[0024]** Le groupement « espaceur » est de préférence une chaîne hydrocarbonée, linéaire, ramifiée, cyclique, peut contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques, et/ou un ou plusieurs hétéroatomes. Ladite chaîne peut éventuellement être substituée, pour autant que les substituants soient inertes vis-à-vis des groupements neutralisant et associatif.

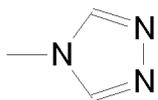
**[0025]** Selon un mode de réalisation préféré, le groupement « espaceur » est une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 6 atomes de carbone.

**[0026]** Par « groupement associatif » présent dans l'agent neutralisant associatif selon l'invention, on entend un groupement azoté susceptible de s'associer à un autre par l'intermédiaire d'interactions physiques non permanentes comme les interactions ioniques, les liaisons hydrogène, les interactions ions-dipôle, dipôle-dipôle.

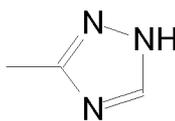
**[0027]** Selon un aspect préféré de la présente invention, le groupement associatif azoté est un groupement susceptible de former une ou plusieurs liaison(s) hydrogène. De manière tout à fait préférée, le groupement associatif comprend au moins un enchaînement  $-C(Z)-N-$ , de préférence encore au moins un enchaînement  $-N-C(Z)-N-$ , et/ou au moins un enchaînement  $-N=CH-N-$ , inclus dans une chaîne ou un cycle, où Z représente l'oxygène, le soufre ou un groupement  $=NH$ . On préfère les enchaînements  $-N-C(Z)-N-$ , où Z représente l'oxygène.

**[0028]** Parmi les groupements associatifs comprenant au moins un enchaînement  $-C(Z)-N-$ , on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, les groupements éventuellement substitués suivants : urée, bis-urée, amide, amido-pyridine, uréido-pyrimidinone, urazole, triazolidine-dione, uracile, et imidazolidone.

**[0029]** D'autres groupements associatifs pouvant être compris dans le neutralisant associatif utilisé dans la présente invention sont ceux comportant des imines cycliques ( $-C=N-$ ), tels que les triazolines, et plus généralement comportant les motifs (A1) et (A2) suivants :



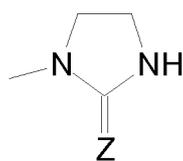
(A1)



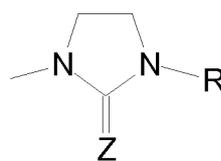
(A2)

**[0030]** Dans un autre mode de réalisation préféré, le groupement associatif comprend au moins un hétérocycle azoté, généralement à 5 ou 6 chaînons, comprenant 1, 2, 3 ou 4 atomes d'azote dans le cycle, de préférence deux atomes d'azote dans le cycle. Des  
 5 exemples de groupements associatifs selon ce mode préféré de l'invention sont les groupes imidazolidinyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle, uréido-pyrimidyle. Le groupe imidazolidinyle est préféré.

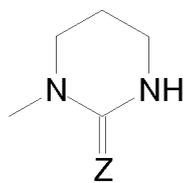
**[0031]** Selon encore un autre mode de réalisation préféré, le groupement associatif utilisable dans le cadre de la présente invention comprend au moins un motif (A3) à  
 10 (A7) suivant :



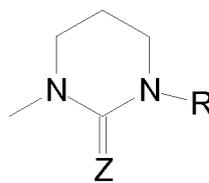
(A3)



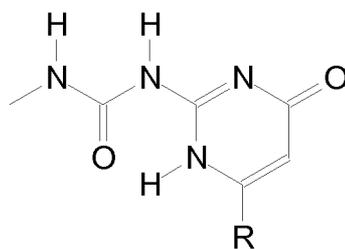
(A4)



(A5)



(A6)



(A7)

où R représente un substituant, par exemple un radical alkyle linéaire ou ramifié  
 15 comportant de 1 à 10 atomes de carbone et Z est tel que défini précédemment représente un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement =NH, de préférence un atome d'oxygène.

**[0032]** Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le neutralisant associatif présente une, de préférence deux, et de préférence encore toutes les caractéristiques  
 20 suivantes :

- pKa (constante de dissociation de l'amine protonée mesurée à 25°C) égal ou supérieur à 8,5, de préférence égal ou supérieur à 9, ne dépassant pas 12, de préférence ne dépassant pas 11 ;
- soluble en proportions allant de 10 g à 1000 g d'amine, de préférence de 10 g à 500 g d'amine, de préférence encore de 10 g à 100 g d'amine, pour 100 g de solvant polaire, de préférence l'eau et/ou les alcools. ;
- point d'ébullition supérieur à 250°C, de préférence supérieur à 300°C, de préférence encore supérieur à 320°C, sous pression atmosphérique.

**[0033]** Les agents neutralisants associatifs comportant un groupement neutralisant, un groupement « espaceur » et un groupement associatif peuvent par exemple être représentés par la formule (1a) suivante :



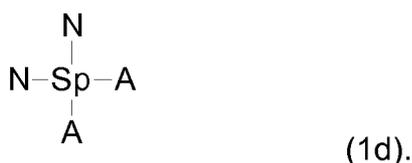
**[0034]** Les agents neutralisants associatifs comportant un groupement neutralisant, un groupement « espaceur » et deux groupements associatifs peuvent par exemple être représentés par la formule (1b) suivante :



**[0035]** De manière similaire, les agents neutralisants associatifs comportant deux groupements neutralisants, un groupement « espaceur » et un groupement associatif peuvent par exemple être représentés par la formule (1c) suivante :

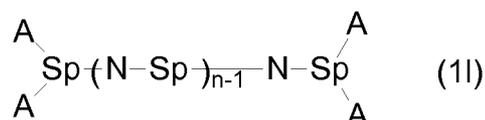
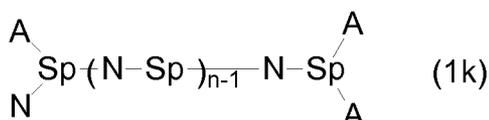
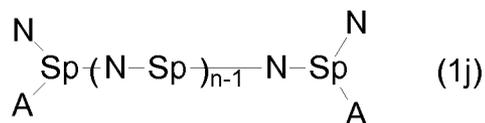
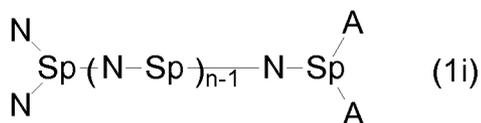
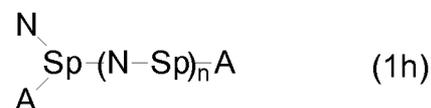
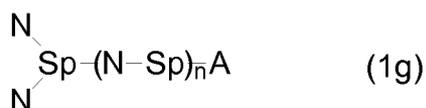
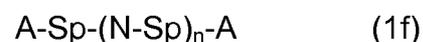
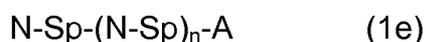


**[0036]** Selon le même principe, les agents neutralisants associatifs comportant deux groupements neutralisants, un groupement « espaceur » et deux groupements associatifs peuvent par exemple être représentés par la formule (1d) suivante :



**[0037]** D'autres agents neutralisants associatifs selon l'invention peuvent également être représentés par les formules (1e) à (1l) suivantes :

— 7 —



où n représente 1, 2 ou 3.

**[0038]** Il doit être entendu que, dans les agents neutralisants associatifs, et notamment de formules (1a) à (1l), si plus d'un groupement neutralisant est présent, ils peuvent être identiques ou différents. De même, si plus d'un groupement associatif est présent, ils peuvent être identiques ou différents. Enfin, si plus d'un groupement « espaceur » est présent, ils peuvent être identiques ou différents.

**[0039]** De manière générale, et non limitative, les agents neutralisants associatifs de l'invention comportent de préférence au maximum 4 groupements neutralisants et/ou au maximum 4 groupements associatifs. Les groupements « espaceurs » sont au nombre de 1, 2 ou 3, de préférence 1.

**[0040]** Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'agent neutralisant associatif répond à la formule (1a) exposée ci-dessus.

**[0041]** Des exemples préférés d'agents neutralisants associatifs sont ceux comprenant :

- un groupement neutralisant, de préférence une amine primaire, secondaire ou tertiaire, de préférence une amine primaire,
- un groupement espaceur, de préférence une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone, et
- un groupement associatif de formules (A1) à (A7) définies ci-dessus.

**[0042]** Ainsi, des exemples non limitatifs d'agents neutralisants associatifs utiles dans le cadre de la présente invention sont la 1-(2-aminoéthyl)-imidazolidin-2-one (UDETA), la 1-(2-[(2-aminoéthyl)amino]éthyl)imidazolidone (UTETA), la 1-(2-{2-[(2-

aminoéthylamino]éthyl}amino)éthyl]imidazolidone (UTEPA), la N-(6-aminohexyl)-N'-(6-méthyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)urée (UPy), le 3-amino-1,2,4-triazole (3-ATA) et le 4-amino-1,2,4-triazole (4-ATA) et leurs mélanges. L'UDETA est préférée pour une utilisation dans la présente invention.

5 **[0043]** Les agents neutralisants associatifs sont soit disponibles dans le commerce, soit connus, soit encore obtenus selon des procédés de synthèse connus de l'homme du métier, directement ou par adaptations simples, et qui sont décrits dans la littérature scientifique, la littérature brevets, les « Chemical Abstracts », ou par les bases de données en ligne ou encore l'Internet.

10 **[0044]** À titre d'exemple, l'UDETA, l'UTETA et l'UTEPA peuvent être préparées en faisant réagir de l'urée sur la diéthylène triamine (DETA), la triéthylène tétramine (TETA) et la tétraéthylène pentamine (TEPA) respectivement.

**[0045]** Un neutralisant associatif tout particulièrement préféré pour l'utilisation objet de la présente invention est l'UDETA.

15 **[0046]** En effet, l'UDETA est une amine non-COV (point d'ébullition > 300°C), très soluble dans l'eau et aussi dans de nombreux solvants organiques comme les alcools et les polyols, qui peut être utilisée avantageusement dans les formulations pour peintures, notamment les peintures aqueuses, comme agent d'ajustement de pH en remplacement des agents neutralisants classiques tels que les amines ou alcanol-

20 amines employées habituellement.

**[0047]** Il a été découvert de manière surprenante que les neutralisants associatifs selon l'invention confèrent aux diverses formulations neutralisées (concentrés pigmentaires, bases blanches, peintures et autres revêtements, par exemple lasures) des propriétés rhéologiques tout à fait intéressantes, notamment en matière de

25 viscosité : il a été observé que les neutralisants associatifs utilisés dans l'invention permettent d'augmenter la viscosité des formulations.

**[0048]** Ainsi, et selon un autre aspect de l'invention, les neutralisants associatifs de l'invention peuvent également être avantageusement utilisés, non seulement en tant que neutralisants, mais aussi en tant que co-épaississants, voire épaississants.

30 **[0049]** La stabilité dans le temps conférée aux formulations pour peintures neutralisées par un agent neutralisant associatif selon l'invention, notamment l'UDETA, est supérieure à celle apportée par exemple par l'amino-2-méthyl-1-propanol (AMP® de la

société Angus) considéré aujourd'hui comme l'un des meilleurs agents de neutralisation pour peintures aqueuses acryliques, mais classé COV.

**[0050]** Cette performance de stabilité a été observée après 7 mois, où l'on a pu constater un pH stable, une bonne stabilité de la dispersion du pigment ( $\text{TiO}_2$ ) et de la charge opacifiante carbonate de calcium, par l'absence de synérèse, une faible évolution de la viscosité (après agitation). L'ajout d'un neutralisant associatif selon l'invention à une formulation de peinture aqueuse satinée a également apporté une bien moindre sensibilité à l'eau du film séché par rapport à la même formulation neutralisée par l'AMP<sup>®</sup>.

**[0051]** En outre, la composante associative des agents neutralisants utilisés dans la présente invention apporte une performance tout à fait intéressante en terme de renforcement rhéologique qui se traduit par une viscosité plus élevée qu'avec AMP<sup>®</sup>. Une conséquence directe en est la diminution possible de la quantité d'agent épaississant habituellement ajouté à la formulation de peinture, ainsi qu'une meilleure applicabilité sur tous types de supports et en particulier une meilleure applicabilité verticale et sur supports métalliques, performances très recherchée pour les peintures industrielles.

**[0052]** Par ailleurs le neutralisant associatif non-COV de la présente invention n'entraîne pas de plastification du film de peinture dans laquelle il a été utilisé. Ceci a été notamment mis en évidence par une absence d'aspect collant ou un faible effet collant d'un film séché, tout à fait comparable à ceux observés avec des films obtenus à partir de peintures neutralisées avec les neutralisants classiquement utilisés. Cette plastification limitée peut être évaluée aussi par un test de dureté du film séché. Un film séché de peinture satinée présente la même dureté à 20°C lorsque le neutralisant est un neutralisant associatif selon l'invention par rapport aux amines neutralisantes classiques.

**[0053]** Il a été découvert de manière surprenante que les neutralisants associatifs selon l'invention confèrent aux diverses formulations neutralisées (concentrés pigmentaires, bases blanches, peintures, notamment pour encres et vernis et autres formulations nécessitant la dispersion de charges ou pigments dans une matrice) des propriétés de codispersant : il a été observé que les neutralisants associatifs utilisés

dans l'invention permettent d'augmenter la dispersion de charges ou de pigments lorsqu'il sont utilisés en combinaison avec des polymères amphiphiles.

**[0054]** Ainsi, et selon un autre aspect de l'invention, les neutralisants associatifs de l'invention peuvent également être avantageusement utilisés, comme agent co-

5 dispersant.

**[0055]** Les agents dispersants utilisés en combinaison avec les neutralisants associatifs de l'invention sont de préférence des polymères amphiphiles qui peuvent être des polymères ou des copolymères issus de la polymérisation radicalaire de

10 monomères éthyléniques insaturés hydrophobes et hydrophiles comme le styrène et ses dérivés, l'acide acrylique et ses esters et amides, l'acide méthacrylique et ses esters et amides, et incluant, au moins, une partie de groupes acides neutralisables par l'agent de neutralisation associatif de l'invention. Ces polymères amphiphiles peuvent être préparés par des techniques de polymérisation radicalaire classique ou contrôlée.

**[0056]** Les neutralisants associatifs utilisés dans le cadre de la présente invention

15 peuvent également être utilisés avec d'autres neutralisants couramment utilisés dans le domaine. En outre des mélanges, en toutes proportions, de deux ou plusieurs neutralisants associatifs selon l'invention peuvent être utilisés dans une même formulation pour peinture.

**[0057]** Comme indiqué précédemment, la présente invention concerne l'utilisation,

20 comme agent de neutralisation dans une formulation pour peinture, d'au moins un neutralisant associatif tel que défini ci-dessus.

**[0058]** La formulation pour peinture peut être mise en œuvre de manière connue de l'homme du métier pour la fabrication de peinture aqueuse, telle qu'une peinture latex

25 sur une base acrylique, ladite base acrylique pouvant être par exemple un latex styrène-acrylique, un latex vinyl-acrylique ou un latex tout acrylique, ou encore une peinture solvantée, telle qu'une peinture alkyde ou glycérophtalique.

**[0059]** Ainsi, un autre aspect de la présente invention concerne une formulation pour peinture, notamment pour peinture aqueuse ou solvantée et/ou concentré pigmentaire,

30 comprenant au moins un neutralisant associatif tel que défini précédemment comme agent de neutralisation.

**[0060]** Les peintures aqueuses ou solvantées, teintées ou non, selon la présente invention trouvent une utilisation tout particulièrement avantageuse comme produits de

revêtement de surfaces, de murs et autres surfaces architecturales, qu'elles soient intérieures ou extérieures.

**[0061]** Avantageusement, la formulation pour peinture selon l'invention contient de 0,05 à 5% en poids, de façon préférée de 0,05 à 2% en poids, plus préférentiellement  
5 de 0,1 à 0,5% en poids, et de façon encore plus préférée de 0,1 à 0,3% en poids d'au moins un neutralisant associatif, par rapport au poids total de la formulation.

**[0062]** Le ou les neutralisants associatifs peu(ven)t être le(s) seul(s) agent(s) de neutralisation de la formulation pour peinture ou encore la peinture peut comprendre au moins un autre agent de neutralisation choisi parmi ceux habituellement utilisés et  
10 connus de l'homme du métier, et notamment parmi l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium, la diméthylamine, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la N-méthyléthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, le sec-butylamino-éthanol et le 2-n-butylaminoéthanol.

**[0063]** De préférence, le ou les neutralisant(s) associatif(s) représente(nt) au moins  
15 1% du mélange d'agents de neutralisation, de façon encore davantage préférée au moins 50% en poids du mélange des agents de neutralisation.

**[0064]** La présente invention a également pour objet une peinture teintée, caractérisée par le fait qu'elle a été obtenue par dilution d'un concentré pigmentaire (CP1) comprenant pour 100 parties en poids :

- 20 • de 1 à 4 parties en poids d'au moins un neutralisant associatif tel que défini ci-dessus ;
- de 1 à 4 parties en poids d'au moins un agent dispersant ;
- de 0 à 4 parties en poids d'au moins un agent épaississant ;
- de 20 à 50 parties en poids d'au moins un pigment ou colorant ;
- 25 • de 40 à 70 parties en poids d'eau ;
- de 1 à 10 parties en poids d'un retardateur de séchage, tel que le polyéthylène glycol 200 ; et
- de 0,1 à 0,8 parties en poids des additifs et adjuvants usuels, tels qu'anti-mousse et biocide ;

30 dans une base de peinture aqueuse blanche mate (PM1) comprenant pour 1000 parties en poids :

- de 80 à 150 parties en poids d'eau d'ajout ;

- de 1 à 2 parties en poids d'au moins un agent dispersant ;
- de 1 à 3 parties en poids d'au moins un agent de neutralisation, tel que mais non nécessairement un neutralisant associatif tel que défini ci-dessus ;
- 5 • de 80 à 150 parties en poids de pigment blanc, par exemple le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ;
- de 400 à 550 parties en poids d'au moins un autre pigment blanc ;
- de 100 à 200 parties en poids d'au moins un liant tel qu'une émulsion acrylique, une résine acrylique ;
- 10 • de 150 à 250 parties en poids d'au moins un épaississant tel qu'un éther cellulosique ; et
- de 2 à 5 parties en poids des additifs et adjuvants usuels, tels qu'anti-mousse, agent de coalescence et biocide.

**[0065]** Selon un autre aspect, la présente invention a également pour objet une  
15 peinture teintée, caractérisée par le fait qu'elle a été obtenue par dilution du concentré pigmentaire (CP1) défini plus haut dans une peinture aqueuse blanche satinée (PS1) comprenant pour 1000 parties en poids :

- de 70 à 150 parties en poids d'eau d'ajout ;
- de 1 à 3 parties en poids d'au moins un agent dispersant ;
- 20 • de 1 à 3 parties en poids d'au moins un agent de neutralisation, tel que mais non nécessairement un neutralisant associatif tel que défini ci-dessus ;
- de 80 à 300 parties en poids de pigment blanc, par exemple le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ;
- de 40 à 90 parties en poids d'au moins un autre pigment blanc ;
- 25 • de 400 à 550 parties en poids d'au moins un liant tel qu'une émulsion acrylique, une résine acrylique ;
- de 1 à 20 parties en poids d'au moins un épaississant; et
- de 10 à 40 parties en poids des additifs et adjuvants usuels, tels qu'anti-mousse, agent de coalescence et biocide.

30 **[0066]** Selon encore un autre aspect, la présente invention a également pour objet une peinture teintée, caractérisée par le fait qu'elle a été obtenue par dilution du concentré

pigmentaire (CP1) défini plus haut dans une peinture aqueuse blanche pour façade (PF1) comprenant pour 1000 parties en poids :

- de 80 à 150 parties en poids d'eau d'ajout ;
- de 200 à 250 parties en poids d'au moins un liant tel qu'une résine acrylique ;
- 5 • de 1 à 3 parties en poids d'au moins un agent dispersant ;
- de 1 à 3 parties en poids d'au moins un agent de neutralisation, tel que mais non nécessairement un neutralisant associatif tel que défini précédemment ;
- de 160 à 250 parties en poids de pigment blanc, par exemple le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) ;
- 10 • de 300 à 400 parties en poids d'au moins un autre pigment blanc ;
- de 120 à 200 parties en poids d'au moins un épaississant tel qu'un éther cellulosique ; et
- de 2 à 5 parties en poids des additifs et adjuvants usuels, tels qu'anti-mousse et biocide.

15 **[0067]** Selon encore un autre aspect, la présente invention a également pour objet une peinture teintée, caractérisée par le fait qu'elle a été obtenue par dilution du concentré pigmentaire (CP1) défini plus haut dans une base de peinture solvantée blanche (PSolv), comprenant pour 1000 parties en poids :

- de 500 à 650 parties en poids d'une résine alkyde ;
- 20 • de 230 à 350 parties en poids d'au moins un pigment blanc ;
- de 4 à 8 parties en poids d'au moins un agent mouillant ;
- de 15 à 25 parties en poids d'au moins un siccatif ;
- de 6 à 10 parties en poids des additifs et adjuvants usuels, tels qu'agents anti-sédimentation et agents anti-peau ; et
- 25 • de 80 à 120 parties en poids d'un solvant hydrocarbure, tel que par exemple le white-spirit.

**[0068]** Dans chacune des peintures décrites ci-dessus, le concentré pigmentaire représente généralement entre 0,1 et 8% en poids de la peinture résultante.

30 **[0069]** La présente invention a également pour objet un concentré pigmentaire comprenant au moins un agent neutralisant associatif tel que défini plus haut. Le concentré pigmentaire de l'invention comprend en outre généralement un dispersant

primaire, un ou plusieurs pigments, de l'eau et un ou plusieurs additifs et adjuvants usuels.

**[0070]** Le concentré pigmentaire de l'invention peut avantageusement être destiné à teinter une base de peinture blanche, aqueuse ou solvantée.

5 **[0071]** Le concentré pigmentaire peut également comprendre un ou plusieurs autres agents de neutralisation, notamment choisi(s) parmi ceux habituellement utilisés et connus de l'homme du métier, et notamment ceux choisis parmi l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium, la diméthylamine, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la N-méthyléthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, le sec-butylamino-éthanol et le  
10 2-n-butylaminoéthanol.

**[0072]** Ledit concentré pigmentaire peut avantageusement comprendre de 0,05 à 10% en poids d'au moins un neutralisant associatif, et, lorsqu'il(s) est(sont) utilisé(s) en mélange avec au moins un autre agent de neutralisation, il(s) représente(nt)  
15 avantageusement au moins 1% en poids, de préférence au moins 50% en poids dudit mélange (totalité des agents de neutralisation).

**[0073]** Les diverses formulations pour peintures, bases blanches, concentrés pigmentaires et autres, évoqués précédemment, peuvent contenir, outre au moins un neutralisant associatif selon l'invention, un ou plusieurs dispersants universels, tels que oligomères PU modifiés hydrophiles (ex. Borch® Gen 0451, Borch® Gen SN 95).

20 **[0074]** Il a été observé de manière tout à fait surprenante que le neutralisant associatif utilisé pour neutraliser un concentré pigmentaire, une peinture aqueuse ou solvantée, et plus généralement toute formulation de revêtement devant être neutralisée, se comporte en outre comme un modifiant rhéologique : en effet le neutralisant associatif présente des propriétés de co-épaississant, voire d'épaississant, mais également des  
25 propriétés d'agent co-thixotrope, voire d'agent thixotrope.

**[0075]** Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et les pourcentages sont en poids, sauf indication contraire.

30 **Exemple 1 : Concentrés pigmentaires, type CP1**

-- Tableau 1 --

CONCENTRÉ PIGMENTAIRE	CPu	CPam
-----------------------	-----	------

— 15 —

<i>Composant</i>	<i>Quantité (g)</i>	<i>Quantité (g)</i>
Coadix <sup>®</sup> 123 K (Dispersant primaire) (Coatex)	2,1	2,1
UDETA (Neutralisant associatif)	2,1	-
AMP <sup>®</sup> 95 (Neutralisant)	-	2,1
Bleu Irgalite <sup>®</sup> PG (Pigment)(B.A.S.F.)	27,98	27,98
BYK 038 (Anti mousse) (Byk Chemie)	0,35	0,35
Acticide MBS (Biocide) (Thor)	0,07	0,07
Eau	62,97	62,97
Coapur <sup>®</sup> 6050 (Épaississant PU) (Coatex)	1,6	1,6
PEG 200 (Polyéthylèneglycol)	2,83	2,83
<b>Total</b>	100	100

**[0076]** Pour préparer chacun de ces concentrés pigmentaires, on a réalisé le broyage du pigment dans un broyeur à billes de diamètre 1,5 mm, en présence de l'eau, du dispersant primaire, de l'agent neutralisant, de l'anti-mousse, à 1000 tours/minute pendant 1h30. La taille des particules est contrôlée à l'aide d'une jauge North et choisie à 20 µm.

**[0077]** Le biocide, le retardateur de séchage PEG200 et l'épaississant sont ajoutés à la fin du temps de broyage. Les concentrés ont été comparés par leur viscosité Brookfield (Mobile 2) à 50 et 100 tr/min après un temps de repos de 24 heures pour chaque formulation. Les résultats sont présentés dans le tableau 2 suivant :

-- Tableau 2 --

	<b>Viscosité Brookfield (cP)</b>	
	50 tr/min	100 tr/min
CPam	47	45
CPu	154	118

**[0078]** Cet exemple montre qu'un concentré pigmentaire comprenant un neutralisant associatif selon l'invention présente une viscosité supérieure, pour un cisaillement donné, à celle d'un concentré pigmentaire préparé avec AMP<sup>®</sup>95.

**[0079]** En outre, une forte sédimentation apparaît dans CPam dès 48 heures, ce qui nécessite au bout d'une semaine, une re-dispersion mécanique. En revanche, le CPu

ne montre qu'une très légère sédimentation au bout d'une semaine de stockage, et la remise en dispersion est aisément réalisée à la main.

**Exemple 2 : Bases blanches aqueuses satinées, type PS1**

5 **[0080]** Deux bases blanches BBU et BBam sont préparées en mélangeant les divers constituants présentés dans le Tableau 2 ci-dessous, dans les proportions indiquées (en poids), selon les techniques connues de l'homme du métier pour la formulation des latex.

10 **[0081]** On mélange tout d'abord l'eau, l'anti-mousse, le dispersant, l'agent neutralisant et l'anti-bactérien à 500 tours/min à l'aide d'un disperseur pendant 5 minutes. Le mélange obtenu est fluide.

15 **[0082]** On réalise ensuite « l'empattage » (étape dans laquelle sont introduites les charges), en introduisant dans le mélange obtenu précédemment les pigments et modificateurs de rhéologie et de brillance (dioxyde de titane, carbonate de calcium et talc), sous agitation à 800 tours/min, pendant 20 minutes. L'introduction des charges est réalisée lentement, et il est souvent observé un échauffement du mélange en raison des forces de cisaillement.

20 **[0083]** L'agitation est ensuite réduite à 500 tours/min pour ajouter la résine et l'agent de coalescence. La viscosité est alors éventuellement réglée par ajout d'un épaississant (type PU, cellulosique, ou polyéther-polyol).

**-- Tableau 2 --**

**Préparation des bases blanches, type PS1 : BBU et BBam**

	<b>Base blanche pour peinture satinée intérieure</b>	<b>BBU</b>	<b>BBam</b>
<b>5 minutes à 500 tr/min</b>	Eau	90,6	90,6
	Tego <sup>®</sup> 7447(Antimousse)	2,3	2,3
	COATEX P 90 (Dispersant)	2,8	2,8
	UDETA (Amine))	2,8	-
	AMP <sup>®</sup> 90	-	2,8
	Acticide MBS (Biocide)	1,1	1,1
<b>20 minutes</b>	R-HD2 (Oxyde de titane)	283	283

— 17 —

<b>à 800 tr/min</b>	MIKHART 2 (Carbonate de calcium)	79,2	79,2
<b>5 minutes à 500 tr/min</b>	Craymul <sup>®</sup> 2421 (Cray Valley) (Dispersion aqueuse de copolymère styrène-acrylique)	501,8	501,8
	Texanol <sup>®</sup> (Solvant de coalescence)	17	17
	Rhéolate <sup>®</sup> 310 (50%) (épaississant à base de polyether-polyol)	1,9	1,9
	Eau	17,5	17,5
<b>Total</b>		<b>1000</b>	<b>1000</b>

[0084] Les bases blanches ci-dessus ont été comparées selon leur pH initial et leur viscosité initiale (après un repos de 24 heures après formulation) et leur évolution en pH et viscosité au stockage à l'ambiante plusieurs mois. Les viscosités Brookfield ont été mesurées avec un Mobile 6, à 10 et 100 tr/min.

[0085] Les résultats sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous.

**-- Tableau 3 --**

**Stabilité au stockage à température ambiante des bases blanches**

		<i><b>BBu</b></i>		<i><b>BBam</b></i>	
		Valeur initiale	<b>Après 7 mois</b>	Valeur initiale	<b>Après 7 mois</b>
<u>PH :</u>		8,62 +/- 0,3	<b>8,53</b>	8,91 +/- 0,3	<b>8,64</b>
<u>Viscosité (cP) :</u>					
	à 10 tr/min :	12700	<b>18500</b>	7700	<b>9900</b>
	à 100 tr/min :	4020	<b>4930</b>	2420	<b>3140</b>
<u>Observations :</u>	Peinture onctueuse		<b>Bonne stabilité, peinture onctueuse</b>	Peinture fluide	<b>Synérèse</b>

10

[0086] Les mesures de pH et de viscosité (Brookfield, Mobile 6, 10 et 100 tours/min, température ambiante) sont prises au moins 24h après la formulation, l'épaississant pouvant agir encore pendant quelque temps après la fin de la formulation. Les valeurs de pH sont équivalentes pour les 2 formulations, et sont comprises entre 8,6 et 8,9.

**[0087]** Après stockage (7 mois à l'ambiante), le pH a peu diminué pour chacune des formulations, cependant la peinture formulée avec AMP présente une forte synérèse (pas de stabilité au stockage).

5 **[0088]** Au contraire la formulation neutralisée à l'aide d'un agent neutralisant associatif selon l'invention (UDETA) présente à la fois une excellente stabilité dans le temps ainsi qu'une viscosité élevée, confirmant ainsi la propriété de modifiant rhéologique des neutralisants de la présente invention.

10 **[0089]** Cet exemple montre à nouveau l'importante différence de viscosité observée selon l'emploi d'un agent neutralisant classique ou d'un agent neutralisant associatif selon l'invention : un agent neutralisant associatif selon l'invention induit une viscosité plus importante de la peinture fraîchement formulée par rapport à une peinture neutralisée à l'aide d'un agent de neutralisation classique.

15 **[0090]** Après 7 mois de stockage à température ambiante, cette différence de viscosité persiste. Par ailleurs la peinture blanche formulée avec un neutralisant associatif de l'invention reste onctueuse à l'ouverture du pot après 7 mois de stockage tandis que celle neutralisée à l'aide d'un neutralisant classique présente une synérèse importante qui nécessite une re-dispersion mécanique (viscosité mesurée après re-dispersion).

### **Exemple 3 : Test de reprise d'eau**

20 **[0091]** Les peintures blanches BBU et BBam décrites ci-dessus ont été appliquées en film de 100 µm sur plaque de verre et laissées sécher pendant 48 heures. Sont déposées ensuite 20 gouttes d'eau (d'environ 50 µL chacune) au milieu de chaque surface peinte avec BBU et BBam.

25 **[0092]** Une boîte de Petri ou un verre de montre de diamètre 5 cm est ensuite placé au-dessus de la zone ainsi humidifiée de façon que la boîte ou le verre de montre constitue un couvercle. Le test consiste à observer et compter les cloques consécutives à la reprise d'eau en fonction du temps, avec une observation à la loupe au travers du couvercle en verre toutes les 5 minutes.

30 **[0093]** Les résultats de reprise d'eau avec BBU et BBam sont rassemblés dans le tableau 4 suivant :

**-- Tableau 4 : Tests de reprise d'eau --**

<b>Base blanche</b>	<b>BBu</b>	<b>BBam</b>
<b>Cloquage</b>	Petites cloques au bout de 5h30 ; après 7 heures, 20% de la surface sous couvercle est cloquée.	Petites cloques au bout de 1h45 ; après 7 heures, 90% de la surface sous couvercle est cloquée.

**[0094]** Cet exemple illustre le caractère hydrophobant que procure l'agent neutralisant associatif de l'invention à la base blanche, par rapport à un agent neutralisant classique.

5

#### **Exemple 4 : Test de « blocking »**

**[0095]** Afin d'évaluer l'éventuelle plastification après séchage d'un film de peinture neutralisée selon l'invention, plastification qui pourrait résulter d'un long temps de résidence dans le film du neutralisant associatif selon l'invention, en raison de son point d'ébullition élevé, un test dit de blocking, proche de la méthode ASTM D 4946, a été réalisé en comparatif sur BBu et BBam.

**[0096]** On applique les peintures (base blanche BBu ou BBam) décrites précédemment avec une épaisseur de 100 µm sur deux cartes de contraste Leneta®. Après 48 heures de séchage à température ambiante, on appose les deux cartes, faces peintes, l'une contre l'autre. Sur l'ensemble, on superpose une plaque de verre, sur laquelle on place une masse de un kilogramme.

**[0097]** On laisse sécher 24 heures, à température ambiante, avant d'enlever le poids et la plaque de verre. On sépare doucement, à la main, les deux cartes Leneta®. Le test consiste à observer visuellement les zones d'arrachement du film déposé sur chacune des cartes.

**[0098]** On observe que le neutralisant associatif selon l'invention utilisé dans la base blanche BBu ne génère pas plus de zones d'arrachement que le neutralisant de référence (AMP® 90). Ceci indique que le neutralisant associatif selon l'invention, bien que de point d'ébullition élevé (supérieur à 300°C), ne présente pas un caractère plastifiant plus important que les neutralisants de référence qui sont considérés comme COV (point d'ébullition de l'AMP® : environ 165°C).

#### **Exemple 5 : Test de dureté Persoz**

**[0099]** On sait qu'une plastification d'un film de peinture séché se traduit également par une dureté plus faible que pour la peinture qui n'a pas été additivée avec l'agent responsable de cette plastification. Par conséquent, une mesure de la dureté Persoz selon la norme BS3900:e5:1973, DIN 53157 et ISO 152 peut être effectuée pour vérifier l'absence de plastification notable lorsqu'un neutralisant associatif selon l'invention est incorporé dans une peinture.

**[00100]** On réalise un test de dureté Persoz selon la norme précitée sur des films séchés de bases blanches BBU et BBam. On constate que la dureté Persoz du film de peinture réalisée avec le neutralisant associatif selon l'invention est du même ordre de grandeur (soit une dureté Persoz d'environ 78) que celle obtenue avec le neutralisant de référence AMP®.

**[00101]** Ceci confirme également le caractère non plastifiant du neutralisant selon l'invention.

#### **Exemple 6 : Effet co-dispersant sur un concentré pigmentaire**

**[00102]** Une poudre d'un copolymère amphiphile à base de styrène,  $\alpha$ -méthyl styrène et acide acrylique tel que le Joncryl 678® commercialisé par la société BASF est dispersé dans un bûcher sous agitation magnétique, à 10% en poids dans de l'eau déminéralisée. L'agent neutralisant aminoéthyl imidazolidone (UDETA) de pureté 95% en poids est préalablement dilué à 20% en poids dans l'eau et ajouté lentement (goutte à goutte) au bûcher. Le pH de la dispersion est suivi à l'aide d'un pH-mètre de marque WTW de référence pH 538 et d'une électrode en verre. La neutralisation est considérée comme terminée lorsque la dispersion devient une solution transparente ou translucide stable à l'arrêt de l'agitation et que le pH n'évolue plus et se situe dans une valeur comprise entre 8,5 et 10,5. A titre de référence, une solution du même copolymère est préparée de la même façon en neutralisant la dispersion du polymère à 10% dans de l'eau déminéralisée par un ajout progressif d'une solution de soude à 10% en poids. Dans ce cas la neutralisation est considérée comme terminée lorsque la dispersion devient une solution transparente ou translucide stable à l'arrêt de l'agitation et que le pH n'évolue plus et atteint une valeur supérieure à 11.

**[00103]** Un concentré pigmentaire est préparé à l'aide de ce dispersant neutralisé par l'agent neutralisant associatif ainsi que par le même dispersant neutralisé par de la soude. Dans un récipient en plastique (seau polypropylène de 1 kg) on mélange 130,74 g d'eau déminéralisée, 0,74 g d'un agent anti-mousse Sellig S4<sup>®</sup> commercialisé par la société CECA, 8,52 g de la préparation de dispersant neutralisé à l'UDETA. A l'aide d'un mélangeur commercialisé par RAYNERI à turbine, on amorce l'agitation à une vitesse de 300 tours/minute et on ajoute lentement 60 g de pigment bleu Irgalite PG<sup>®</sup> commercialisé par la société CIBA. Pendant l'ajout du pigment, l'agitation est progressivement augmentée jusqu'à 800 tours/minutes, vitesse finale au moment de l'ajout de la totalité du pigment. L'agitation est laissée pendant 15 minutes, et ensuite, le concentré pigmentaire est laissé au repos. De manière analogue on prépare un concentré avec 128,43 g d'eau déminéralisée, 0,74 g de Sellig S4<sup>®</sup>, 10,83 g de la préparation de dispersant neutralisé à l'UDETA, et 60 g de pigment bleu Irgalite PG<sup>®</sup>.

**[00104]** Les concentrés pigmentaires sont observés après un temps minimum de 24 heures après la mise au repos. Après 24 heures, le concentré du dispersant avec l'UDETA présente l'aspect d'un yaourt et il est facilement redispersable par reprise d'une agitation modérée, y compris celle obtenue à la main à l'aide d'une spatule. Le concentré neutralisé à la soude présente un dépôt important au fond du seau plus difficilement dispersable.

5

**REVENDEICATIONS**

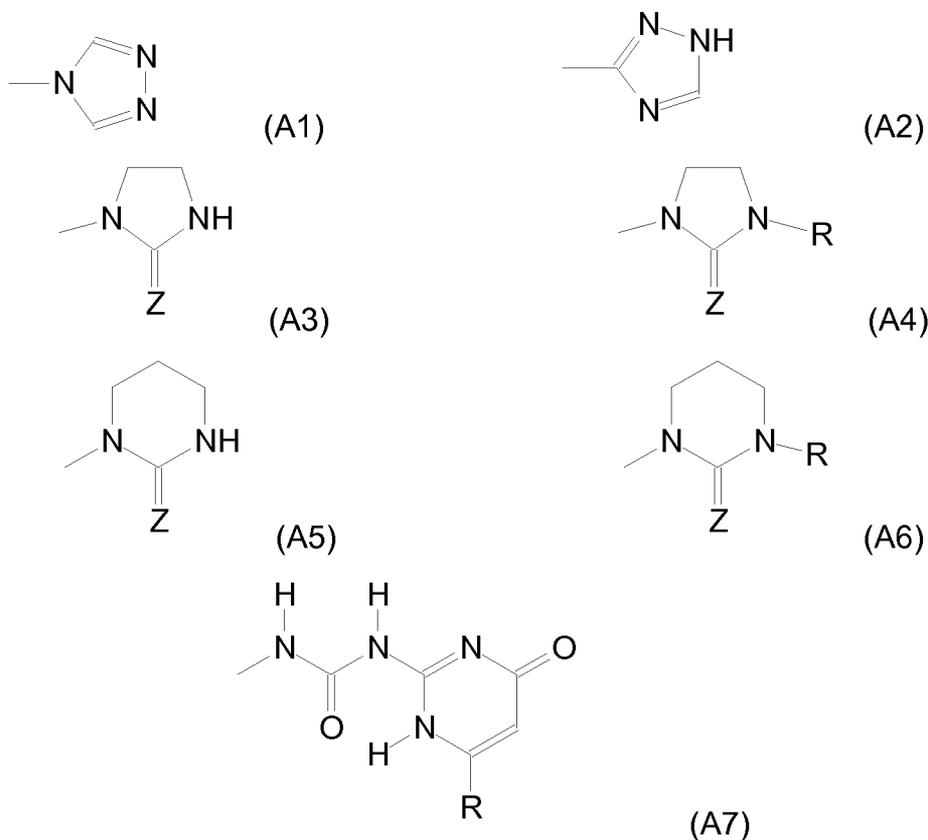
1. Utilisation, comme agent de neutralisation dans une peinture, dans une base de peinture blanche, dans un concentré pigmentaire, d'au moins un agent neutralisant associatif comprenant au moins un groupement neutralisant N et au moins un groupement associatif azoté A, reliés entre eux par au moins, et de préférence un (1), groupement « espaceur » Sp.
- 15 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le groupement neutralisant est un groupement amine, primaire, secondaire ou tertiaire, de préférence représenté par -NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>1</sup> ou -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, où R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 10, de préférence de 1 à 6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupements hydroxy (-OH) et thiol (-SH), de manière tout à fait préférée, le groupement neutralisant étant le groupement -NH<sub>2</sub>, ou un groupement -NHR<sup>1</sup>, où R<sup>1</sup> est tel que défini précédemment.
- 20 3. Utilisation selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle le groupement « espaceur » relie au moins un groupement neutralisant et/ou au moins un groupement associatif, et est de préférence une chaîne hydrocarbonée, linéaire, ramifiée ou cyclique, pouvant contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques, et/ou un ou plusieurs hétéroatomes, ladite chaîne pouvant éventuellement être substituée, pour autant que les substituants soient inertes vis-à-vis des groupements neutralisant et associatif.
- 25 4. Utilisation selon la revendication 3, dans laquelle le groupement « espaceur » est une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 6 atomes de carbone.
- 30

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le groupement associatif comprend au moins un enchaînement  $-C(Z)-N-$ , de préférence au moins un enchaînement  $-N-C(Z)-N-$ , et/ou au moins un enchaînement  $-N=CH-N-$ , inclus dans une chaîne ou un cycle, où Z représente l'oxygène, le soufre ou un groupement  $=NH$ , les enchaînements  $-N-C(Z)-N-$ , où Z représente l'oxygène étant particulièrement préférés.

6. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle le groupement associatif est choisi parmi les groupements éventuellement substitués suivants : urée, bis-urée, amide, amido-pyridine, uréido-pyrimidinone, urazole, triazolidine-dione, uracile, et imidazolidone.

7. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle le groupement associatif est choisi parmi les groupements (A1) à (A7) suivants :

15



où R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 10 atomes de carbone et Z représente un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement =NH, de préférence un atome d'oxygène.

- 5 **8.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le neutralisant associatif présente une, de préférence deux, et de préférence encore toutes les caractéristiques suivantes :
- pKa (constante de dissociation de l'amine protonée mesurée à 25°C) égal ou supérieur à 8,5, de préférence égal ou supérieur à 9, ne dépassant pas 12, de  
10 préférence ne dépassant pas 11 ;
  - soluble en proportions allant de 10 g à 1000 g d'amine, de préférence de 10 g à 500 g d'amine, de préférence encore de 10 g à 100 g d'amine, pour 100 g de solvant polaire, de préférence l'eau et/ou les alcools. ;
  - point d'ébullition supérieur à 250°C, de préférence supérieur à 300°C, de préférence  
15 encore supérieur à 320°C, sous pression atmosphérique.

**9.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent neutralisant associatif est choisi parmi la 1-(2-aminoéthyl)-imidazolidin-2-one (UDETA), la 1-(2-[(2-aminoéthyl)amino]éthyl)imidazolidone (UTETA), la 1-(2-{2-  
20 [(2-aminoéthylamino]éthyl}amino)éthyl]imidazolidone (UTEPA), la N-(6-aminohexyl)-N'-(6-méthyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)urée (UPy), le 3-amino-1,2,4-triazole (3-ATA) et le 4-amino-1,2,4-triazole (4-ATA) et leurs mélanges, l'agent neutralisant associatif étant de préférence l'UDETA.

25 **10.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la peinture est une peinture pigmentée aqueuse ou solvantée.

**11.** Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la peinture est une peinture pigmentée, le ou les pigments étant introduits dans la formulation par  
30 dilution d'un concentré pigmentaire dans une base de peinture blanche, ledit concentré pigmentaire contenant en outre un dispersant primaire, de l'eau et les additifs et adjuvants usuels.

**12.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, d'au moins un agent neutralisant associatif, comme agent épaississant.

5 **13.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, d'au moins un agent neutralisant associatif, comme agent co-dispersant.

**14.** Formulation pour peinture, notamment pour peinture aqueuse ou solvantée et/ou concentré pigmentaire, comprenant au moins un neutralisant associatif, tel que  
10 défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9.

**15.** Formulation pour peinture selon la revendication 14, dans laquelle la quantité de neutralisant associatif est comprise entre 0,05 et 5% en poids, de façon préférée de 0,05 à 2% en poids, plus préférentiellement entre 0,1 et 0,5% en poids, de préférence  
15 encore entre 0,1 et 0,3% en poids, par rapport au poids total de la formulation.

**16.** Formulation selon la revendication 14 ou la revendication 15 qui est une base blanche, un concentré pigmentaire ou une peinture teintée.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2009/051818

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 167 356 A (AIR PROD & CHEM [US]) 2 January 2002 (2002-01-02) claim 16; examples -----	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

 See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier 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.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 février 2010

Date of mailing of the international search report

16/02/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Devriese, Karel

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/051818

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1167356	A	02-01-2002	
		CA 2350881 A1	26-12-2001
		KR 20020000627 A	05-01-2002
		MX PA01006239 A	19-05-2003
		US 2003119982 A1	26-06-2003
		US 6538143 B1	25-03-2003

---

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2009/051818

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C09D7/12		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 167 356 A (AIR PROD & CHEM [US]) 2 janvier 2002 (2002-01-02) revendication 16; exemples -----	1-16
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>		
* 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
9 février 2010	16/02/2010	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Devriese, Karel	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051818

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP 1167356	A	02-01-2002	CA 2350881 A1	26-12-2001
			KR 20020000627 A	05-01-2002
			MX PA01006239 A	19-05-2003
			US 2003119982 A1	26-06-2003
			US 6538143 B1	25-03-2003
-----				