



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

03-59797

54. TÍTULO

"AGENTE DE AYUDA A LA MOLIENDA DE MATERIALES MINERALES EN SUSPENSIÓN

ACUOSA. SUSPENSIONES ACUOSAS OBTENIDAS Y SUS UTILIZACIONES"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

B02G23/06

71. SOLICITANTE

COATEX S.A.S.

DOMICILIO

GENAY, FRANCIA

74. REPRESENTANTE LEGAL

JOSE ANTONIO LLOREDA

T.P. 10.784

Código 231

22. BOGOTÁ, D.C.

15 JUL. 2003

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

03 059797 00

Radicación : 03059797 00000000
Fecha (AMB): 2003-07-15 16:29:49
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Folios: 176
Procedimiento: 2020 DIVISION DE INVENTOS Y PATENTES

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

①

SOLICITUD DE:



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I.



Capítulo II.

②

S LICITANTE
(71)

Nombre: COATEX S.A.S.

Dirección: 35 rue Ampère, Z.I. Lyon
Nord, F-69730 Genay Francia.Nacionalidad o Domicilio: Genay,
Francia.

Lugar de Constitución: Francia

Teléfono: 3264270 Fax: 6069701

E-mail: jlcco@lloredacamacho.com

IDENTIFICACION

C.C. ☐NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Número _____

③

REPRESENTANTE
APODERADO

Nombre: JOSE ANTONIO LLOREDA

Dirección: Calle 72 No. 5-83 Piso 5o.

Teléfono: 3264270 Fax: 6069701

E-mail: jlcco@lloredacamacho.com

C.C. ☒NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cuel _____

Número 17.159.881 TP 10.784

④

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: QIU, Xueping; MONGOIN, Jacques y JACQUEMET, Christian.

Dirección: 22 Laverne Drive, Rutland, Vt 05701; Enchuel, F-69550 Quincieux;
24, allée Henriette, F-69005 Lyon.

Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA Y FRANCIA.

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/FR01/04025

Fecha: 18-12-2001

Publicación Internacional No. WO 02/49766 A2

Fecha: 27-08-2002

⑥

Título (54) "AGENTE DE AYUDA A LA MOLIENDA DE MATERIALES MINERALES EN
SUSPENSIÓN ACUOSA. SUSENSIONES ACUOSAS OBTENIDAS Y SUS
UTILIZACIONES"

⑦

Clasificación Internacional (51) B02C 23/08

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒NO ☐

FR

20-12-2000

00/16680

⑨

Comprobante de Pago No. 03 - 40,109

Fecha: Junio 10 de 2003

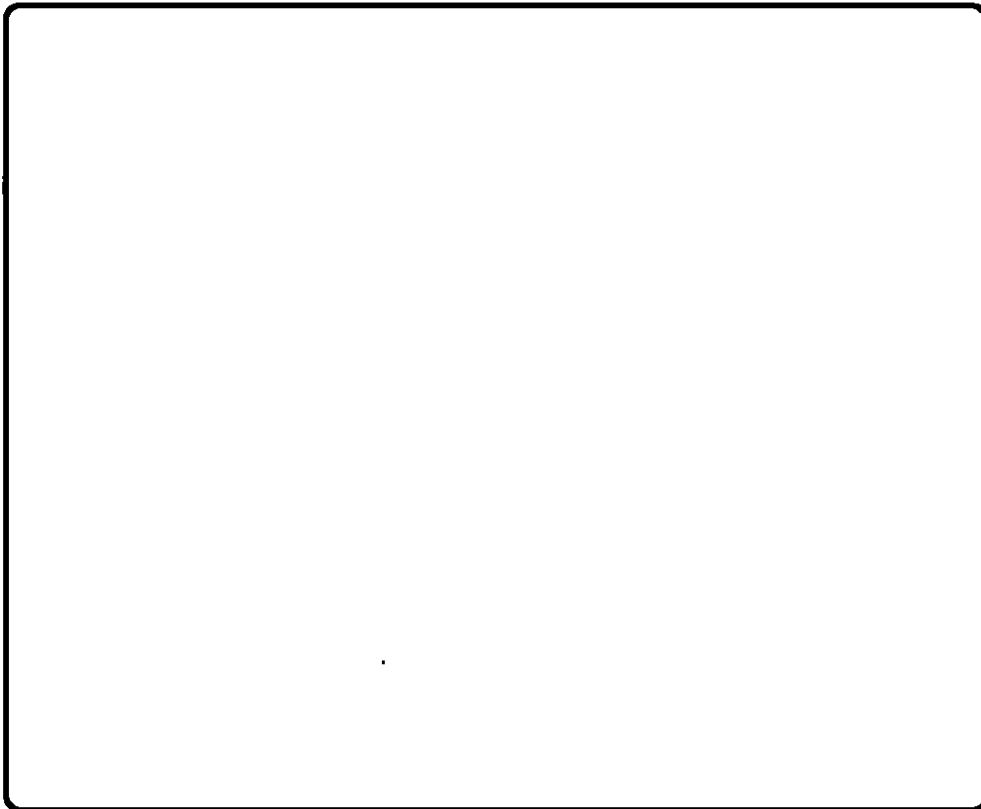
ANEXOS

10

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Documento de Representación Legal.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones)
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ Arte Final 12X12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Reporte de Búsqueda Internacional con su traducción, Publicación con su traducción, Documentos Anexos al Reporte de Búsqueda Internacional, Capítulo Reivindicatorio como fue presentado originalmente en fase Internacional y Anexo Explicativo de Modificaciones a las Reivindicaciones.

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JOSE ANTONIO LOREDA

FIRMA:

C.C. 17.159.681 Bta. T.P. 10.764

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radiacion : 63053797 00000000
Folios: 176
NIT : 8001760 Fecha (AMB): 2003-07-15 16:29:49
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 40,109
FECHA : JUNIO 10 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PBO	Vr. PAGO
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	13818145	10/06/2003	9,122,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	\$ 400,000.00

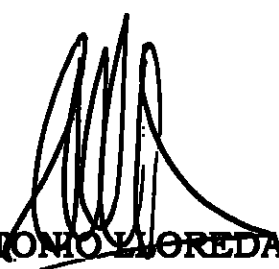
SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ANEXO

El documento que acredita la calidad de REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores **JOSE ANTONIO LLOREDA** y/o **GUSTAVO TAMAYO** y/o **ANGELA MARIA RESTREPO** y/o **ALICIA LLOREDA** para TODOS LOS ASUNTOS RELACIONADOS CON LA PROPIEDAD INDUSTRIAL de la sociedad peticionaria, que faculta a cada uno de dichos abogados para actuar individualmente, se esta presentando con esta solicitud. En consecuencia, ruego a usted reconocer la personería de cada uno de dichos Representantes Legales para actuar dentro del presente expediente, a fin de que cualquiera de ellos pueda intervenir en cualquier tiempo respecto de la solicitud en él contenida.



JOSE ANTONIO LLOREDA

T.P. No. 10.784

Código 231

4

TRADUCCION OFICIAL No. 728

TRADUCCION DE UN DOCUMENTO PRESENTADO EN FRANCES. PODER DE REPRESENTACION LEGAL OTORGADO A JOSE ANTONIO LLOREDA y/o ANGELA MARIA RESTREPO y/o ALICIA LLOREDA y/o JOSE LLOREDA CAMACHO por COATEX S.A.S. y CERTIFICACION NOTARIAL.

PODER

Dado y firmado el 30 de Julio, 2001-11-14

Firmado: (firma ilegible)

EL NOTARIO DE DEBE FIRMAR AL RESPALDO

Visto para certificación de la firma del Sr. GASQUET

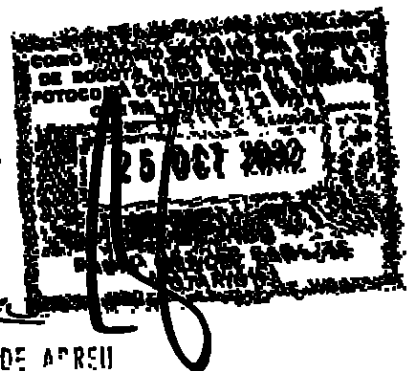
Firmado: (firma ilegible)

Por el Presidente

M. GARAGNON

Sello de la Cámara de Comercio e Industria de Lyon.

Sello del Procurador General de la Corte de Apelación de Lyon.



KATIA SALAMANCA DE ARELLANO
TRADUCTORA OFICIAL
RES. MINJUSTICIA 3288

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre 1961)

COLOMBIA

1. **República Francesa**

Este documento público

2. ha sido firmado por **Marie GARAGNON**

3. actuando en su condición de **Responsable**

4. Lleva el sello de la **Cámara de Comercio e Industria de Lyon (RHONE)**

Certificado

5. en **LYON**

6. El **14 de Agosto, 2001**

7. por el **Procurador General de la Corte de Apelación**

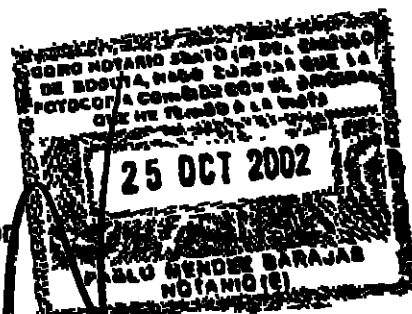
8. bajo el No. **1.716**

Sello

10. **Firma**

(Firma ilegible)

Sello del Procurador General de la Corte de Apelación de Lyon



Katia Salamanca de Arredondo
KATIA SALAMANCA DE ARREDONDO
TRADUCTORA OFICIAL
RES. MINJUSTICIA 3288

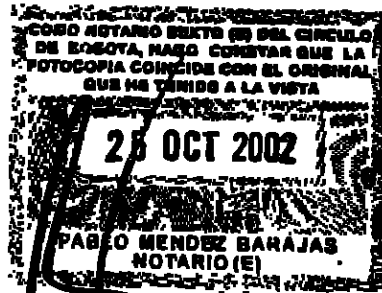
MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

190524
Katie J. Jomene
SIYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FUNCIONES INDICADAS

2001 NOV 15 P 12:12

Jefe de LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.



Daniel MOLLARD – Michel BRUGGMANN – Michel BOULOC

NOTARIOS ASOCIADOS

CERTIFICACION

EL SUSCRITO, Maestro Daniel MOLLARD Notario Asociado de la Sociedad Civil Profesional "Daniel MOLLARD, Michel BRUGGMANN, Michel BOULOC, notarios asociados", titular de la Oficina Notarial de NEUVILLE-SUR-SAONE, 2 bis, rue Jacques,

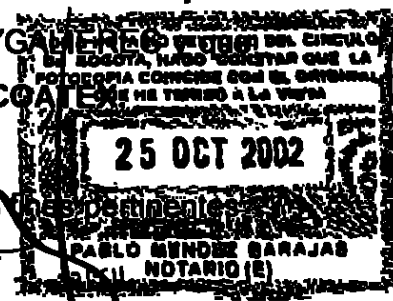
CERTIFICO Y DOY TESTIMONIO de que:

La Sociedad denominada **COATEX**, Sociedad Anónima con un capital de 10000000 EUROS, cuya sede principal está situada en GENAY (69730), 35 rue Ampère, identificada en el SIREN bajo el número 971509070 y matriculada en el Registro de Comercio y de Sociedades de LYON:

- Ha sido transformada en una **SOCIEDAD POR ACCIONES SIMPLIFICADA** por decisión de una asamblea general extraordinaria del 28 de noviembre 2000, y que en consecuencia, la sociedad **SAS COATEX** tiene existencia legal en tanto que es una sociedad francesa inscrita en el Registro de Comercio y de Sociedades en esta condición bajo el número 971509070 RCS LYON.

- Que la sociedad **SAS COATEX** está facultada para ser representada por su Presidente Director General: Señor **GASQUET Dominique**, nacida el 8 de junio 1939 en ALGER, domiciliada en: route de Saint Siste 13810 EYGALIERES, tiene todos los poderes para representar a dicha sociedad **SAS COATEX**.

EN FE DE LO CUAL, se expide la presente certificación para los fines pertinentes.


KATIA SALAMANCA
TRADUCTORA JURADA
RES. MINJUSCIA 3288

7

DADO EN NEUVILLE-SUR-SAONE (Rhône),
el 15 de octubre, 2001.

Sello de los Notarios Asociados, Neuville-sur-Saone (Rhône)

Firmado: (firma ilegible)


KATIA SALAMANCA DE ARREOLA
TRADUCTORA OFICIAL
RES. MINJUSTICIA 3288



APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre 1961)

COLOMBIA

1. República Francesa

Este documento público

2. ha sido firmado por Daniel MOLLARD

3. actuando en su condición de Notario

4. Lleva el sello de su oficina en NEUVILLE-SUR-SAONE (Rhône)

Certificado

5. en LYON

6. El 6 de noviembre, 2001

7. por el Procurador General de la Corte de Apelación

8. bajo el No. 2.303

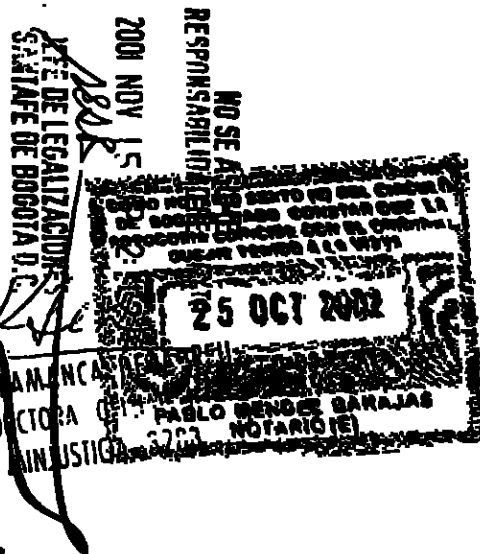
9. Sello: Procurador General de la Corte de Apelación

10. Firma

(Firma ilegible)

Sello de la Corte de Apelación de Lyon.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
190523
Katie Samancas
NOTA: LA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENANDO
LAS FUNCIONES INDICADAS



Los abajo firmados,

Dominique GASQUET
Presidente de COATEX S.A.S.

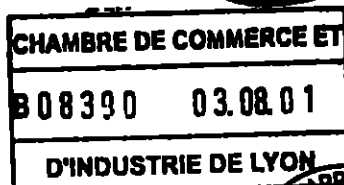
con domicilio en
35 rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
69730 GENAY
FRANCIA, organizada y existente bajo las
leyes de FRANCIA

nombramos por el presente a JOSE ANTONIO
LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o ANGELA
MARIA RESTREPO y/o ALICIA LLOREDA y/o JOSE
LLOREDA CAMACHO, domiciliados en Bogotá,
Colombia, con oficinas en dicha ciudad, Calle 72 No.
5-83, piso 6º., nuestros representantes legales y
verdaderos en Bogotá, con facultades para recibir
notificaciones y nombrar apoderados judiciales o
extrajudiciales, con el fin de dar cumplimiento al
parágrafo 1o. del artículo 543 del decreto 410 de
1971.

Los doctores JOSE ANTONIO LLOREDA y/o
GUSTAVO TAMAYO y/o ANGELA MARIA
RESTREPO y/o ALICIA LLOREDA y/o JOSE
LLOREDA CAMACHO, o los apoderados que
cualquiera de ellos designe, quedan especialmente
facultados para representarnos ante las autoridades
colombianas, administrativas, judiciales o de policía,
en todos los trámites relativos a la propiedad
industrial, a cuyo efecto les facultamos para dar ante
dichas autoridades todos los pasos necesarios al
objeto indicado; elevar solicitudes, declaraciones,
reclamos y recursos; formular descripciones,
enmiendas, oposiciones y apelaciones; instaurar
cancelaciones y amparos administrativos; abonar
todos los impuestos y cuotas y efectuar todo otro
pago determinado por la ley; recibir todos los
documentos y valores, dando el descargo respectivo;
llenar cualesquiera otros requisitos y tomar, en fin,
todas las medidas que creyeran conducentes al
resguardo de nuestros intereses; y en caso de
producirse oposición, pasando los antecedentes a
los tribunales, quedan facultados para tomar
intervención como demandantes o demandados ante
los jueces que sean competentes, pudiendo transar,
someter a árbitros, desistir, percibir y apelar, con
todas las demás facultades que resulten necesarias,
y por el presente declaramos desde ahora válido y
bueno cuanto dichos representantes y/o los
apoderados que cualquiera de ellos nombre hicieren
en nuestro beneficio.

Asimismo, facultamos a los doctores JOSE
ANTONIO LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o
ANGELA MARIA RESTREPO y/o ALICIA LLOREDA
y/o JOSE LLOREDA CAMACHO, para solicitar en la
Oficina de Propiedad Industrial la protocolización de
este documento y de cualquier poder que cualquiera
de ellos otorgue a nombre nuestro.

Dado y firmado



(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

Colombie

The undersigned, Dominique GASQUET

Chairman

of COATEX S.A.S. domiciled in
35 rue Ampère
Z.I. Lyon Nord
69730 GENAY
F R A N C E, organized and existing under
the laws of FRANCE

hereby appoint, JOSE ANTONIO LLOREDA and/or
GUSTAVO TAMAYO and/or ANGELA MARIA
RESTREPO and/or ALICIA LLOREDA and/or JOSE
LLOREDA CAMACHO, of Bogotá, Colombia, with
offices in said town, Calle 72 No. 5-83, Sixth Floor,
our true and legal representatives in Bogotá, with
power to receive notifications and to appoint judicial
or extrajudicial agents, so as to comply with
paragraph 1o. of article 543 of decree 410 of 1971.

Doctors JOSE ANTONIO LLOREDA and/or
GUSTAVO TAMAYO and/or ANGELA MARIA
RESTREPO and/or ALICIA LLOREDA and/or JOSE
LLOREDA CAMACHO, or the agents by any one of
them appointed, are especially empowered to
represent us before the administrative, judicial or
police authorities of Colombia, in all proceedings
pertaining to industrial property, for which purpose we
authorize them to take before the said authorities all
the necessary steps for the said end; to file petitions,
declarations; claims, recourses, cancellations and
administrative injunction proceedings; to draw up
specifications; to file amendments, oppositions and
appeals, to pay all instalments and effect all other
payments prescribed by law; to receive proper
receipts, to comply with all other requirements and, in
short, to take all those measures which they may
deem fit for the protection of our interests; and in
case of opposition, where the proceedings be passed
over to the courts, we authorize said agents to act on
our behalf, as complainants as well as defendants,
before the competent judges, with full powers to
make arrangements, to submit to arbitrators, to
desist, to collect, to appeal and, in short, with all such
further powers as may be required, and we hereby
declare from now on as valid and good all that said
representatives and/or the agents by any one of them
appointed may do for our benefit.

We also authorize doctors JOSE ANTONIO
LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or
ANGELA MARIA RESTREPO and/or ALICIA
LLOREDA and/or JOSE LLOREDA CAMACHO, to
apply for protocolization of this document and to
power of attorney by any one of them, before the Office of Industrial Property of the
name, before the Office of Industrial Property of the

Given and signed this

Vu pour certification
matérielle de la Signature
NOTARY SHOULD EXECUTE OTHER SIDE
de M. GASQUET
Pour la Présence

M. GARAGNON

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

Estados Unidos de América
Estado de {ss
Condado de

A los días del mes de de 20
compareció personalmente ante mí, Notario
Público en y por el condado antes citado,

a quien doy fe de conocer y me consta
que es/son la persona descrita y firmante del
documento que precede, declarando ante mí que
otorga el mismo para los fines y propósitos que en él
se expresan.

Notary Public (Notario Público).

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

Estados Unidos de América
Estado de {ss
Condado de

A los días del mes de de 20
compareció personalmente ante
mí, Notario Público en y por el condado antes citado,

a quien doy fe de conocer y me consta
que es/son la persona descrita y firmante del
documento que precede, declarando ante mí que
otorga el mismo para los fines y propósitos que en él
se expresan.

Notary Public (Notario Público).

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Estados Unidos de América
Estado de {ss
Condado de

Hoy de de 20, compareció
a quien conozco y
de quien me consta que firmó el anterior documento,
y quien debidamente juramentado declaró y dijo que
él es

de
la compañía nombrada en
el documento, que antecede, una sociedad
debidamente organizada y existente conforme a las
leyes del Estado de Estados
Unidos de América, domiciliada en la ciudad de

Condado de
Estado de Estados Unidos de
América y legalmente constituida para un período de
duración que aún no ha terminado; que el declarante
está autorizado por dicha Compañía para conferir
este poder; que el sello estampado por él al pie de tal
poder, en nombre y en representación de la
expresada Compañía, es el sello oficial de ella; y que
el objeto para el cual se confiere este instrumento
está comprendido dentro del de la sociedad.

El suscrito Notario ha visto los Estatutos de
incorporación firmados en
Estado de con fecha
y certifica que de conformidad con la legislación de
dicho Estado la anterior declaración juramentada es
prueba suficiente de que los hechos sobre que ella
versa son ciertos o verdaderos, de lo cual da fe.

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

United States of America
State of {ss
County of

On this day of 20, personally
appeared before me, a Notary Public, in and for the
above mentioned county,

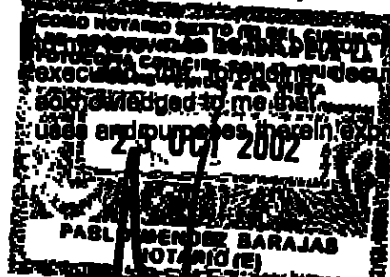
to me known to be the person described in and
who executed the foregoing document, and who duly
acknowledged to me that executed same for the
uses and purposes therein expressed.

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

United States of America
State of {ss
County of

On this day of 20, personally
appeared before me, a Notary Public, in and for the
above mentioned county,

described in and who
executed the foregoing document, and who duly
acknowledged to me that executed same for the
uses and purposes therein expressed.



NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

United States of America
State of {ss
County of

On this day of 20
personally
came

to me known, and known to me to be the person who
signed the foregoing instrument, who, being by me
duly sworn did depose and say that he is the

of
the company named
within, a Corporation organized and existing under
the laws of the State of United States
of America; domiciled at the City of
County of State of
United States of America, and legally constituted for
a period of tenure not yet expired; that the deponent
is authorized by said Company to confer this power
of attorney; that the seal affixed hereunto by the
deponent in the name and on behalf of said
Corporation is the corporate seal thereof, and that the
purpose for which this instrument is granted is
included within the corporate purposes of the
Company.

The undersigned Notary Public has seen the articles
of Incorporation of said Corporation executed at
State of under date of

and hereby
certifies that under the laws of said State the
foregoing acknowledgment is sufficient proof that the
facts therein contained are true, which he attests.



19

Daniel MOLLARD – Michel BRUGGMANN – Michel BOULOC

NOTAIRES ASSOCIES



ATTESTATION

JE SOUSSIGNE Maître Daniel MOLLARD Notaire Associé de la Société Civile Professionnelle "Daniel MOLLARD, Michel BRUGGMANN, Michel BOULOC, notaires associés", titulaire de l'Office Notarial de NEUVILLE-SUR-SAONE, 2 bis, rue Jacques,

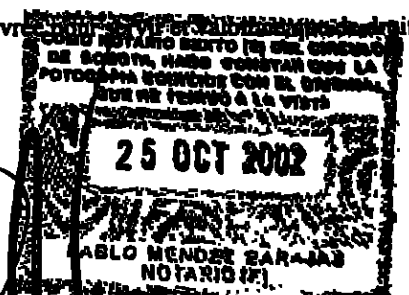
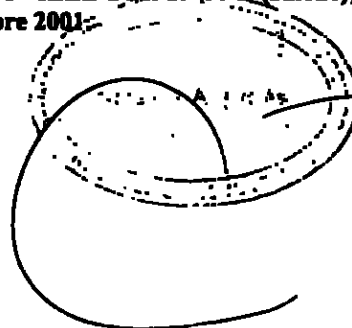
CERTIFIE ET ATTESTE que :

La Société dénommée COATEX, Société Anonyme au capital de 10000000 EUROS, dont le siège est à GENAY (69730), 35 rue Ampère, identifiée au SIREN sous le numéro 971509070 et immatriculée au Registre du Commerce et des Sociétés de LYON :

- A été transformée en une SOCIETE PAR ACTIONS SIMPLIFIEE par décision d'une assemblée générale extraordinaire du 28 novembre 2000, et qu'en conséquence, la société SAS COATEX a bien une existence légale en tant que société française inscrite au Registre du Commerce et des sociétés en cette qualité sous le numéro 971509070 RCS LYON.

- que la société SAS COATEX est habilitée à être représentée par son Président Directeur Général : Monsieur GASQUET Dominique, né le 8 juin 1939 à ALGER, demeurant : route de Saint Siste 13810 EYGALIERES et qu'il a tous les pouvoirs pour représenter ladite société SAS COATEX

EN FOI DE QUOI la présente attestation est délivrée à Monsieur GASQUET Dominique.
FAIT A NEUVILLE-SUR-SAONE (Rhône),
LE 15 octobre 2001.



APOSTILLE
 (Convention de La Haye du 5 octobre 1961)
 COLOMBIE

1. — République française
 Le présent acte public

2. — a été signé par HOUAN Daniel

3. — agissant en qualité de Notaire

4. — est revêtu du sceau de la ville de
Nouille-sur-Saône (Rhône)

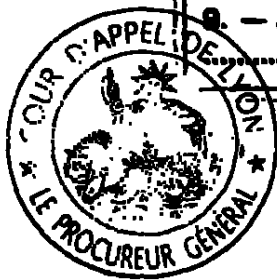
Attesté

5. — à 14h 6. — le 16 NOV 2001

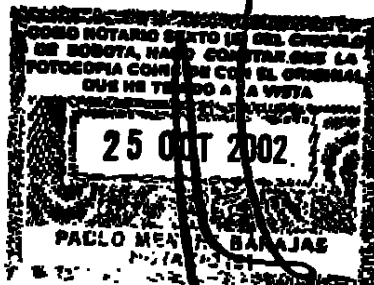
7. — Par le Procureur général près la cour d'appel

8. — sous n° 2303

9. — Sceau 10. — Signature [Signature]



Folio 11: Extracto de Publicación
 Folio 12: Tarjeta de Autor
 Folio 13: Tarjeta tematicas
 08.09.03
 Gabriel [Signature]





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

Colombie

1. — République française

Le présent acte public

2. — a été signé par Paul Gaudin

3. — agissant en qualité de Responsable

4. — est revêtu du sceau de Chambre de Commerce et d'Industrie de Lyon

(Rhône)

Attesté

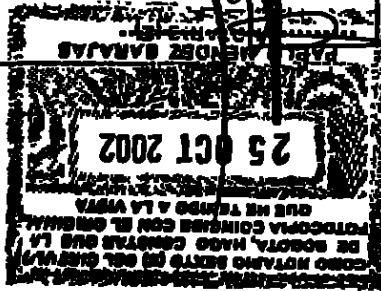
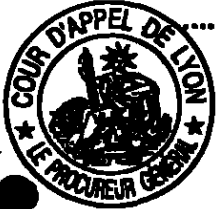
14 AOÛT 2002

5. — à Lyon 6. — le

7. — Par le Procureur général près la cour d'appel

8. — sous n° 5976

9. — Sceau 10. Signature



TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

(PCT Artículo 18 y Reglas 43 y 44)

Registro de referencia del solicitante o agente BR0091/PCT	PARA FUTURAS ACCIONES ver Notificación o Transmisión del Reporte de Búsqueda Internacional (Forma PCT/ISA/220) así como, donde aplique, el ítem 5 a continuación.	
Solicitud internacional No. PCT/FR01/04025	Fecha de registro internacional (día/mes/año) 18/12/2001	Fecha de Prioridad (Primera) (día/mes/año) 20/12/2000
Solicitante COATEX S.A.S.		

Este Reporte de Búsqueda Internacional ha sido preparado por esta Autoridad de Búsqueda Internacional y es transmitido al solicitante según el Artículo 18. Una copia será transmitida a la Oficina Internacional.

Este Reporte de Búsqueda Internacional consta de un total de 3 hojas.

☒ También está acompañado de una copia de cada documento técnico anterior citado en este reporte.

1. Bases del reporte

a. Respecto al lenguaje, la búsqueda internacional se llevó a cabo según la solicitud internacional en el lenguaje en el cual se presentó, a menos que se indique de otro modo en este ítem.

☐ la búsqueda internacional se llevó a cabo según la traducción de la solicitud internacional proporcionada a esta Autoridad (Regla 23.1(b)).

b. Respecto a una secuencia de ácido nucleótico y/o amino revelado en la solicitud internacional, la búsqueda internacional se llevó a cabo según la lista de la secuencia:

☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita.

☐ presentada junto con la solicitud internacional en forma legible por computador.

☐ proporcionada subsiguientemente a esta Autoridad en forma escrita.

☐ proporcionada subsiguientemente a esta Autoridad en forma legible por computador.

☐ se ha proporcionado la afirmación de que el listado de secuencias escrito proporcionado subsiguientemente no va más allá de la revelación en la solicitud internacional según se presentó.

☐ se ha proporcionado la afirmación de que la información registrada en forma legible por computador es idéntica al listado de la secuencia escrita.

2. ☐ Ciertas reivindicaciones no pudieron localizarse (Ver Casilla I).

3. ☐ Falta unidad de invención (ver Casilla II).

4. Respecto al título,

☐ El texto es aprobado según lo presenta el solicitante.

☒ Esta Autoridad ha establecido que el texto se lee así:

AGENTE DE AYUDA A LA MOLIENDA DE MATERIALES MINERALES EN SUSPENSIÓN ACUOSA, SUSPENSIONES ACUOSAS OBTENIDAS Y SUS UTILIZACIONES.

5. Respecto al resumen,

☒ El texto es aprobado según lo presenta el solicitante.

☐ Esta Autoridad ha establecido el texto de acuerdo con la Norma 38.2(b), según aparece en el Recuadro III. El solicitante puede, un mes después de la fecha de haber enviado por correo este reporte de búsqueda internacional, presentar comentarios a esta Autoridad.

6. La figura de los dibujos que se publicará con el resumen es la Figura No.

☐ como lo sugirió el solicitante.

☐ porque el solicitante no sugirió una figura.

☐ porque esta figura caracteriza mejor a la invención.

☒ Ninguna de las figuras.

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/FR 01/04025

A. CLASIFICACION DE MATERIA

CIB 7 B02C23/06 C09C3/10 C09C3/04 D21H19/58 C09D17/00
B01F17/00

Según la Clasificación de Patentes Internacional (CPI) o según la clasificación nacional y la CPI

B. CAMPOS BUSCADOS

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de símbolos de clasificación)

CIB 7 B02C C09C D21H C09D B01F

Documentación buscada fuera de documentación mínima hasta donde dichos documentos se incluyan en los campos buscados

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea práctico, buscar términos usados)

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Citación de documento, con indicación, donde sea apropiado, de los textos relevantes	Relevante a la reivindicación No.
X	EP 0 100 948 A (COATEX SA) Febrero 22, 1984 (1984-02-22) Citado en la solicitud Página 13, línea 16 - página 14, línea 22 Página 31, línea 16 - línea 22	1-3, 5-9
P, X	WO 01 48093 A (JACQUEMET CHRISTIAN; COATEX SA (FR); MONGOIN JACQUES (FR); SUAU JE) Julio 5, 2001 (2001-07-05) Página 23	1, 3, 5, 6
A	EP 0 113 048 A (BASF AG) Julio 11, 1984 (1984-07-11) El documento completo	1
A	WO 99 23185 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) Mayo 14, 1999 (1999-05-14) Resumen	1
	----- --/--	

☒ En el recuadro C se enumeran más documentos.

☒ En el anexo se enumeran miembros de la familia de patentes.

* Categorías especiales de documentos citados:

'A' documento que define el estado general de la técnica el cual no se considera de relevancia particular

'E' documento anterior pero publicado en o después de la fecha de presentación internacional

'L' documento que puede arrojar dudas sobre reivindicaciones de prioridad o que se cita para establecer la fecha de publicación de otra citación u otra razón especial (según se especifica)

'O' documento que se refiere a una revelación oral, uso, exhibición u otros medios

'P' documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero después de la fecha de prioridad reivindicada

'T' documento posterior publicado después de la fecha de presentación internacional o fecha de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud pero citado para entender el principio o teoría que sustenta la invención

'X' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se toma solo

'Y' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se combina con uno o más documentos, siendo dicha combinación obvia para una persona experta en la técnica

'&' documento miembro de la misma familia de patentes

Fecha de la terminación real de la búsqueda internacional

Junio 10 de 2002

Fecha de envío por correo del reporte de búsqueda internacional

17/06/2002

Nombre y dirección de correo de ISA

Oficina de Patentes Europea P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040 Tx 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Funcionario autorizado

De La Morinerie, B

26
14

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/IFR 01/04025

C. (Continuación) DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Citación de documento, con indicación, donde sea apropiado, de los textos relevantes	Relevante a la reivindicación No.
A	EP 0 278 880 A (COATEX SA) Agosto 17, 1988 (1988-08-17) Citado en la solicitud —	
A	EP 0 542 643 A (COATEX SA) Mayo 19, 1993 (1993-05-19) Citado en la solicitud —	
A	EP 0 542 644 A (COATEX SA) Mayo 19, 1993 (1993-05-19) Citado en la solicitud —	

7
15

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL
Informe sobre miembros de familia de patentes

Solicitud Internacional No.
PCT/FR 01/04025

Documento de patente citado en el reporte de búsqueda			Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes			Fecha de publicación
EP	0100948	A	22-02-1984	FR	2531444	A1	10-02-1984
				AT	26294	T	15-04-1987
				AU	570006	B2	03-03-1988
				AU	1742783	A	09-02-1984
				CA	1210199	A1	19-08-1986
				DE	3370647	D1	07-05-1987
				EP	0100948	A1	22-02-1984
				JP	59047265	A	16-03-1984
				NO	832767	A, B,	07-02-1984
				US	4840985	A	20-06-1989
				ZA	8305572	A	28-03-1984
WO	0148093	A	05-07-2001	FR	2802830	A1	29-06-2001
				AU	2688401	A	09-07-2001
				WO	0148093	A1	05-07-2001
EP	0113048	A	11-07-1984	DE	3244989	A1	07-06-1984
				DE	3320864	A1	13-12-1984
				AT	20353	T	15-06-1986
				CA	1241497	A1	30-08-1988
				DE	3364096	D1	17-07-1986
				EP	0113048	A1	11-07-1984
				JP	59113009	A	29-06-1984
WO	9923185	A	14-05-1999	WO	9923185	A1	14-05-1999
				JP	2984926	B2	29-11-1999
				JP	11217534	A	10-08-1999
EP	0278880	A	17-08-1988	FR	2610637	A1	12-08-1988
				AT	67515	T	15-10-1991
				AU	603863	B2	29-11-1990
				AU	1162688	A	18-08-1988
				CA	1335469	A1	02-05-1995
				DE	3864845	D1	24-10-1991
				EP	0278880	A1	17-08-1988
				ES	2026271	T3	16-04-1992
				FI	880615	A, B,	12-08-1988
				JP	63196666	A	15-08-1988
				NO	175983	B	03-10-1994
				US	4842651	A	27-06-1989
EP	0542643	A	19-05-1993	FR	2683536	A1	14-05-1993
				FR	2683539	A1	14-05-1993
				DE	69224150	D1	26-02-1998
				DE	69224150	T2	15-10-1998
				EP	0542643	A1	19-05-1993
				ES	2113933	T3	16-05-1998
				FI	925113	A	13-05-1993
				HK	1006061	A1	05-02-1999
				US	5569702	A	29-10-1996
				US	5736601	A	07-04-1998
EP	0542644	A	19-05-1993	US	5432238	A	11-07-1995
				FR	2683537	A1	14-05-1993
				FR	2683538	A1	14-05-1993
				AT	129002	T	15-10-1995
				AU	656634	B2	09-02-1995
				AU	2829392	A	13-05-1993

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL
Informe sobre miembros de familia de patentes

Solicitud Internacional No.
PCT/FR 01/04025

Documento de patente citado en el reporte de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 0542644 A		BR 9204373 A	18-05-1993
		CA 2080961 A1	13-05-1993
		DE 69205394 D1	16-11-1995
		DE 69205394 T2	05-06-1996
		DK 542644 T3	05-02-1996
		EP 0542644 A1	19-05-1993
		ES 2078713 T3	16-12-1995
		FI 925114 A	13-05-1993
		HK 1006029 A1	05-02-1999
		MX 9206281 A1	01-08-1993
		NO 924256 A	14-05-1993
		NZ 244982 A	27-06-1995
		US 5534586 A	09-07-1996
		US 5432239 A	11-07-1995

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

17 JUN 2002

19
17

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
LA RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
OU DE LA DECLARATION

(règle 44.1 du PCT)

Destinataire COATEX S.A. A l'att. de Hessant, Eric 35 RUE AMP RE Z.I. LYON NORD F-69730 GENAY FRANCE
--

Date d'expédition (jour/mois/année)	17/06/2002
---	------------

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR0091/PCT
--

POUR SUITE A DONNER voir les paragraphes 1 et 4 ci-après
--

Demande internationale n° PCT/FR 01/04025

Date du dépôt international (jour/mois/année)	18/12/2001
---	------------

Déposant COATEX S.A.S.

1. ☒ Il est notifié au déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint. Dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 : Le déposant peut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46): Quand? Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes figurant sur la feuille d'accompagnement. Où? Directement auprès du Bureau International de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse n° de télécopieur: (41-22)740.14.35 Pour des instructions plus détaillées, voir les notes sur la feuille d'accompagnement.
2. ☐ Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue à l'article 17.2(a), est transmise ci-joint.
3. ☐ En ce qui concerne la réserve pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié au déposant que ☐ la réserve ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête du déposant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices désignés. ☐ la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.
4. Mesure(s) consécutive(s) : Il est rappelé au déposant ce qui suit: Peu après l'expiration d'un délai de 18 mois à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le Bureau international. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international une déclaration de retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles 90bis.1 et 90bis.3, respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale. Dans un délai de 19 mois à compter de la date de priorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire international s'il souhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité (ou même au-delà dans certains offices). Dans un délai de 20 mois à compter de la date de priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture de la phase nationale auprès de tous les offices désignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire international ou dans une election ultérieure avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou qui ne pouvaient pas être élus parce qu'ils ne sont pas liés par le chapitre II.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016
--

Fonctionnaire autorisé Toñi Muñoz-Manneken
--

Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces dernières qui priment. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou à une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains Etats.

Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiées que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la demande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

Quand?

Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

Comment?

Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renuméroter les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Quels documents doivent/pourvent accompagner les modifications?

Lettre (instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande internationale est l'anglais, la lettre doit être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.

La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque revendication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle;
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

Les exemples suivants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:

1. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
2. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11]:
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11."
3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]:
"Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées." ou
"Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]:
"Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 18 et 19 supprimées; revendications 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

"Déclaration selon l'article 19.1)" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces dernières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

Elle doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)".

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce dernier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

Conséquence du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée

Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

Conséquence au regard de la traduction de la demande internationale lors de l'ouverture de la phase nationale

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR0091/PCT	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 01/ 04025	Date du dépôt international(jour/mois/année) 18/12/2001	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 20/12/2000
Déposant COATEX S.A.S.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau International.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant la recherche internationale a été effectuée sur la base du listing des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listing des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listing des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☒ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

AGENT D'AIDE AU BROYAGE DE MATERIAUX EN SUSPENSION AQUEUSE, SUSPENSIONS ET LEURS UTILISATIONS.

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B02C23/06 C09C3/10 C09C3/04 D21H19/58 C09D17/00 B01F17/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B02C C09C D21H C09D B01F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 100 948 A (COATEX SA) 22 février 1984 (1984-02-22) cité dans la demande page 13, ligne 16 - page 14, ligne 22 page 31, ligne 16 - ligne 22 ----	1-3, 5-9
P, X	WO 01 48093 A (JACQUEMET CHRISTIAN ; COATEX SA (FR); MONGOIN JACQUES (FR); SUAU JE) 5 juillet 2001 (2001-07-05) page 23 ----	1, 3, 5, 6
A	EP 0 113 048 A (BASF AG) 11 juillet 1984 (1984-07-11) le document en entier ----	1
A	WO 99 23185 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 14 mai 1999 (1999-05-14) abrége ----- -/-	1
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)		
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention		
"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément		
"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier		
"Z" 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
10 juin 2002		17/06/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé De La Morinerie, B

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 278 880 A (COATEX SA) 17 août 1988 (1988-08-17) cité dans la demande ---	
A	EP 0 542 643 A (COATEX SA) 19 mai 1993 (1993-05-19) cité dans la demande ---	
A	EP 0 542 644 A (COATEX SA) 19 mai 1993 (1993-05-19) cité dans la demande -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/04025

23

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0100948	A	22-02-1984	FR 2531444 A1	10-02-1984
			AT 26294 T	15-04-1987
			AU 570006 B2	03-03-1988
			AU 1742783 A	09-02-1984
			CA 1210199 A1	19-08-1986
			DE 3370647 D1	07-05-1987
			EP 0100948 A1	22-02-1984
			JP 59047265 A	16-03-1984
			NO 832767 A ,B,	07-02-1984
			US 4840985 A	20-06-1989
			ZA 8305572 A	28-03-1984
WO 0148093	A	05-07-2001	FR 2802830 A1	29-06-2001
			AU 2688401 A	09-07-2001
			WO 0148093 A1	05-07-2001
EP 0113048	A	11-07-1984	DE 3244989 A1	07-06-1984
			DE 3320864 A1	13-12-1984
			AT 20353 T	15-06-1986
			CA 1241497 A1	30-08-1988
			DE 3364096 D1	17-07-1986
			EP 0113048 A1	11-07-1984
			JP 59113009 A	29-06-1984
WO 9923185	A	14-05-1999	WO 9923185 A1	14-05-1999
			JP 2984926 B2	29-11-1999
			JP 11217534 A	10-08-1999
EP 0278880	A	17-08-1988	FR 2610637 A1	12-08-1988
			AT 67515 T	15-10-1991
			AU 603863 B2	29-11-1990
			AU 1162688 A	18-08-1988
			CA 1335469 A1	02-05-1995
			DE 3864845 D1	24-10-1991
			EP 0278880 A1	17-08-1988
			ES 2026271 T3	16-04-1992
			FI 880615 A ,B,	12-08-1988
			JP 63196666 A	15-08-1988
			NO 175983 B	03-10-1994
			US 4842651 A	27-06-1989
EP 0542643	A	19-05-1993	FR 2683536 A1	14-05-1993
			FR 2683539 A1	14-05-1993
			DE 69224150 D1	26-02-1998
			DE 69224150 T2	15-10-1998
			EP 0542643 A1	19-05-1993
			ES 2113933 T3	16-05-1998
			FI 925113 A	13-05-1993
			HK 1006061 A1	05-02-1999
			US 5569702 A	29-10-1996
			US 5736601 A	07-04-1998
			US 5432238 A	11-07-1995
EP 0542644	A	19-05-1993	FR 2683537 A1	14-05-1993
			FR 2683538 A1	14-05-1993
			AT 129002 T	15-10-1995
			AU 656634 B2	09-02-1995
			AU 2829392 A	13-05-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/04025

24

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0542644 A		BR 9204373 A	18-05-1993
		CA 2080961 A1	13-05-1993
		DE 69205394 D1	16-11-1995
		DE 69205394 T2	05-06-1996
		DK 542644 T3	05-02-1996
		EP 0542644 A1	19-05-1993
		ES 2078713 T3	16-12-1995
		FI 925114 A	13-05-1993
		HK 1006029 A1	05-02-1999
		MX 9206281 A1	01-08-1993
		NO 924256 A	14-05-1993
		NZ 244982 A	27-06-1995
		US 5534586 A	09-07-1996
		US 5432239 A	11-07-1995

**DOCUMENTOS ANEXOS AL REPORTE DE
BUSQUEDA INTERNACIONAL**

1. EP 0 100 948 A
2. WO 01 48093 A
3. EP 0 113 048 A
4. WO 99 23185 A
5. EP 0 278 880 A
6. EP 0 542 643 A
7. EP 0 542 644 A

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(31) Numéro de dépôt: 83107238.4

(51) Int. Cl.³: C 09 D 17/00
C 09 C 3/00

(22) Date de dépôt: 23.07.83

(30) Priorité: 06.08.82 FR 8214030

(43) Date de publication de la demande:
22.02.84 Bulletin 84/8

(54) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT LI NL SE

(71) Demandeur: Société COATEX, Société Anonyme
38 Cours Aristide Briand
F-69300 Caluire(FR)

(72) Inventeur: Ravet, George
La Gulgonnière, rte de Lyon St. Genis les Ollières
F-69290 Craponne(FR)

(72) Inventeur: Roussel, Jacky
Bains
F-01400 Châtillon sur Chalaronne(FR)

(72) Inventeur: Gonnet, Olivier
Les Douze St. Jean de Thurigneux
F-01380 St. André de Corey(FR)

(74) Mandataire: Eggert, Hans-Gunther, Dr.
Räderscheldtstrasse 1
D-5000 Köln 41(DE)

(56) Agent de broyage à base de polymères et/ou copolymères acryliques pour suspensions aqueuses de matériaux minéraux grossiers en vue d'applications pigmentaires.

(57) Agent de broyage à base de polymères et/ou copolymères acryliques pour suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers en vue d'applications pigmentaires.

Agent de broyage pour suspension aqueuse de matériaux minéraux en vue d'applications pigmentaires, constitué par un polymère et/ou copolymère acrylique acide qui est partiellement neutralisé par au moins un agent de neutralisation disposant d'au moins une fonction monovalente.

L'agent de broyage selon l'invention s'applique plus particulièrement au domaine de la préparation par broyage de matériaux minéraux, tels que le Carbonate de Calcium, les Dolomies, le Sulfate de Calcium, le Kaolin, le Dioxyde de Titane, destinés à des applications pigmentaires dans des applications aussi diversifiées que l'enduction des papiers, la pigmentation des peintures et enduits, la charge des caoutchoucs ou résines synthétiques, la matification des textiles synthétiques.

EP 0 100 948 A1

L'invention concerne un agent amélioré de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers, constitué
5 par des polymères et/ou copolymères acryliques partiellement acides, permettant d'obtenir une suspension aqueuse de particules minérales affinées, destinées en particulier à des applications pigmentaires de dimension inférieure à deux microns et dont au moins 75% d'entre elles ont une
10 dimension inférieure à un micron.

L'invention concerne également l'application nouvelle dudit agent de broyage dans le procédé amélioré de préparation par broyage d'une suspension aqueuse de matériaux minéraux
15 dont la viscosité reste stable dans le temps, assurant ainsi une grande facilité de manipulation et d'application, ledit procédé s'appliquant particulièrement bien au broyage d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium dont la teneur en matière sèche est d'au moins 70% en poids,
20 dont au moins 95% des particules constitutives après broyage, ont une dimension inférieure à deux microns, tandis que 75% d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron.

25 Depuis longtemps déjà, il est connu d'utiliser des substances minérales telles que les Carbonate, Sulfate et Silicate de Calcium, ainsi que le Dioxyde de Titane pour la préparation de produits industriels destinés aux domaines des Peintures, de l'enduction du Papier, des charges pour
30 caoutchoucs et résines synthétiques, etc...

Mais comme ces substances minérales ne possèdent pas une structure naturelle lamellaire ou feuilletée facilitant leur délitage, comme c'est le cas de certaines substances
35 telles que les Silicates d'Aluminium habituellement connus

- sous le nom de Kaolin, l'homme de l'art, doit les transformer par broyage en une suspension aqueuse de grande
- 5 finesse dont les grains constitutifs ont une dimension la plus faible possible, c'est-à-dire inférieure à quelques microns, pour pouvoir les utiliser dans le domaine pigmentaire.
- 10 Par le nombre des publications faites dans ce domaine, la littérature spécialisée révèle l'importance et la complexité du broyage en milieu aqueux, de substances minérales pour obtenir une qualité partiellement affinée autorisant une application pigmentaire. C'est ainsi que
- 15 dans le cas particulier de l'enduction des Papiers, il est bien connu que la masse d'enduction formée de pigments minéraux tels que les Kaolins, le Carbonate, le Sulfate de Calcium, ainsi que le Dioxyde de Titane mis en suspension dans l'eau, contient également des agents
- 20 liants et dispersants ainsi que d'autres adjuvants tels que des épaississants et des agents de coloration. Or, il est souhaitable qu'une telle masse d'enduction dispose d'une viscosité faible et stable pendant la durée de l'enduction pour en faciliter la manipulation et l'application, de même qu'une teneur en matière minérale la plus
- 25 élevée possible afin de diminuer la quantité d'énergie calorifique nécessaire à l'évacuation par séchage de la fraction aqueuse de la masse d'enduction. Une telle suspension, idéale, réunissant toutes ces qualités fondamentales, résoudreait pour l'homme de l'art les problèmes
- 30 bien connus de broyage, de stockage, de transport du lieu de production vers le lieu d'application, enfin de transfert par pompe lors de son utilisation.

Or, il a été constaté que les techniques de broyage en milieu aqueux de substances minérales conduisaient à des suspensions instables dans le temps, en raison des effets de sédimentation des substances minérales et d'augmentation de la viscosité. C'est pourquoi l'homme de l'art s'est résigné, dans les procédés appartenant aux techniques les plus anciennes d'obtention par broyage de substances pigmentaires, à réaliser le broyage en suspension aqueuse de la substance minérale, selon une ou plusieurs opérations successives, puis à sécher et à classifier cette substance broyée en éliminant les particules insuffisamment fines, à séparer les particules minérales ayant la dimension pigmentaire souhaitée, afin d'obtenir une fine poudre minérale à faible teneur en eau. - Ainsi cette fine poudre destinée aux applications pigmentaires est facilement transportable de son lieu de production vers celui de l'utilisation où elle est à nouveau mise en suspension dans l'eau pour être utilisée comme produit pigmentaire.

Dès lors, le fait de ne pas pouvoir conserver la substance minérale pigmentaire sous la forme d'une suspension aqueuse entre les opérations de broyage et d'application, a incité l'homme de l'art à poursuivre des recherches en ce domaine qui consistent en la réalisation de broyage de substances minérales en suspension aqueuse, donnant après broyage une suspension pigmentaire de viscosité faible et stable dans le temps. C'est ainsi, par exemple, qu'est proposé dans le brevet français n° 1 506 724 un procédé de préparation par broyage d'une suspension aqueuse de Carbonate de Calcium, stable dans le temps, qui consiste à former sous agitation une suspension aqueuse contenant 25 à 50% en poids de Carbonate de

Calcium et, à broyer cette matière aqueuse au moyen d'un corps broyant approprié, en présence d'un agent dispersant. Cet agent dispersant est un polymère acrylique soluble dans l'eau, que l'on ajoute au milieu de broyage à raison de 0,2 à 0,4% en poids du Carbonate de Calcium présent. Or, malgré l'indéniable avantage de disposer d'une suspension minérale pigmentaire de bonne stabilité dans le temps, il apparaît qu'une telle suspension présente des inconvénients qui peuvent être considérés comme majeurs par l'homme de l'art. Tel est le cas, par exemple pour la teneur en matière sèche d'une telle suspension destinée au broyage qui doit être impérativement comprise entre 25% et 50% en poids et de préférence égale à env. 40% en poids. Car, dans le cas où cette concentration est inférieure à 25%, le procédé décrit est économiquement peu intéressant à cause de sa faible productivité, et dans le cas où la concentration initiale en matière sèche est supérieure à 50%, l'efficacité du procédé de broyage diminue en raison de la forte augmentation de la viscosité du milieu qui devient un empêchement à la réalisation du broyage lui-même en donnant, de ce fait, une suspension de granulométrie grossière.

Ainsi, quand la concentration en matière sèche de la suspension destinée au broyage est choisie dans le domaine de 25% à 50% en poids, la granulométrie du Carbonate de Calcium obtenue après une très longue période de broyage en présence de l'agent de dispersion peut être considérée comme favorable pour les applications pigmentaires, puisque 95% des particules ont leur plus grande dimension inférieure à deux microns.

Le fait de ne pas pouvoir pratiquer le broyage d'une suspension aqueuse de substances minérales à concentration supérieure à 50% à cause de l'augmentation brutale de la viscosité, a incité l'homme de l'art à trouver une nouvelle voie. Il a, dès lors, été proposé des procédés de mise en suspension aqueuse, et non plus de broyage, de substances minérales à haute teneur en matière sèche. Le brevet français n° 1 562 326 par exemple, relate un procédé de préparation d'une suspension aqueuse de substances minérales. Le but poursuivi par ce procédé consiste à obtenir une suspension aqueuse hautement concentrée en matière sèche et suffisamment stable pour qu'elle puisse être transportée sous cette forme depuis son lieu de fabrication jusqu'à son lieu d'exploitation. Le procédé consiste à former une suspension aqueuse de matières minérales contenant de 70 à 85% en poids de matière sèche dont au moins 99% en poids des particules initiales ont une dimension inférieure ou égale à 50 microns, puis à agiter la dite suspension en présence d'un agent dispersant qui peut être un sel de Sodium ou de Potassium d'un acide polyphosphorique, d'un acide polyacrylique, d'un acide polysilicique, etc..., obtenu par leur neutralisation complète au moyen d'un hydroxyde de sodium ou de potassium. Puis cet agent dispersant est introduit à raison de 0,05% à 0,5% en poids par rapport au poids de matière sèche de la dite suspension. L'auteur constate que la teneur en matière sèche de la suspension ne devait pas être supérieure à 85% en poids en raison de la forte augmentation de sa viscosité et ne pouvait pas être inférieure à 70% en poids sans provoquer une sédimentation préjudiciable.

31
29

Ainsi, l'art antérieur propose à l'homme de l'art des solutions qui ne peuvent pas le satisfaire pleinement.

5

L'une de ces solutions concerne le broyage en présence d'un agent dispersant, d'une suspension aqueuse de Carbonate de Calcium trop peu concentrée en matière sèche pour être intéressante, bien qu'elle ait l'avantage de produire une suspension pigmentaire de faible viscosité et bien affinée, donnant jusqu'à 95% de particules de dimension inférieure à deux microns.

10

L'autre de ces solutions concerne la préparation d'une suspension aqueuse à haute teneur en matière sèche, contenant 70% à 85% en poids de matériaux minéraux dont 99% des particules initiales ont une dimension inférieure ou égale à 50 microns, en introduisant dans le milieu un agent dispersant permettant de stabiliser ces particules. Mais ce procédé, bien que fournissant une suspension de faible viscosité, ne peut être retenu car la dimension des particules minérales constitutives est trop irrégulière et grossière pour les applications pigmentaires.

15

20

25

30

Comme les procédés préconisés par la littérature spécialisée ne répondaient pas aux exigences des utilisateurs de disposer de suspension aqueuse pigmentaire qui soit simultanément concentrée en matière sèche, de grande finesse et de viscosité faible et stable dans le temps, la demanderesse à la suite de nombreuses recherches a déjà proposé, dans le brevet français 2 488 814, un nouvel agent de broyage de substances minérales en milieu aqueux, permettant d'obtenir une suspension pigmentaire possédant les qualités souhaitées par l'apporteur. Cet

agent de broyage, formé de polymères et/ou copolymères acryliques alcalins, est constitué par la seule fraction de ces polymères et/ou copolymères acryliques alcalins dont la viscosité spécifique se situe entre 0,3 et 0,8.

En effet, comme l'art antérieur l'avait exprimé, il était bien connu d'utiliser les polymères et/ou copolymères acryliques alcalins comme agent de dispersion des substances minérales en suspension aqueuse, mais non comme agent de broyage. Pour ce faire, ces polymères et/ou copolymères acryliques alcalins sont préparés selon des procédés connus, par polymérisation radicalaire de l'acide acrylique en présence de régulateurs de polymérisation tels que par exemple des composés organiques à base d'Hydroxylamine et en présence d'initiateurs de polymérisation tels que les Peroxydes et les Persels, par exemple l'Eau Oxygénée, les Persulfates, etc... et en opérant une neutralisation du polymérisat. Puis ce polymérisat est alors introduit en quantité adéquate dans la suspension aqueuse de matières minérales soumise à une agitation afin de favoriser la dispersion de la charge minérale.

Or, lors de ses recherches, la demanderesse souhaitant réaliser un broyage amélioré des matériaux minéraux en suspension aqueuse a tenté d'utiliser un tel polymérisat comme "agent de broyage" en l'introduisant dans la suspension des substances minérales contenant au moins 50% en poids de matières sèches, pourcentage qui avait été précisé dans l'art antérieur comme charge limite à ne pas dépasser et elle a alors observé que la suspension ainsi préparée et soumise à broyage devenait hautement visqueuse, de telle sorte qu'il s'avérait inopérant dans ces conditions, de broyer ou même de disperser d'une manière satisfaisante les matériaux minéraux.

5 Forte de cette constatation, la Demanderesse a alors re-
cherché d'une manière approfondie, les causes fondamenta-
les de l'augmentation de la viscosité, au cours de l'opé-
ration de broyage, de la suspension aqueuse de matériaux
minéraux, hautement concentrée en matière sèche et a ob-
servé que l'augmentation de la viscosité de la suspension
10 était conditionnée par la viscosité spécifique moyenne
des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins uti-
lisés comme agents de broyage et de viscosité spécifique
moyenne inférieure à 0,8. Dès lors, en pratiquant de nom-
breuses opérations de broyage de suspensions aqueuses,
hautement chargées en matériaux minéraux, la Demanderesse
15 a pu établir que la seule fraction des polymères et copo-
lymères acryliques alcalins qui possède les qualités fon-
damentales d'un agent de broyage, est celle dont la vis-
cosité spécifique se situe entre 0,3 et 0,8. Un tel agent
de broyage décrit dans le brevet français 2 488 814 offre
20 un progrès important à l'égard de l'art antérieur jusqu'
alors connu, puisque cette fraction de polymères et/ou
copolymères acryliques alcalins autorise la transformation
par broyage en suspension aqueuse à haute concentration
en matière sèche, de substances minérales grossières en
25 des particules très fines dont 95% d'entre elles ont une
dimension inférieure à deux microns et dont 75% au m ins
d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron,
mais également l'obtention d'une suspension de substances
minérales très fines dont la viscosité est beaucoup plus
30 faible que celle obtenue par l'usage des adjuvants pré-
conisés dans l'art antérieur.

Toutefois il a été constaté, malgré les améliorations
considérables apportées par cet agent de broyage, que la
35 viscosité des suspensions de particules minérales très

5 fines, résultant du broyage en présence de cet agent, n'était pas absolument stable dans le temps, cette viscosité après huit jours de repos par exemple, pouvant être de deux à cinq fois supérieure à celle mesurée sur ces mêmes suspensions, dès leur sortie du broyage.

10 Dès lors que les procédés préconisés, ne répondaient pas aux exigences des utilisateurs, de disposer d'une suspension aqueuse pigmentaire qui soit simultanément concentrée en matière sèche, de grande finesse et de viscosité faible et stable dans le temps, la Demanderesse poursuivant ses recherches a trouvé et mis au point un agent de broyage
15 des substances minérales, en milieu aqueux, permettant d'obtenir une suspension pigmentaire possédant les qualités souhaitées tout en éliminant les inconvénients précités.

20 Selon l'invention, l'agent de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers, destiné à des applications pigmentaires constitué par les polymères et/ou copolymères acryliques acides obtenus selon les procédés connus de polymérisation, se caractérise en ce
25 qu'il est formé par lesdits polymères et/ou copolymères partiellement neutralisés par au moins un agent de neutralisation disposant d'au moins une fonction monovalente.

Il est apparu, en effet à la demanderesse lors des multiples essais de broyage qu'elle a été amenée à effectuer
30 en présence d'un agent de broyage, qu'il était possible de réaliser des suspensions aqueuses pigmentaires, simultanément concentrées en matière sèche, de grande finesse, de viscosité faible et également très stable dans le temps;

cette stabilité étant une amélioration substantielle à l'égard des résultats acquis dans l'art antérieur, à condition que ledit agent de broyage soit constitué par des polymères et/ou copolymères acryliques partiellement neutralisés.

Les polymères et/ou copolymères acryliques destinés à être utilisés comme agent de broyage selon l'invention résultent de la polymérisation de l'un au moins des monomères ou comonomères suivants: acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undecylénique, angélique, hydroxyacrylique, l'acroléine, l'acrylamide, l'acrylonitrile, les esters des acides acryliques et méthacryliques et en particulier le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, les imidazoles, vinylpyrrolidone, vinylcaprolactame, l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, la méthylvinylcétone, polymérisation selon les procédés connus en milieu aqueux, alcoolique, hydroalcoolique, aromatique ou aliphatique.

Ainsi le milieu de polymérisation peut être l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, ou encore le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène, le mercaptoéthanol, le tertiododécylmercaptan, l'acide thioglycolique et ses esters, le n'dodécylmercaptan,

- les acides acétique, tartrique, lactique, citrique, gluconique, glucoheptonique, l'acide 2 mercaptopropionique, le thiodiéthanol, les solvants halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, le chlorure de méthyle, les éthers de monopropyléneglycol, diéthyléneglycol.
- 5
- 10 Les polymères et/ou copolymères acryliques destinés à être utilisés comme agent de broyage selon l'invention ont généralement une viscosité spécifique au plus égale à 25 et de préférence au plus égale à 10. Ces polymères résultent comme cela a déjà été dit, de la polymérisation
- 15 qui se pratique selon des procédés connus, en présence des initiateurs et régulateurs bien connus de l'homme de l'art.
- Dès la fin de la polymérisation, la solution du polymérisat obtenu est partiellement neutralisée au moyen d'un agent de neutralisation approprié.
- 20
- L'agent de neutralisation dispose au moins d'une fonction monovalente, c'est-à-dire qu'il peut disposer d'une fonction monovalente ou d'une fonction polyvalente ou bien
- 25 simultanément d'au moins deux fonctions monovalentes et d'au moins deux fonctions polyvalentes.
- En particulier, l'agent de neutralisation, peut être souhaitablement constitué par le mélange d'au moins un agent de neutralisation disposant d'au moins une fonction monovalente avec au moins un agent de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente.
- 30

Quand l'agent de neutralisation dispose d'une fonction monovalente, il appartient au groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore l'ammonium, ou bien les amines primaires, secondaires ou tertiaires alyphatiques et/ou cycliques telles que par exemple les éthanolamines (mono, di, tri-éthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine.

Quand l'agent de neutralisation dispose d'une fonction polyvalente, il appartient au groupe constitué par les cations alcalino terreux, en particulier, le magnésium et le calcium, ou encore le zinc et l'aluminium.

Le taux de neutralisation partielle des sites actifs du polymérisat en solution, conduisant à l'agent de broyage selon l'invention, est au plus de 0,98, généralement compris entre 0,40 et 0,96 et préférentiellement choisi entre 0,50 et 0,75.

Il est évident et la demanderesse l'a vérifié, que le taux de neutralisation partielle des sites acides peut être obtenu, par équivalence, par mélange de fractions appropriées de polymères et/ou copolymères totalement neutralisés et complètement acides.

Selon une variante, les polymères et/ou copolymères acryliques, destinés être utilisés comme agent de broyage selon l'invention peuvent être constitués par la seule fraction de ces polymères et/ou copolymères partiellement neutralisés dont la viscosité spécifique se situe entre 0,3 et 0,8.

Dans ce cas, la fraction du polymère et/ou copolymère acrylique de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 destinée à être utilisée comme agent de broyage est généralement isolée et extraite de la solution qui résulte de la polymérisation de l'un au moins des monomères précités selon les procédés connus. Dès la fin de la polymérisation qui s'est pratiquée en présence des initiateurs et régulateurs bien connus de l'homme de l'art, la solution du polymérisat obtenu est partiellement neutralisée par au moins un agent de neutralisation disposant d'au moins une fonction monovalente, comme cela a déjà été décrit.

La solution du polymérisat ainsi neutralisé est ensuite traitée selon les procédés connus de l'homme de l'art, par un solvant polaire appartenant au groupe constitué par le Méthanol, l'Ethanol, le Propanol, l'Isopropanol, l'Acétone, le Tétrahydrofurane. Dès lors, il se produit une séparation en deux phases. La phase la moins dense, comportant la majeure fraction du solvant polaire et la fraction de polymère et/ou copolymère acrylique indésirable, est éliminée tandis que la phase aqueuse la plus dense est recueillie et constitue la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins dont la viscosité spécifique est comprise entre 0,3 et 0,8.

Il est également possible et souhaitable dans certains cas d'affiner encore la sélection de la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins en traitant à nouveau la phase aqueuse la plus dense précédemment recueillie, au moyen d'une nouvelle quantité de solvant polaire, qui peut être différent de celui initiale-

35
33

0100948

- 14 -

83 107 238.4

ment utilisé, ou qui peut encore être un mélange de sol-
vants polaires. Il apparait à nouveau deux phases dont la
5 plus dense, la phase aqueuse, est recueillie et constitue
une fraction des polymères et /ou copolymères acryliques
partiellement neutralisés dont la viscosité spécifique se
situe dans un domaine plus étroit. En pratique, il s'est
révélé intéressant de sélectionner la fraction des poly-
10 mères et/ou copolymères acryliques partiellement neutra-
lisés dont la viscosité spécifique est comprise entre 0,35
et 0,70.

En pratique, la phase liquide résultant de la polymérisa-
15 tion et contenant les polymères et/ou copolymères acryli-
ques, partiellement neutralisée, peut être utilisée sous
cette forme comme agent de broyage des substances minérales
à porphyriser mais elle peut également être traitée par
tous moyens connus, pour en éliminer cette phase et isoler
20 les polymères et/ou copolymères acryliques partiellement
neutralisés sous la forme d'une fine poudre qui peut être
utilisée sous cette autre forme comme agent de broyage.

Dans le cas de la variante, la température à laquelle s'ef-
25 fectue le traitement de sélection de la fraction de poly-
mère et/ou copolymère acrylique partiellement neutralisée
n'est pas critique par elle-même, puisqu'elle influence le
seul coefficient de partage. En pratique ce traitement de
sélection s'effectue à la température ambiante, mais il
30 n'est pas exclu de la réaliser à des températures plus
élevées.

La viscosité spécifique des polymères et/ou copolymères
acryliques, qui est symbolisée par la lettre " η " est dé-
35 terminée de la manière suivante:

On prépare une solution de polymère et/ou copolymère acrylique neutralisé à 100% (taux de neutralisation = 1) par la Soude pour la mesure, par dissolution de 50g sec du polymère et/ou copolymère dans un litre d'une solution d'eau distillée contenant 60g de NaCl. Puis on mesure avec un viscosimètre capillaire de constante de Baume égale à 0,000105 placé dans un bain thermostaté à 25°C, le temps d'écoulement d'un volume donné de la solution précitée contenant le polymère et/ou copolymère acrylique alcalin, ainsi que le temps d'écoulement du même volume de solution aqueuse de Chlorure de Sodium dépourvue dudit polymère et/ou copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité η grâce à la relation suivante:

$$\eta = \frac{(\text{temps d'écoulement de la solution de polymère}) - (\text{temps d'écoulement de la solution NaCl})}{\text{temps d'écoulement de la solution NaCl}}$$

Le tube capillaire est généralement choisi de telle manière que le temps d'écoulement de la solution de NaCl, dépourvue de polymère et/ou copolymère, soit d'environ 90 à 100 secondes, donnant ainsi des mesures de viscosité spécifique d'une très bonne précision.

L'opération de broyage de la substance minérale à affiner consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent de broyage.

En pratique, on forme une suspension aqueuse de la substance minérale à broyer, dont les grains ont une dimension initiale au plus égale à 50 microns, en une quantité telle que la concentration en matière sèche de ladite suspension est d'au moins 70% en poids.

34
34

A la suspension de la substance minérale à broyer on
ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement
5 comprise entre 0,20 millimètre et 4 millimètres. Le
corps broyant se présente en général sous la forme de
particules de matériaux aussi divers que l'Oxyde de
Silicium, l'Oxyde d'Aluminium, l'Oxyde de Zirconium ou
de leurs mélanges ainsi que les résines synthétiques de
10 haute dureté, les aciers, etc...

Un exemple de composition de tels corps broyants est
donné par le brevet français 2 203 681 qui décrit des
éléments broyants formés de 30 à 70% en poids d'Oxyde de
15 Zirconium, 0,1 à 5% d'Oxyde d'Aluminium et de 5 à 20%
d'Oxyde de Silicium. Le corps broyant est de préférence
ajouté à la suspension en une quantité telle que le rap-
port en poids entre ce matériau de broyage et la subs-
tance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport
2 étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

Le mélange de la suspension et du corps broyant est al rs
soumis à l'action mécanique de brassage telle que celle
qui se produit dans un broyeur classique à microéléments.

25 L'agent de broyage constitué par le polymère et/ou co-
polymère acrylique partiellement neutralisé est égale-
ment introduit au sein du mélange formé par la suspension
aqueuse de substances minérales et par le corps broyant
30 à raison de 0,2 à 2% en poids de la fraction séchée des-
dits polymères par rapport à la masse de la substance
minérale à affiner.

Le temps nécessaire pour aboutir à une excellente finesse de la substance minérale après broyage varie selon la nature et la quantité des substances minérales à porphyriser et selon le mode d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

Les substances minérales à affiner selon le procédé de l'invention peuvent être d'origine très diverses telles que le Carbonate de Calcium et les Dolomies, le Sulfate de Calcium, le Kaolin, le Dioxyde de Titane, c'est-à-dire, toutes les substances minérales qui doivent être broyées pour être utilisables dans des applications aussi diversifiées que l'enduction des papiers, la pigmentation des peintures et enduits, la charge des caoutchoucs ou résines synthétiques, la matification des textiles synthétiques, etc...

Ainsi l'application de l'agent de broyage selon l'invention autorise la transformation par broyage en suspension aqueuse de haute concentration en matière sèche, de substances minérales grossières en des particules très fines dont 95% d'entre elles ont une dimension toujours inférieure à deux microns, et dont 75% au moins d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron et d'obtenir une suspension de substances minérales très fines dont la viscosité est faible et stable dans le temps.

Exemple 1

Cet exemple dont le but est d'illustrer l'art antérieur concerne le broyage du Carbonate de Calcium en présence d'un agent de broyage qui est un Polyacrylate de Sodium obtenus par polymérisation de l'Acide Acrylique en présence d'initiateurs et de régulateurs selon deux procédés connus de l'homme de l'art.

5 Un premier essai concerne le broyage du Carbonate de Calcium en présence de Polyacrylate de Sodium obtenu par polymérisation radicalaire de l'Acide Acrylique dans l'eau, suivie d'une neutralisation complète par l'Hydroxyde de Sodium.

10 Un deuxième essai concerne le broyage du Carbonate de Calcium en présence de Polyacrylate de Sodium obtenu par polymérisation radicalaire de l'Acide Acrylique en milieu aqueux, en présence d'Isopropanol, suivie d'une distillation de l'alcool et d'une neutralisation complète par l'Hydroxyde de Sodium du polymérisat.

15 Ces deux essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux, en effectuant le broyage dans le même appareillage, afin que les résultats obtenus puissent être comparés.

20 Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse de Carbonate de Calcium provenant du gisement d'Orgon (France) ayant une granulométrie inférieure à 43 microns.

25 La suspension aqueuse avait une concentration en matière sèche de 76% en poids par rapport à la masse totale.

30 L'agent de broyage était introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de Carbonate de Calcium à broyer.

5 La suspension circulait dans un broyeur du type Dyno-Mill à cylindre fixe et impulseur tournant dont le corps broyant était constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,5 millimètre à 1,6 millimètres.

10 Le volume total occupé par le corps broyant était de 1150 centimètres cubes tandis que sa masse était de 3040 g.

15 La chambre de broyage avait un volume de 1400 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur était de 10 mètres par secondes.

20 La suspension de Carbonate de Calcium était recyclée à raison de 18 litres par heure.

25 La sortie du broyeur Dyno-Mill était munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

La température lors de chaque essai de broyage était maintenue à 65°C.

30 Le temps de broyage dans les conditions d'expérimentation précitées était compris entre 60 et 100 minutes et exprimait le temps nécessaire pour l'obtention d'une substance minérale broyée dont au moins 75% des particules avaient une dimension inférieure à un micron.

A la fin du broyage, la viscosité de la suspension pigmentaire était mesurée à l'aide d'un viscosimètre
5 Brookfield, à une température de 20°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile n°3.

Après un temps de repos de 24 heures et de 8 jours, la viscosité de la suspension était à nouveau mesurée après
10 une brève agitation.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1.

5	TABEAU 1	ESSAI 1	ESSAI 2
	Substance minérale à broyer	CaCO₃ (urgonite)	CaCO₃ (urgonite)
1	Concentration en matière sèche de la suspension soumise au broyage	76%	76%
	<u>Agent de broyage</u> Taux de neutralisation	Polyacrylate de Sodium 1 (100%)	Polyacrylate de Sodium 1 (100%)
15	Milieu de polymérisation	eau	eau et isopropanol
20	Viscosité spécifique de l'agent de broyage	0,58	0,54
	Consommation en agent de broyage en poids .sec/sec	1,33	1,04
	pH du milieu de broyage	9,2	9,2
25	% substances minérales à 1 micron en fin de broyage	78	78
30	Température de broyage maintenue à :	65°C	65 C
35	Viscosité en cps à 20°C - à la sortie du broyage - après 24h de repos agitation préalable à la mesure - après 8 jours de repos agitation préalable à la mesure	850 1280 3600	500 800 1520

39
37

Le tableau révèle que la viscosité de la suspension sortant du broyage est élevée et que cette viscosité est instable
5 dans le temps quelque soit sa valeur initiale, puisqu'elle augmente d'une manière importante par repos de la suspension.

Exemple 2

1

Cet exemple, destiné à illustrer l'objet de l'invention concerne le broyage du même Carbonate de Calcium utilisé dans l'exemple 1, en présence d'un agent de broyage qui est un acide polyacrylique partiellement neutralisé, obtenu
15 par polymérisation de l'Acide Acrylique selon les mêmes procédés que ceux pratiqués pour les essais 1 et 2 de l'exemple 1.

Dans un essai n°3, le broyage du Carbonate de Calcium a été
20 réalisé en présence de l'acide polyacrylique obtenu comme dans l'essai n°1 de l'exemple 1, par polymérisation radicalaire de l'Acide Acrylique dans l'eau et neutralisation partielle du polymérisat selon un taux de 0,66 par de l'Hydroxyde de sodium.

25

Dans un essai n°4, le broyage du Carbonate de Calcium a été pratiqué en présence de l'acide polyacrylique obtenu selon le procédé de l'essai N°2 de l'exemple 1, par polymérisation radicalaire de l'Acide Acrylique en un milieu aqueux en
30 présence d'Isopropanol et neutralisation partielle du polymérisat par de l'Hydroxyde de Sodium selon un taux de 0,66.

Pour chacun des essais 3 et 4, on a alors préparé une
35 suspension aqueuse de Carbonate de Calcium provenant du gisement d'Orgon (France) ayant une granulométrie inférieure à 43 microns.

La suspension aqueuse avait une concentration en matière sèche de 76% en poids par rapport à la masse totale.

5

L'agent de broyage était introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau 2 ci-après, exprimées en pour cent en poids par rapport à la masse de Carbonate de Calcium à broyer.

10

La suspension à broyer était placée dans le même broyeur que dans l'exemple 1, avec la même quantité de cros broyant et était traitée selon les mêmes critères expérimentaux, afin que les résultats obtenus puissent être comparés à ceux de l'exemple 1.

15

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2 ci-après.

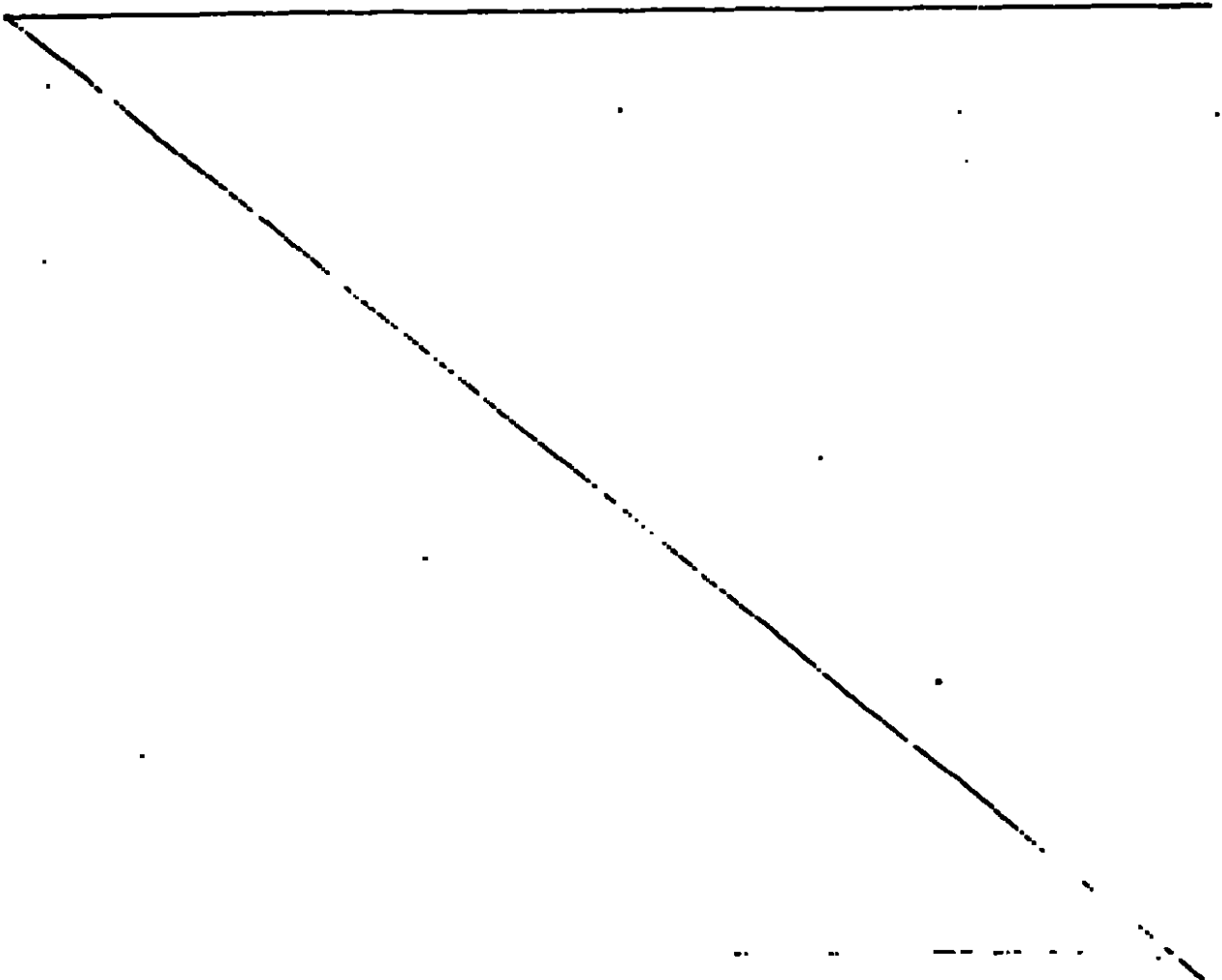


	TABLEAU 2	ESSAI 3	ESSAI 4
		CaCO ₃ (urgonite)	CaCO ₃ (urgonite)
5	Substance minérale à broyer		
	Concentration en matière sèche de la suspension soumise au broyage	76%	76%
	Agent de broyage	Acide-Polyacrylique	Acide-Polyacrylique
10	Taux de neutralisation	0,66	0,66
	Milieu de polymérisation	eau	eau et isopropanol
	Viscosité spécifique de l'agent de broyage	0,58	0,54
15	Consommation en agent de broyage en % en poids sec/sec	1,54	1,25
	pH du milieu de broyage	9,2	9,2
	% substances minérales à 1 micron en fin de broyage	78	79
20	Température de broyage maintenue à :	65°C	65°C
	Viscosité en cps à 20°C		
	- à la sortie du broyage	460	330
	- après 24h de repos agitation préalable à la mesure	450	300
25	- après 8 jours de repos agitation préalable à la mesure	470	320

Ce deuxième tableau révèle, par comparaison avec le tableau de l'exemple 1, l'extraordinaire diminution de la viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium provenant d'une opération de broyage selon l'invention, c'est-à-dire réalisée en présence d'un agent de broyage constitué par du polymère acrylique partiellement neutralisé au moyen de l'hydroxyde de sodium, c'est-à-dire par au moins un agent de neutralisation disposant d'au moins une fonction monovalente.

Ce deuxième tableau révèle aussi l'importante amélioration de la viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium grâce à la comparaison des essais 1 et 3 et 2 et 4 aussi bien immédiatement à la sortie du broyage qu'après 24 heures et 8 jours de repos.

Grâce à l'agent de broyage selon l'invention, les suspensions de Carbonate de Calcium à haute concentration en matière sèche, acquièrent après broyage une viscosité très faible et stable dans le temps.

Exemple 3

25

Cet exemple, destiné à illustrer l'objet de l'invention, concerne le broyage du même Carbonate de Calcium utilisé dans l'exemple 1, en présence d'un agent de broyage qui est un acide polyacrylique obtenu par polymérisation de l'acide acrylique selon le procédé pratiqué pour l'essai 2 de l'exemple 1 et neutralisation du polymérisat par l'hydroxyde de potassium.

Dans un essai n°5, qui illustre l'art antérieur, le broyage du Carbonate de Calcium a été réalisé en présence de Polyacrylate de Potassium obtenu comme dans l'essai n°2 de

de l'exemple 1, par polymérisation radicalaire de l'Acide
Acrylique en un milieu aqueux, en présence d'isopropanol
5 et neutralisation complète du polymérisat par de
l'Hydroxyde de potassium.

Dans un essai n°6 qui illustre l'invention, le broyage du
Carbonate de Calcium a été pratiqué en présence d'acide
1 polyacrylique obtenu selon le procédé de l'essai n°2 de
l'exemple 1, par polymérisation radicalaire de l'Acide
Acrylique en un milieu aqueux en présence d'Isopropanol
et neutralisation partielle du polymérisat par de .
l'Hydroxyde de Potassium, selon un taux de 0,66.

15 Pour chacun des essais 5 et 6, on a alors préparé une
suspension aqueuse de Carbonate de Calcium provenant du
gisement d'Orgon (France) ayant une granulométrie inférieure
à 43 microns.

20 La suspension aqueuse avait une concentration en matière
sèche de 76% en poids par rapport à la masse totale.

25 L'agent de broyage était introduit dans cette suspension
selon les quantités indiquées dans le tableau 3 ci-après,
exprimées en pour cent en poids par rapport à la masse
de Carbonate de Calcium à broyer.

30 La suspension à broyer était placée dans le même broyeur
que dans l'exemple 1, avec la même quantité de corps
broyant et était traitée selon les mêmes critères
expérimentaux, afin que les résultats obtenus puissent
être comparés à ceux de l'exemple 1.

TABLEAU 3		ESSAI 5	ESSAI 6
5	Substance minérale à broyer	CaCO ₃ (urgonite)	CaCO ₃ (urgonite)
	Concentration en matière sèche de la suspension soumise au broyage	76%	76%
10	Agent de broyage	Polyacrylate de Potassium	Acide Polyacrylique
	Taux de neutralisation	1	0,66
	Milieu de polymérisation	eau et isopropanol	eau et isopropanol
	Viscosité spécifique de l'agent de broyage	0,54	0,54
15	Consommation en agent de broyage en % en poids sec/sec	1,15	1,38
	pH du milieu de broyage	9,2	9,2
	% substances minérales à 1 micron en fin de broyage	79	79
20	Température de broyage maintenue à :	65°C	65 C
	Viscosité en cps à 20°C		
	- à la sortie du broyage	610	420
25	- après 24h de repos agitation préalable à la mesure	1260	400
	- après 8 jours de repos agitation préalable à la mesure	2100	500

30 L'essai 6 révèle, par comparaison avec l'essai 5 et avec le
tableau de l'exemple 1, l'extraordinaire diminution de la
viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium provenant
d'une opération de broyage selon l'invention, c'est-à-dire
réalisée en présence d'un agent de broyage constitué par du
35 polymère acrylique partiellement neutralisé par KOH,
diminution de la viscosité aussi bien immédiatement à la
sortie du broyage qu'après 24 heures et 8 jours de repos.

42
40

Grâce à l'agent de broyage selon l'invention, les suspensions de Carbonate de Calcium à haute concentration en matière sèche, acquièrent après broyage une viscosité très faible et stable dans le temps.

Exemple 4

Cet exemple, destiné à illustrer l'objet de l'invention concerne le broyage du même Carbonate de Calcium utilisé dans l'exemple 1, en présence d'un agent de broyage qui est un Acide Polyacrylique obtenu par polymérisation de l'Acide Acrylique selon les mêmes procédés que ceux pratiqués pour l'essai 2 de l'exemple 1 et neutralisation par l'Hydroxyde d'Ammonium.

Dans un essai n°7, le broyage du Carbonate de Calcium a été réalisé en présence de Polyacrylate d'Ammonium obtenu comme dans l'essai n°2 de l'exemple 1, par polymérisation radicalaire de l'acide acrylique en un milieu aqueux, en présence d'isopropanol et neutralisation complète du polymérisat par l'hydroxyde d'ammonium.

Dans un essai n°8, qui illustre l'invention, le broyage du Carbonate de Calcium a été pratiqué en présence d'acide polyacrylique obtenu selon le procédé de l'essai n°2 de l'exemple 1, par polymérisation radicalaire de l'acide acrylique en un milieu aqueux en présence d'isopropanol et neutralisation partielle du polymérisat par de l'hydroxyde d'ammonium selon un taux de 0,66.

Pour chacun des essais 7 et 8 on a alors préparé une suspension selon les quantités indiquées dans le tableau 4
5 ci-après, exprimées en pour cent en poids par rapport à la masse de Carbonate de Calcium à broyer.

La suspension à broyer était placée dans le même broyeur que dans l'exemple 1, avec la même quantité de corps
10 broyant et était traitée selon les mêmes critères expérimentaux, afin que les résultats obtenus puissent être comparés à ceux de l'exemple 1.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le
15 tableau 4 ci-après.

43
41

	TABEAU 4	ESSAI 7	ESSAI 8
5	Substance minérale à broyer	CaCO₃ (urgonite)	CaCO₃ (urgonite)
	Concentration en matière sèche de la suspension soumise au broyage	75%	76%
10	Agent de broyage Taux de neutralisation	Polyacrylate d'ammonium 1	Acide Polyacrylique 0,66
	Milieu de polymérisation	eau et isopropanol	eau et isopropanol
	Viscosité spécifique de l'agent de broyage	0,54	0,54
15	Consommation en agent de broyage en % en poids sec/sec	1,4	1,6
	pH du milieu de broyage	9,2	9,2
	% substances minérales à 1 micron en fin de broyage	78	78
20	Température de broyage maintenue à :	65°C	65°C
25	Viscosité en cps à 20°C - à la sortie du broyage - après 24h de repos agitation préalable à la mesure - après 8 jours de repos agitation préalable à la mesure	650 1100 1800	540 510 550

L'essai 8 révèle, par comparaison avec l'essai n°7 et avec le tableau de l'exemple 1, l'extraordinaire diminution de la viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium provenant d'une opération de broyage selon l'invention, c'est-à-dire réalisée en présence d'un agent de broyage constitué par du polymère acrylique partiellement neutralisé par de l'hydroxyde d'ammonium, diminution de la viscosité aussi bien immédiatement à la sortie du broyage qu'après 24 heures et 8 jours de repos.

Exemple 5

5 Cet exemple, destiné à illustrer l'objet de l'invention
concerne le broyage du même Carbonate de Calcium utilisé
dans l'exemple 1, en présence d'un agent de broyage qui
est un acide polyacrylique, obtenu par polymérisation de
10 l'acide acrylique selon les mêmes procédés que ceux pra-
tiqués pour l'essai 2 de l'exemple 1 et neutralisation
par le mélange d'au moins un agent de neutralisation
disposant d'au moins une fonction monovalente avec au
moins un agent de neutralisation disposant d'une foncti n
polyvalente.

15 Dans un essai n°9, le broyage du Carbonate de Calcium a
été réalisé en présence d'acide polyacrylique obtenu comme
dans l'essai n°2 de l'exemple 1, par polymérisation
radicalaire de l'acide acrylique dans l'eau en présence
2 d'isopropanol et neutralisation du polymérisat par un
mélange d'hydroxydes, au taux de 0,46 pour l'hydroxyde de
sodium et de 0,20 pour l'hydroxyde de calcium.

Dans un essai n°10, le broyage du Carbonate de Calcium a
25 été pratiqué en présence d'acide polyacrylique obtenu
selon le procédé de l'essai n°2 de l'exemple 1, par poly-
mérisation radicalaire de l'acide acrylique en un milieu
aqueux en présence d'isopropanol et neutralisation du
polymérisat par un mélange d'hydroxydes, aux taux de 0,61
3 pour l'hydroxyde de potassium et de 0,05 pour l'hydroxyde
d'aluminium.

Pour chacun des essais 9 et 10, on a alors préparé une
suspension aqueuse de Carbonate de Calcium provenant du
gisement d'Orgon (France) ayant une granulométrie infé-
35 rieure à 43 microns.

44
42

0100948

- 32 -

83 1 7 238.4

La suspension aqueuse avait une concentration en matière sèche de 76% en poids par rapport à la masse totale.

5

L'agent de broyage était introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau 5 ci-après, exprimées en pour cent en poids par rapport à la masse de Carbonate de Calcium à broyer.

10

La suspension à broyer était placée dans le même broyeur que dans l'exemple 1, avec la même quantité de corps broyant et était traitée selon les mêmes critères expérimentaux, afin que les résultats obtenus puissent être comparés

15 à ceux de l'exemple 1.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 5 ci-après.

	TABLEAU 5	ESSAI 9	ESSAI 10
	Substance minérale à broyer	CaCO ₃ (urgonite)	CaCO ₃ (urgonite)
5	Concentration en matière sèche de la suspension soumise au broyage	76%	76%
10	Agent de broyage Taux de neutralisation	acide polyacrylique 0,46 NaOH + 0,20 CaO	Acide Polyacrylique 0,61 KOH + 0,05 Al ₂ O ₃
	Milieu de polymérisation	eau et isopropanol.	eau et isopropanol
15	Viscosité spécifique de l'agent de broyage	0,54	0,54
	Consommation en agent de broyage en % en poids sec/sec	1,46	1,4
	pH du milieu de broyage	9,2	9,2
20	% substances minérales à 1 micron en fin de broyage	79	79
	Température de broyage maintenue à :	65°C	65°C
25	Viscosité en cps à 20°C		
	- à la sortie du broyage	300	450
	- après 24h de repos		
	- agitation préalable à la mesure	280	440
	- après 8 jours de repos		
30	- agitation préalable à la mesure	270	55

45
43

Ce cinquième tableau révèle, par comparaison avec le tableau de l'exemple 1, la diminution très importante de la viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium provenant d'une opération de broyage selon l'invention, c'est-à-dire réalisée en présence d'un agent de broyage constitué par du polymère acrylique partiellement neutralisé au moyen d'un mélange d'hydroxydes, l'un ayant une fonction monovalente, l'autre une fonction polyvalente.

Ce cinquième tableau révèle aussi l'importante amélioration de la viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium grâce à la comparaison des essais 9 et 10 avec l'essai 2 aussi bien immédiatement à la sortie du broyage qu'après 24 heures et 8 jours de repos.

Grâce à l'agent de broyage selon l'invention, les suspensions de Carbonate de Calcium à haute concentration en matière sèche, acquièrent après broyage une viscosité très faible et stable dans le temps.

Exemple 6

Cet exemple, destiné à illustrer la variante, selon l'invention, concerne le broyage du même Carbonate de Calcium utilisé dans l'exemple 1 en présence d'un agent de broyage qui est un acide polyacrylique obtenu selon le même mode de polymérisation que dans l'essai n°2 suivi d'une neutralisation partielle par l'hydroxyde de sodium selon un taux de 0,66 et extraction au moyen d'un solvant polaire (isopropanol) de la fraction du polymère acrylique de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8.

Selon l'essai n°11, la solution aqueuse de polymérisat
étant partiellement neutralisée selon le taux 0,66, on
5 prélevait un poids représentant 120 grammes de polymère
sec dans 1046 grammes d'eau, on agitait avec 282 grammes
d'isopropanol. Après séparation en deux phases par décan-
tation, la phase la moins dense, comportant la majeure
partie du solvant polaire et les fractions de polymère
1 acrylique indésirables, était éliminée, tandis que la
phase aqueuse la plus dense était recueillie et consti-
tuait la fraction du polymère acrylique ayant les qualités
fondamentales d'un agent de broyage dont la viscosité
spécifique était de 0,51.

15

Pour cet essai n°11, on a alors préparé une suspension
aqueuse de Carbonate de Calcium provenant d'un gisement
d'Orgon (France) ayant une granulométrie inférieure à
43 microns.

20

La suspension aqueuse avait une concentration en matière
sèche de 76% en poids par rapport à la masse totale.

25

L'agent de broyage était introduit dans cette suspensi n
selon les quantités indiquées dans le tableau 6 ci-après,
exprimées en pour cent en poids par rapport à la masse
de Carbonate de Calcium à broyer.

30

La suspension à broyer était placée dans le même broyeur
que dans l'exemple 1, avec la même quantité de corps bro-
yant, et était traitée selon les mêmes critères expérimen-
taux, afin que les résultats obtenus puissent être compa-
rés à ceux de l'exemple 1.

46
44

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 6 ci-après.

5

	TABLEAU 6	ESSAI 11
	Substance minérale à broyer	CaCO ₃ (urgonite)
10	Concentration en matière sèche de la suspension soumise au broyage	76%
15	<u>Agent de broyage</u> Taux de neutralisation	acide polyacrylique 0,66
	Milieu de polymérisation	eau et isopropanol
20	Viscosité spécifique de l'agent de broyage	0,51
	Consommation en agent de broyage en % en poids sec/sec	1,4
25	pH du milieu de broyage	9,2
	% substances minérales à 1 micron en fin de broyage	78
30	Température de broyage maintenue à :	65°C
35	Viscosité en cps à 20°C - à la sortie du broyage - après 24h de repos - agitation préalable à la mesure - après 8 jours de repos - agitation préalable à la mesure	420 425 400

5 Ce tableau révèle, par comparaison avec le tableau de l'exemple 1, la diminution très importante de la viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium provenant d'une opération de broyage selon l'invention, c'est-à-dire réalisée en présence d'un agent de broyage constitué par la fraction du polymère acide acrylique, partiellement neutralisé, isolée au moyen d'un solvant polaire, 10 de viscosité spécifique après extraction, comprise entre 0,3 et 0,8.

Ce tableau révèle aussi l'exceptionnelle amélioration de la viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium 15 grâce à la comparaison avec les essais 1 et 2 aussi bien immédiatement à la sortie du broyage qu'après 24 heures et 8 jours de repos.

20 Grâce à l'agent de broyage selon l'invention, les suspensions de Carbonate de Calcium à haute concentration en matière sèche, acquièrent après broyage une viscosité très faible et vraiment stable dans le temps.

Exemple 7

25

Cet exemple, destiné à illustrer l'objet de l'invention concerne le broyage du même Carbonate de Calcium utilisé dans l'exemple 1, en présence d'un agent de broyage qui est un copolymère Acide Acrylique/Acrylate de Butyle dans 30 le rapport 70/30 obtenu par polymérisation dans l'isopropanol, suivie d'une neutralisation partielle par l'Hydroxyde de Potassium selon un taux de 0,9. L'isopropanol est enfin éliminé par distillation et remplacé par l'eau.

Pour l'essai 12, on a alors préparé une suspension aqueuse de Carbonate de Calcium provenant du gisement d'Orgon (France) ayant une granulométrie inférieure à 43 micr ns.

La suspension aqueuse avait une concentration en matière sèche de 76% en poids par rapport à la masse totale.

10 L'agent de broyage était introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau 7 ci-après, exprimées en pour cent en poids par rapport à la masse de Carbonate de Calcium à broyer.

15 La suspension à broyer était placée dans le même broyeur que dans l'exemple 1, avec la même quantité de corps broyant, et était traitée selon les mêmes critères expérimentaux, afin que les résultats obtenus puissent être comparés à ceux de l'exemple 1.

20

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 7 ci-après.

	TABLEAU 7	ESSAI 12
5	Substance minérale à broyer	CaCO₃ (urgoñite)
10	Concentration en matière sèche de la suspension soumise au broyage	76%
15	<u>Agent de broyage</u> Taux de neutralisation	Copolymère AA/ABu 0,9
	Milieu de polymérisation	isopropanol
20	Viscosité spécifique de l'agent de broyage	0,525
	Consommation en agent de broyage en % en poids sec/sec	1,17
25	pH du milieu de broyage	9,2
	% substances minérales à 1 micron en fin de broyage	60
30	Température de broyage maintenue à :	65°C
35	Viscosité en cps à 20°C - à la sortie du broyage - après 24h de repos - agitation préalable à la mesure - après 8 jours de repos - agitation préalable à la mesure	650 720 950

Ce tableau révèle, par comparaison avec le tableau de l'exemple 1, la diminution de la viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium provenant d'une opération de broyage selon l'invention, c'est-à-dire réalisée en présence d'un agent de broyage constitué par un copolymère acide acrylique-acrylate de butyle partiellement neutralisé par un agent monofonctionnel dans le rapport 0,9.

Exemple 8

Cet exemple, destiné à illustrer l'objet de l'invention concerne le broyage du même Carbonate de Calcium utilisé dans l'exemple 1, en présence d'un agent de broyage qui est un Polyacrylate de Sodium partiellement neutralisé obtenu par polymérisation de l'Acide Acrylique selon les mêmes procédés que ceux pratiqués pour l'essai 2 de l'exemple 1.

Dans un essai n°13, le broyage du Carbonate de Calcium a été pratiqué en présence d'acide polyacrylique obtenu selon le procédé de l'essai n°2 de l'exemple 1, par polymérisation radicalaire de l'acide acrylique en un milieu aqueux en présence d'isopropanol, neutralisation partielle du polymérisat par de l'hydroxyde de sodium avec un taux de 0,5.

Dans un essai n°14, le broyage du Carbonate de Calcium a été pratiqué en présence d'acide polyacrylique obtenu selon le procédé de l'essai n°2 de l'exemple 1, par polymérisation radicalaire de l'acide acrylique en un milieu aqueux en présence d'isopropanol, neutralisation partielle du polymérisat par de l'hydroxyde de sodium avec un taux de neutralisation de 0,8.

Pour chacun des essais 13 et 14, on a alors préparé une suspension aqueuse de Carbonate de Calcium provenant du gisement d'Orgon (France) ayant une granulométrie inférieure à 43 microns.

La suspension aqueuse avait une concentration en matière sèche de 76% en poids par rapport à la masse totale.

10

L'agent de broyage était introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau 8 ci-après, exprimées en pour cent en poids par rapport à la masse de Carbonate de Calcium à broyer.

15

La suspension à broyer était placée dans le même broyeur que dans l'exemple 1, avec la même quantité de corps broyant et était traitée selon les mêmes critères expérimentaux, afin que les résultats obtenus puissent être comparés à ceux de l'exemple 1.

20

	TABLEAU 8	ESSAI 13	ESSAI 14
5	Substance minérale à broyer	CaCO ₃ (urgonite)	CaCO ₃ (urg nite)
10	Concentration en matière sèche de la suspension soumise au broyage	76%	76%
15	Agent de broyage Taux de neutralisation	Acide polyacrylique 0,5 de soude	Acide Polyacrylique 0,8 de soude
20	Milieu de polymérisation	eau et isopropanol	eau et isopropanol
25	Viscosité spécifique de l'agent de broyage	0,54	0,54
	Consommation en agent de broyage en % en poids sec/sec	1,8	1,25
30	pH du milieu de broyage	9,2	9,2
	% substances minérales à 1 micron en fin de broyage	78	79
35	Température de broyage maintenue à :	65°C	65 °C
	Viscosité en cps à 20°C		
	- à la sortie du broyage	400	550
	- après 24h de repos		
	- agitation préalable à la mesure	430	63
	- après 8 jours de repos		
	- agitation préalable à la mesure	410	730

Ce huitième tableau révèle, par comparaison avec le tableau de l'exemple 1, la diminution de la viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium provenant d'une opération de broyage selon l'invention, c'est-à-dire réalisée en présence d'un agent de broyage constitué par un polymère de l'acide acrylique partiellement neutralisé par l'hydroxyde de sodium à des taux de 0,4 pour l'essai 13 et 0,8 pour l'essai 14.

à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche. De telles particules minérales, issues de cette étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant, posent de gros problèmes de mise en œuvre à l'homme du métier qui doit disperser ces particules minérales sous forme de suspension à concentration très élevée en matière sèche pour pouvoir les proposer à l'utilisateur sous une forme manipulable par ce dernier.

Confrontée à ce problème, la Demanderesse a alors trouvé, de manière surprenante que la sélection d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques d'un poids moléculaire différent et plus élevé que toute la littérature connue à ce jour ne l'enseigne (et notamment la demande de brevet EP 0 850 685) permet de mettre en suspension aqueuse les particules minérales issues de cette étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche.

Ainsi, un des buts de l'invention est l'utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques d'un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,08 à 0,80, et préférentiellement de 0,20 à 0,60, comme agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche.

Par une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant, la Demanderesse entend une étape de broyage par voie humide sans aucun dispersant mais aussi avec éventuellement des doses d'agent flocculant faibles pouvant aller jusqu'à 500 ppm.

De même, un autre but de l'invention est de fournir un agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche.

Un but supplémentaire de l'invention est de fournir un procédé de mise en suspension aqueuse desdites particules minérales mettant en œuvre la sélection des homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques d'un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,08 à 0,80, et préférentiellement de 0,20 à 0,60.

Un autre but de l'invention, outre ceux déjà mentionnés, est de fournir des suspensions aqueuses de matières minérales affinées obtenues par le procédé précité et caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,1 % à 2 % en poids sec, et préférentiellement de 0,3 % à 1,0 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale, d'agent de dispersion de suspension aqueuse selon l'invention.

Enfin, un but supplémentaire de l'invention concerne l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales dans les domaines de la charge de masse et du couchage du papier ainsi que de la peinture, de la céramique, des boues de forage, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, des formulations détergentes et nettoyantes, et tout autre domaine mettant en œuvre lesdites suspensions telles que notamment les ciments, les plâtres et autres domaines d'application du génie civil, du bâtiment et des travaux publics.

Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation selon l'invention d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques d'un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,08 à 0,80, et préférentiellement de 0,20 à 0,60.

Ces homopolymères et/ou copolymères résultent des divers procédés connus de la polymérisation radicalaire mettant en œuvre les initiateurs de polymérisation bien connus de l'homme du métier tels que par exemple des composés à base d'hydroxylamine ou encore mettant en œuvre les initiateurs de polymérisation tels que les peroxydes comme notamment l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de tertiobutyle ou les persels comme notamment le persulfate de sodium, le persulfate d'ammonium, le persulfate de potassium ou analogues, ou encore l'hypophosphite de sodium, l'acide hypophosphoreux ou bien encore l'acide phosphoreux et/ou leurs sels en présence

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international**



(43) Date de la publication internationale
5 juillet 2001 (05.07.2001)

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/48093 A1

**(51) Classification internationale des brevets⁷: C09C 3/04.
B01F 17/00**

Jean-Marc [I/R/I/R]: Le Perrault, F-69480 Lucenay (I/R).
JACQUEMET, Christian [I/R/I/R]: 34, allée Henriette,
 F-69005 Lyon (I/R). **MONGOIN, Jacques [I/R/I/R]:**
 Linchuel, F-69550 Quincieux (I/R).

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/7-800/03613

(74) Mandataire: HESSANT, Eric: Coatex S.A., 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(22) Date de dépôt International: 30 décembre 2000 (20.12.2000)

(81) États désignés (national): AU. BA. BG. BR. CA. CN. CZ.
HR. HU. ID. IN. JP. KR. MX. NO. NZ. PL. RO. RU. SI.
SK. US. YU. ZA.

(25) **Langue de dépôt:** français

(26) Langue de publication: français

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Données relatives à la priorité:
99/16541 27 décembre 1999 (27.12.1999) FR

Publiée:
— avec rapport de recherche internationale.

(71) **Déposant pour tous les États désignés sauf US:** COATEX S.A. [I/R/I/R]: 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-(69730) Gennevilliers (I/R).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(72) Inventeurs: et

(75) Inventeurs/Déposants (pour L'S seulement): SUAL

(54) Title: USE OF WATER SOLUBLE POLYMERS AS DISPERSION AGENT OF AQUEOUS CALCIUM CARBONATE SUSPENSION, RESULTING AQUEOUS SUSPENSIONS AND THEIR USES

(54) Titre: UTILISATION DE POLYMERES HYDROSOLUBILES COMME AGENT DE DISPERSION DE SUSPENSION AQUEUSE DE CARBONATE DE CALCIUM. SUSPENSIONS AQUEUSES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns the use of water soluble homopolymers and/or copolymers of acrylic acid with one or several acrylic, vinyl or allyl monomers as dispersion agents of aqueous suspension of mineral particles derived from a mechanical and/or thermal upgrading step following a wet-process grinding step not using dispersant and with low dry-matter concentration. The invention also concerns said aqueous suspensions and their uses in paper making, paint, fillers for rubber and synthetic resins, detergent and cleaning formulations, ceramics, drilling fluids, cements, plasters and other uses in civil engineering, the building sector and public works.

(57) Abrégé: L'invention concerne l'utilisation d'homopolymères et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche. L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses ainsi que leurs utilisations dans les domaines du papier, de la peinture, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, des formulations détergentes et nettoyantes, la céramique, les fluides de forage, les ciments, les plâtres et autres domaines d'application du génie civil, du bâtiment et des travaux publics.

WO 01/48093 A1

**UTILISATION DE POLYMERES HYDROSOLUBLES COMME
AGENT DE DISPERSION DE SUSPENSION AQUEUSE DE
CARBONATE DE CALCIUM. SUSPENSIONS AQUEUSES
OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS**

5

L'invention concerne l'utilisation d'homopolymères et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent de dispersion de suspension aqueuse de carbonate de calcium.

10

L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses de carbonate de calcium ainsi que leurs utilisations dans les domaines du papier, comme notamment la fabrication ou le couchage du papier, de la peinture, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, des formulations détergentes et nettoyantes, et tout autre domaine mettant en œuvre lesdites suspensions telles que notamment les céramiques, les fluides de forage, les ciments, les plâtres et autres domaines d'application du génie civil, du bâtiment et des travaux publics.

15

Depuis longtemps déjà l'homme de l'art connaît l'utilisation d'agents de broyage et/ou de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales constitués par des polymères et/ou copolymères acryliques, de faible poids moléculaire, totalement ou partiellement neutralisés par divers agents de neutralisation (FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 127 388, EP 0 129 329, EP 0 542 644).

20

L'homme de l'art connaît également l'utilisation d'agents de broyage et/ou de dispersion constitués par la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques dont la viscosité spécifique est comprise entre 0,3 et 0,8 (brevets FR 2 488 814, EP 0 100 948, EP 0 542 643).

25

Mais ces divers types d'agents de broyage et/ou de dispersion de faible poids moléculaire qui permettent d'obtenir des suspensions aqueuses de particules minérales affinées et stables dans le temps ne permettent pas de remettre en suspension ou de redisperser dans l'eau des particules minérales, telles que notamment le carbonate de calcium, issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive

30



Office européen
des brevets

RAPP RT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0100948
Numéro de la demande

EP 83 10 7238

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 7)
A	EP-A-0 046 573 (COATEX) -----		C 09 D 17/00 C 09 C 3/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 7)
			C 09 D 17/00 C 09 C 3/00 C 09 C 1/00 C 09 C 1/02 C 09 C 1/30 C 09 C 1/36 B 02 C 23/06
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18-10-1983	Examineur VAN BELLINGEN I.
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

CEB Form 1983.01.02

- 12) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux, destiné à des applications pigmentaires
- 5 consistant à préparer une suspension aqueuse de ces matériaux, à introduire un agent de broyage choisi parmi les polymères et/ou copolymères acryliques, à ajouter à la suspension un corps broyant et à soumettre le mélange ainsi réalisé à une action mécanique de brassage,
- 10 caractérisé en ce que, selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, ledit polymère et/ou copolymère acrylique constituant l'agent de broyage est partiellement neutralisé.
- 15 13) Procédé de broyage selon la revendication 1 caractérisé en ce que la suspension aqueuse de matériaux minéraux à broyer comporte au moins 70% en poids de matières sèches.
- 20 14) Procédé de broyage selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'agent de broyage est introduit au sein de la suspension à raison de 0,2% à 2% en poids de la fraction séchée dudit polymère par rapport à la masse de la substance minérale à broyer.
- 25 15) Procédé de broyage selon la revendication 1 caractérisé en ce que le corps broyant se présente sous la forme de particules granuleuses dont la granulométrie est comprise entre 0,2 et 4 millimètres.
- 30 16) Procédé de broyage selon la revendication 14 caractérisé en ce que le corps broyant est un oxyde de silicium, oxyde d'aluminium, oxyde de zirconium ou de leurs mélanges, les aciers, ainsi que des résines synthétiques
- 35 de haute dureté.

- 17) Procédé de broyage selon la revendication 1 caractérisé en ce que le corps broyant est ajouté à la suspension aqueuse en une quantité telle que le rapport en poids entre le matériau de broyage est d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre 3/1 et 5/1.
- 5

7) Agent de broyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'agent de neutralisation dispose simultanément d'au moins deux fonctions monovalentes.

8) Agent de broyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'agent de neutralisation dispose simultanément d'au moins deux fonctions polyvalentes.

9) Agent de broyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'agent de neutralisation est constitué par le mélange d'au moins un agent de neutralisation disposant d'au moins une fonction monovalente avec au moins un agent de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente.

10) Agent de broyage selon la revendication 1 caractérisé en ce que cet agent est formé de la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques acides, partiellement neutralisés, ayant une viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8.

11) Agent de broyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que ledit agent résulte de la polymérisation ou copolymérisation de l'un au moins des monomères et/ou comonomères constitué par le groupe des acides acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique et anhydride maléique.

REVENDICATIONS

- 5 1) Agent de broyage en suspension aqueuse de matériaux
minéraux grossiers destinés à des applications pigmen-
taires constitué par les polymères et/ou copolymères
acryliques acides, caractérisé en ce qu'il est formé
par lesdits polymères et/ou copolymères partiellement
10 neutralisés par au moins un agent de neutralisation
disposant d'au moins une fonction monovalente.
- 2) Agent de broyage selon la revendication 1, caractérisé
en ce que la neutralisation partielle desdits polymères
15 et/ou copolymères acides est réalisée jusqu'à un taux
de neutralisation compris entre 0,40 et 0,96 et de
préférence de 0,50 à 0,75.
- 3) Agent de broyage selon les revendications 1 et 2,
20 caractérisé en ce que l'agent de neutralisation est
monovalent.
- 4) Agent de broyage selon la revendication 3 caractérisé
en ce que l'agent de neutralisation monovalent est
25 choisi dans le groupe constitué par les cations alcalins,
l'ammonium et les amines aliphatiques et/ou cycliques.
- 5) Agent de broyage selon les revendications 1 et 2
caractérisé en ce que l'agent de neutralisation est à
30 fonction polyvalente.
- 6) Agent de broyage selon la revendication 5, caractérisé
en ce que l'agent de neutralisation à fonction polyva-
lente est choisi dans le groupe constitué par les cations
35 alcalino-terreux, le zinc et l'aluminium.

éventuelle de sels métalliques par exemple de fer ou de cuivre dans un milieu de polymérisation qui peut être l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, ou leurs mélanges ou encore le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène, et en présence éventuellement de régulateurs de masse moléculaire encore appelés agents de transfert tels que notamment le mercaptoéthanol, l'acide thioglycolique et ses esters, le n-dodécylmercaptan, les acides acétique, tartrique, lactique, citrique, gluconique, glucoheptonique, l'acide 2-mercaptopropionique, le thiodiéthanol, les solvants halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, les éthers de monopropylène glycol, ou leurs mélanges et analogues.

Ces homopolymères et/ou copolymères utilisés comme agent de dispersion selon l'invention résultent des divers procédés de polymérisation radicalaire précités de l'un au moins des monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'acide isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, canellique et/ou l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que notamment l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, le styrène sulfonate de sodium, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le vinylméthyléther, les allyliques tels que notamment l'allylamine et ses dérivés.

Ces homopolymères et/ou copolymères utilisés comme agent de dispersion selon l'invention sont partiellement ou totalement neutralisés par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente et éventuellement d'une fonction polyvalente.

Les agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente sont choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium, l'ammonium, ou bien les amines

primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine.

Les agents de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente sont choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés contenant des cations de valence plus élevées.

Les homopolymères et/ou copolymères destinés à être utilisés selon l'invention comme agent de dispersion dans l'eau des particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche sont sélectionnés parmi les homopolymères ou copolymères ayant un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,08 à 0,80, et préférentiellement de 0,20 à 0,60.

Le poids moléculaire des homopolymères ou copolymères est mesuré sur la forme du polymère salifié à la soude et selon la méthode décrite ci-dessous et sera appelé indice de viscosité dans toute la suite de la présente demande.

20

Pour ce faire, la forme acide du composé dont il faut déterminer l'indice de viscosité est neutralisée à 100 % par la soude puis diluée à 50 g/l dans de l'eau bipermutée.

Cette solution mère, qui a alors une concentration notée c_0 , subit les dilutions suivantes : $(2/3) c_0$, $(1/2) c_0$, $(1/3) c_0$, $(1/4) c_0$, $(1/6) c_0$, $(1/12) c_0$, $(1/18) c_0$, $(1/24) c_0$, $(1/36) c_0$.

25

On détermine alors pour chaque solution la viscosité spécifique à l'aide d'un viscosimètre Schott AVS/500 muni d'un tube de Ubbelohde de référence 53010/I et de constante 0,01 et on trace la courbe viscosité spécifique en fonction de la concentration.

30

La partie linéaire de la courbe permet d'obtenir l'indice de viscosité selon l'équation :

St
54

Indice de viscosité = Limite de la viscosité spécifique lorsque la concentration tend vers zéro.

5 Les substances minérales affinées et à mettre en suspension selon l'invention sont choisies parmi les carbonates de calcium synthétiques ou les carbonates de calcium naturels tels que notamment la craie, la calcite, le marbre ou encore la dolomie ou leurs mélanges.

10 Ainsi, l'utilisation selon l'invention d'une sélection d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques et la mise au point d'un agent de dispersion selon l'invention autorise la mise en suspension de substances minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une
15 matière sèche et permet ainsi l'obtention de suspensions aqueuses de matières minérales affinées obtenues par le procédé précité et contenant ledit agent de dispersion selon l'invention.

20 En pratique, l'opération de dispersion ou de mise en suspension aqueuse desdites substances minérales consiste à ajouter, sous agitation, la quantité nécessaire d'agent de dispersion selon l'invention de manière à obtenir une suspension aqueuse desdites matières minérales, issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique, présentant une concentration en matière sèche d'au moins 60 % avec une viscosité Brookfield strictement inférieure à 2000 mPa.s mesurée à 100 tours par minute
25 immédiatement après la mise en suspension et une viscosité Brookfield strictement inférieure à 20 000 mPa.s, mesurée à 10 tours par minute après huit jours de stockage sans agitation, c'est-à-dire de manière à obtenir une suspension aqueuse desdites matières minérales fortement concentrée en matière sèche qui reste manipulable par l'utilisateur même après un stockage de plusieurs jours et sans agitation.

30

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants, qui ne sauraient être limitatifs :

EXEMPLE 1 :

Cet exemple concerne la sélection du poids moléculaire (exprimé par l'indice de viscosité) de l'agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant. Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour chaque essai, on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans le gâteau issu de la centrifugation de 0,4 % en poids sec d'agent de dispersion à tester par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 61 %.

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

Les différents homopolymères testés sont :

Essai n° 1 :

Cet essai, qui illustre l'art antérieur, met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,04 mesuré selon la méthode précitée.

30

Essai n° 2 :

Cet essai, qui illustre l'art antérieur, met en œuvre un polyacrylate mixte de magnésium et de sodium (50 % magnésium - 50 % sodium en mole) dont la forme

87
55

salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,04 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 3 :

- 5 Cet essai, qui illustre l'art antérieur, met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,07 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 4 :

- 10 Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,10 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 5 :

- 15 Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,31 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 6 :

- 20 Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 7 :

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,44 mesuré selon la méthode précitée.

25 **Essai n° 8 :**

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,75 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 9 :

- 30 Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,83 mesuré selon la méthode précitée.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1 suivant.

TABLEAU 1

Essais		Indice de viscosité	Composition (%)	Densé (%)	Viscosité Brookfield T = 0 100 tr/min (en mPa.s)	Viscosité Brookfield T = 8 J AVAG 10 tr/min (en mPa.s)
1	Art antérieur	0,04	AA	100	0,4	34000
2	Art antérieur	0,04	AA	100	0,4	32000
3	Art antérieur	0,07	AA	100	0,4	27000
4	Invention	0,10	AA	100	0,4	19000
5	Invention	0,31	AA	100	0,4	9000
6	Invention	0,39	AA	100	0,4	6000
7	Invention	0,44	AA	100	0,4	7000
8	Invention	0,75	AA	100	0,4	12000
9	Hors invention	0,83	AA	100	0,4	21000

AA : Acide acrylique

T = 0 signifie viscosité Brookfield initiale de la suspension
T = 8 J AVAG signifie viscosité Brookfield après 8 jours de stockage sans agitation

La lecture du tableau 1 permet de constater que, contrairement à toute attente de l'homme du métier, les homopolymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80 permettent de mettre en suspension un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

EXEMPLE 1 :

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymère selon l'invention comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Les agents de dispersion des différents essais de l'exemple sont testés avec le même matériel et le même mode opératoire que dans l'exemple précédent.

Essai n° 10 :

Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,05 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide méthacrylique.

Essai n° 11 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,12 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide méthacrylique.

Essai n° 12 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,73 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 d'acide méthacrylique.

Essai n° 13 :

Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,06 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n° 14 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,08 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n° 15 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,11 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n° 16 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,17 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n° 17 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,26 mesuré selon la méthode précitée et

composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n° 18 :

- 5 Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,81 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

10 **Essai n° 19 :**

Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,06 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

15

Essai n° 20 :

- Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,10 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

20

Essai n° 21 :

- Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,14 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

25

Essai n° 22 :

- Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,35 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

30

Essai n° 23 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,48 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

Essai n° 24 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,54 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

Essai n° 25 :

Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,07 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 30 % d'acide acrylique et 70 % d'acrylamide.

Essai n° 26 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,15 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 30 % d'acide acrylique et 70 % d'acrylamide.

Essai n° 27 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,43 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 30 % d'acide acrylique et 70 % d'acrylamide.

Essai n° 28 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,56 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 30 % d'acide acrylique et 70 % d'acrylamide.

Essai n° 29

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,67 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 30 % d'acide acrylique et 70 % d'acrylamide.

5

Essai n° 30 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,33 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % de méthacrylamide.

10

Essai n° 31 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,28 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % de styrène sulfonate de sodium.

15

Essai n° 32 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,48 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de vinylpyrrolidone.

20

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2 suivant.

25

TABLEAU 2

Exemples		Indice de viscosité	Composition (%)		Dose (%)	Viscosité Brookfield T = 0 100 tr/min (en mPa.s)	Viscosité Brookfield T = 8 J AVAG 10 tr/min (en mPa.s)
10	Hors invention	0,05	AA	70	AMA	30	0,4
11	Invention	0,12	AA	70	AMA	30	0,4
12	Invention	0,73	AA	70	AMA	30	0,4
13	Hors invention	0,06	AA	80	PO ₄ MABG	20	0,4
14	Invention	0,08	AA	80	PO ₄ MABG	20	0,4
15	Invention	0,11	AA	80	PO ₄ MABG	20	0,4
16	Invention	0,17	AA	80	PO ₄ MABG	20	0,4
17	Invention	0,26	AA	80	PO ₄ MABG	20	0,4
18	Hors invention	0,81	AA	80	PO ₄ MABG	20	0,4
19	Hors invention	0,06	AA	70	AMPS	30	0,4
20	Invention	0,10	AA	70	AMPS	30	0,4
21	Invention	0,14	AA	70	AMPS	30	0,4
22	Invention	0,35	AA	70	AMPS	30	0,4
23	Invention	0,48	AA	70	AMPS	30	0,4
24	Invention	0,54	AA	70	AMPS	30	0,4
25	Hors invention	0,07	AAM	70	AA	30	0,4
26	Invention	0,15	AAM	70	AA	30	0,4
27	Invention	0,43	AAM	70	AA	30	0,4
28	Invention	0,56	AAM	70	AA	30	0,4
29	Invention	0,67	AAM	70	AA	30	0,4
30	Invention	0,33	AA	70	MAAM	30	0,4
31	Invention	0,28	AA	70	SSNa	30	0,4
32	Invention	0,48	AA	80	VP	20	0,4

AA : Acide acrylique
AAM : Acrylamide
AMA : Acide méthacrylique
AMPS : Acide 2 acrylamido 2 méthyle propane sulfonique
PO₄MABG : Phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol
MAAM : Méthacrylamide
SSNa : Styrène sulfonate de sodium
VP : Vinylpyrrolidone

T = 0 signifie viscosité Brookfield initiale de la suspension
T = 8 J AVAG signifie viscosité Brookfield après 8 jours de stockage sans agitation

La lecture du tableau 2 permet de constater que les copolymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80 permettent de mettre en suspension un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

EXEMPLE 3 :

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymère selon l'invention comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 61 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

Ce carbonate de calcium naturel est une craie.

Les agents de dispersion des différents essais de l'exemple sont testés avec le même matériel et le même mode opératoire que dans l'exemple précédent, à l'exception de la teneur en matière sèche de la suspension aqueuse de carbonate de calcium obtenue qui est de 62 % au lieu de 61 % et à l'exception de l'essai n° 39, où 1,0 % en poids sec d'agent dispersant est testé.

Essai n° 33 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,15 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % d'acide itaconique.

Essai n° 34 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,73 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acrylate d'éthyle.

Essai n° 35 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,21 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide méthacrylique.

Essai n° 36 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,42 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide méthacrylique.

Essai n° 37 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,70 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide méthacrylique.

Essai n° 38 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,11 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % d'allylamine.

Essai n° 39 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,10 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 15 % d'acide acrylique, 60 % d'acide méthacrylique, 12,5 % de styrène et 12,5 % d'acrylate de butyle.

Essai n° 40 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,54 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 90 % d'acide acrylique et 10 % d'acétate de vinyle.

52
60**Essai n° 41 :**

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,22 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 85 % d'acide acrylique et 15 % de méthacrylate de méthyle.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 3 suivant.

TABLEAU 3

Exemples		Indice de viscosité	Composition (%)		Dose (%)	Viscosité Brookfield T = 0 100 tr/min (en mPa.s)	Viscosité Brookfield T = 8 J AVAG 10 tr/min (en mPa.s)
33	Invention	0,15	AA 80	ATTC 20	0,4	225	7000
34	Invention	0,73	AA 70	AE 30	0,4	960	16000
35	Invention	0,21	AA 70	AMA 30	0,4	1100	12000
36	Invention	0,42	AA 70	AMA 30	0,4	850	13500
37	Invention	0,70	AA 70	AMA 30	0,4	655	10000
38	Invention	0,11	AA 80	ALLYL 20	0,4	655	10000
39	Invention	0,10	AA 15	AMA 60	1,0	800	10000
			STY 12,5	ABu 12,5			
40	Invention	0,54	AA 90	AcV 10	0,4	600	13000*
41	Invention	0,22	AA 85	MAM 15	0,4	1250	15000

AA : Acide acrylique
AMA : Acide méthacrylique
AE : Acrylate d'éthyle
ATTC : Acide itaconique
ALLYL : Allylamine
STY : Styrène
ABu : Acrylate de butyle
AcV : Acétate de vinyle
MAM : Méthacrylate de méthyle

T = 0 signifie viscosité Brookfield initiale de la suspension
T = 8 J AVAG signifie viscosité Brookfield après 8 jours de stockage sans agitation

63
61

La lecture du tableau 3 permet de constater que les copolymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80 permettent de mettre en suspension un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant, et de granulométrie différente de celle de l'exemple 2.

EXEMPLE 4 :

Cet exemple concerne le taux de polymère utilisé comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 61 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour cet essai (l'essai n° 42), on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans le gâteau issu de la centrifugation de 2,0 % en poids sec, par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension, d'un copolymère neutralisé à 100 par de la soude d'indice de viscosité égal à 0,13 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 41 % de styrène, 15 % d'acrylate de butyle, 36 % d'acide méthacrylique et de 8 % d'acide acrylique, de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 62 %.

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

On obtient le résultat suivant : Viscosité Brookfield égale à 1550 mPa.s.

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute avec le mobile adéquat (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

On obtient le résultat suivant : Viscosité Brookfield égale à 3000 mPa.s.

EXEMPLE 5 :

Cet exemple concerne le taux de neutralisation ainsi que la nature de la neutralisation du polymère utilisé comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour chaque essai, on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans le gâteau issu de la centrifugation de 0,8 % en poids sec d'agent de dispersion à tester par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 63 %.

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

Les différents homopolymères de l'acide acrylique testés sont :

Essai n° 43 :

5 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate mixte de calcium et de sodium (15 % calcium - 85 % sodium en mole) dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 44 :

10 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate mixte de magnésium et de sodium (15 % magnésium - 85 % sodium en mole) dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 45 :

15 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude (80 % molaire) d'indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 46 :

20 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate mixte de calcium et de sodium partiellement neutralisé (15 % calcium - 65 % sodium en mole) dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 47 :

25 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate mixte de magnésium et de sodium partiellement neutralisé (15 % magnésium - 65 % sodium en mole) dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

30 Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 4 suivant.

TABLEAU 4

Essais	Neutralisation				Dose (%)	Viscosité Brookfield T = 0 100 tr/min (en mPa.s)	Viscosité Brookfield T = 8 J AVAG 10 tr/min (en mPa.s)
43	Invention	85%	Na	15%	Ca	840	8000
44	Invention	85%	Na	15%	Mg	870	10000
45	Invention	80%	Na	-	-	1020	7000
46	Invention	65%	Na	15%	Ca	920	5000
47	Invention	65%	Na	15%	Mg	1550	6000

T = 0 signifie viscosité Brookfield initiale de la suspension
T = 8 J AVAG signifie viscosité Brookfield après 8 jours de stockage sans agitation

68
63

La lecture du tableau 4 permet de constater que les homopolymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80, qu'ils soient partiellement ou totalement neutralisés par au moins un agent de neutralisation disposant d'une fonction monovalente et éventuellement par un agent disposant d'une fonction polyvalente, permettent de mettre en suspension un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

EXEMPLE 6 :

Cet exemple concerne la nature de l'agent de neutralisation, disposant d'une fonction monovalente, du polymère utilisé comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type filtre-presse consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour chaque essai, on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans le gâteau issu de la filtration de 0,4 % en poids sec d'agent de dispersion à tester par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 63 %.

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

Les différents homopolymères de l'acide acrylique testés sont :

Essai n° 48 :

5 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate de potassium totalement neutralisé dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 49 :

10 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate de lithium totalement neutralisé dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 50 :

15 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate d'ammonium totalement neutralisé dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 5 suivant.

TABLEAU 5

Essais		Neutralisation	Dose (%)	Viscosité Brookfield T = 0 100 tr/min (en mPa.s)	Viscosité Brookfield T = 8 J AVAG 10 tr/min (en mPa.s)
48	Invention	100% KOH	0,4	130	8000
49	Invention	100% LiOH	0,4	180	3500
50	Invention	100% NH ₄ OH	0,4	120	6000

T = 0 signifie viscosité Brookfield initiale de la suspension
T = 8 J AVAG signifie viscosité Brookfield après 8 jours de stockage sans agitation

La lecture du tableau 5 permet de constater que les homopolymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80, permettent de mettre en suspension un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique du type filtre-presse consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant quelle que soit la nature de l'agent de neutralisation disposant d'une fonction monovalente.

EXEMPLE 7 :

Cet exemple concerne l'utilisation de polymère selon l'invention comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration thermique consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour cet essai (essai n° 51), on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans la suspension reconcentrée thermiquement, de 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension, d'un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée, de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 72 %.

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

On obtient le résultat suivant : Viscosité Brookfield égale à 700 mPa.s

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours

67
65

par minute avec le mobile adéquat (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

On obtient le résultat suivant : Viscosité Brookfield égale à 11000 mPa.s.

5

Ce résultat permet de constater que les polymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80, permettent de mettre en suspension, fortement concentrée en matière sèche, un carbonate de calcium issu d'une reconcentration thermique consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

10

EXEMPLE 8 :

Cet exemple concerne l'utilisation de polymère selon l'invention comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation suivie d'une reconcentration thermique consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

15

20

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour cet essai (essai n° 52), on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans le gâteau issu de la reconcentration mécanique puis thermique de 0,8 % en poids sec, par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension, d'un copolymère totalement neutralisé à la soude, d'indice de viscosité égal à 0,15 et composé de 80 % en poids d'acide acrylique et 20 % en poids d'acide itaconique, de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 72 %.

25

30

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

On obtient le résultat suivant : viscosité Brookfield (100 tours par minute) = 390 mPa.s

5 Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

10 On obtient le résultat suivant : viscosité Brookfield (10 tours par minute) = 4 000 mPa.s.

15 Ce résultat permet de constater que le copolymère acide acrylique/acide itaconique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80, permet de mettre en suspension, fortement concentrée en matière sèche, un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique puis thermique consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

EXEMPLE 9 :

20 Cet exemple concerne l'utilisation des suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention dans la fabrication de sauce de couchage du papier.

Dans ce but, on prépare les sauces de couchage en mélangeant dans l'eau, les suspensions aqueuses de carbonate de calcium à tester avec les autres constituants de la sauce de couchage dont la composition en poids est :

25	100	parts de suspension aqueuse à tester à 65 % en matière sèche
	12	parts d'un latex styrène-butadiène carboxylé commercialisé sous le nom DL 905 par la société Dow Chemical
	0,5	parts de carboxyméthylcellulose commercialisé sous le nom de Finnfix 5 par la société Metsa Serla
30		la teneur en matière sèche est de l'ordre de 64,5 % et le pH égal à 8,4.

Les sauces de couchage ainsi préparées sont alors soumises aux mesures de viscosité Brookfield à température ambiante et à 20 tours/minute, 50 tours par minute et 100

tours par minute au moyen d'un viscosimètre Brookfield type DVII équipé du mobile adéquat.

Essai n° 53 :

5 Cet essai, illustre l'invention et met en oeuvre la suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'essai n° 6.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 6 suivant.

10

TABLEAU 6

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s		
		20 t/min	50 t/min	100 t/min
Invention	53	3650	2000	1590

15 La lecture du tableau 6 permet de voir qu'une quelconque suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'invention peut être utilisée dans la fabrication de sauce de couchage du papier.

EXEMPLE 10 :

20 Cet exemple concerne l'utilisation des suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention comme charge de masse du papier.

25 Pour ce faire, on réalise les feuilles de papier à partir d'une pulpe de cellulose de degré SR 23 contenant une pâte au sulfate sans bois et des fibres constituées à 80 % de bouleau et 20 % de pin. On dilue alors 45 g sec de cette pulpe dans 10 litres d'eau en présence de environ 15 g sec de la composition de carbonate de calcium à tester pour obtenir expérimentalement une teneur en charge de 20 %. Après 15 minutes d'agitation et l'ajout de 0,06 % en poids sec par rapport au poids sec de papier d'un agent rétenteur du type polyacrylamide, on forme une feuille de grammage égal à 75 g/m² et chargée à 20 %. Le dispositif mis en œuvre pour former la feuille est un système

30 Rapid-Köthen modèle 20.12 MC de Haage.

Les feuilles ainsi formées sont séchées pendant 400 secondes à 92°C et un vide de 940 mbar. La teneur en charge est contrôlée par analyse des cendres.

5 On détermine alors, selon la norme DIN 53146, la valeur d'opacité de la feuille de papier obtenue.

Essai n° 54 :

10 Cet essai, illustre l'invention et met en œuvre la suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'essai n° 6. L'opacité, déterminée selon la norme DIN 53146, est égale à 88.

15 La lecture de cette valeur d'opacité permet de constater qu'une quelconque suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'invention peut être utilisée comme charge de masse dans la fabrication du papier.

EXEMPLE 11 :

20 Cet exemple concerne l'utilisation des suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention dans le domaine de la peinture et plus particulièrement dans une formulation peinture aqueuse satinée. Pour ce faire, on réalise l'essai n°55, qui illustre l'invention.

Pour cet essai, on introduit successivement les constituants de ladite peinture aqueuse satinée qui sont :

25	40 g	de monopropylène glycol
	2 g	d'un biocide commercialisé par la société TROY sous le nom de MERGAL™ K6N
	1 g	d'un antimousse commercialisé par la société HENKEL sous le nom de Nopco™ NDW
30	217,4 g	de la suspension aqueuse de carbonate de calcium de l'essai n° 6 concentrée à 65 % en matière sèche
	200 g	d'oxyde de titane rutile commercialisé par la société MILLENNIUM sous le nom TIONA™ RL 68

69
67

- 450 g d'un liant styrène-acrylique en dispersion commercialisé par la société RHODIA sous le nom de RHODOPAS™ DS 910
- 30 g de butyldiglycol
- 1 g de Nopco™ NDW
- 5 3 g d'ammoniaque à 28 %
- 4 g d'un épaississant commercialisé par COATEX sous le nom de COATEX BR100 P
- 49,6 g d'eau

10 Après quelques minutes d'agitation de la composition aqueuse ainsi réalisée, à pH égal à 8,5, on mesure les viscosités Brookfield de la composition à 25°C, à 10 tours par minute et 100 tours par minute à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT équipé du mobile adéquat.

15 La stabilité rhéologique dans le temps et en température de la formulation est déterminée par la mesure des viscosités Brookfield à 10 tours par minute et 100 tours par minute et à 25°C de cette formulation après un stockage sans agitation de 24 heures à température ambiante, puis après un stockage d'une semaine à température ambiante.

20 Elle est également déterminée par la viscosité ICI, qui est la viscosité à haut gradient de vitesse de cisaillement (10000 s^{-1}) mesurée à l'aide d'un viscosimètre cone plan.

On mesure également la viscosité Stormer (KU) exprimée en Krebs Unit déterminée à l'aide d'un viscosimètre Stormer.

25

Les résultats obtenus pour ces différentes mesures sont :

A t = 0, viscosité Brookfield 10 T/min = 4000 mPa.s

A t = 0, viscosité Brookfield 100 T/min = 2200 mPa.s

30 viscosité ICI = 160 mPa.s

viscosité KU Stormer = 97 KU

A t = 24 heures, viscosité Brookfield à 10 T/min = 8400 mPa.s

A t = 24 heures, viscosité Brookfield à 100 T/min = 4700 mPa.s

viscosité ICI = 130 mPa.s
viscosité KU Stormer = 121 KU

- A t = 8 jours, viscosité Brookfield 100 T/min = 8200 mPa.s
5 A t = 8 jours viscosité Brookfield 100 T/min = 4600 mPa.s
viscosité ICI = 130 mPa.s
viscosité KU Stormer = 121 KU

- 10 La lecture de ces valeurs permet de constater qu'une quelconque suspension aqueuse
de carbonate de calcium selon l'invention peut être utilisée dans le domaine de la
peinture.

15

REVENDEICATIONS

- 1- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères
5 hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques,
vinyliques ou allyliques comme agent de dispersion de suspension aqueuse de
particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou
thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de
10 dispersant et faiblement concentrée en matière sèche caractérisée en ce que ledit
agent est un homopolymère de l'acide acrylique et/ou copolymère hydrosoluble de
l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou
allyliques ayant un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une
valeur allant de 0,08 à 0,80.
- 15 2- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères
hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques,
vinyliques ou allyliques selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit agent
est un homopolymère de l'acide acrylique sous forme partiellement neutralisée ou
20 totalement neutralisée par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une
fonction monovalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant
des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium,
l'ammonium, ou bien les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou
cycliques telles que les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la
25 cyclohexylamine, et éventuellement par un ou plusieurs agents de neutralisation
disposant d'une fonction polyvalente choisis dans le groupe constitué par les
composés contenant des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le
magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations
trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés
30 contenant des cations de valence plus élevées.
- 3- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères
hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques,
vinyliques ou allyliques selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit agent
est un copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs

monomères acryliques, vinyliques ou allyliques choisis parmi l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'acide isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, canellique et/ou l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique sous forme acide
5 ou partiellement neutralisée, ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate
10 de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le styrène sulfonate de sodium, le vinylméthyléther, l'allylamine et ses dérivés.

4- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques,
15 vinyliques ou allyliques selon la revendication 3 caractérisée en ce que ledit agent est un copolymère de l'acide acrylique sous forme partiellement neutralisée ou totalement neutralisée par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium,
20 l'ammonium, ou bien les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine, et éventuellement par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le
25 magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés contenant des cations de valence plus élevées.

5- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques,
30 vinyliques ou allyliques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que ledit agent est un homopolymère de l'acide acrylique et/ou copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères

acryliques, vinyliques ou allyliques ayant un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,20 à 0,60.

- 5 6- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ledit agent est introduit à raison de 0,1 % à 2 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale, et préférentiellement de 0,3 % à 1,0 % en poids sec.
- 10 7- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que les particules minérales issues d'une étape de
- 15 reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche sont choisies parmi les carbonates de calcium synthétiques ou les carbonates de calcium naturels tels que la craie, la calcite, le marbre ou encore la dolomie ou leurs mélanges.
- 20 8- Agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche caractérisé en ce que ledit agent est un homopolymère de l'acide
- 25 acrylique et/ou copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques ayant un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,08 à 0,80.
- 30 9- Agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales selon la revendication 8 caractérisé en ce que ledit agent est un homopolymère de l'acide acrylique sous forme partiellement neutralisée ou totalement neutralisée par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium, l'ammonium, ou bien

- les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine, et éventuellement par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés contenant des cations de valence plus élevées.
- 10- Agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales selon la revendication 8 caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques choisi parmi l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'acide isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, canellique et/ou l'acide acrylamido méthylpropane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le styrène sulfonate de sodium, le vinylméthyléther, l'allylamine et ses dérivés.
- 11- Agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales selon la revendication 10 caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques sous forme partiellement neutralisée ou totalement neutralisée par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium, l'ammonium, ou bien les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine, et éventuellement par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant

72
70

des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés contenant des cations de valence plus élevées.

5

- 12- Agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales selon l'une quelconque des revendications 8 à 11 caractérisé en ce que ledit agent est un homopolymère de l'acide acrylique et/ou copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques ayant un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,20 à 0,60.
- 13- Procédé de mise en suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre l'agent de dispersion de suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 8 à 12.
- 14- Procédé de mise en suspension aqueuse de particules selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'agent de dispersion de suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 est introduit à raison de 0,1 % à 2 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale, et préférentiellement de 0,3 % à 1,0 % en poids sec.
- 15- Suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche caractérisée en ce qu'elle contient 0,1 % à 2 % en poids sec, par rapport au poids sec de matière minérale, de l'agent de dispersion de suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, et préférentiellement 0,3 % à 1,0 % en poids sec.
- 16- Suspension aqueuse de particules minérales selon la revendication 15 caractérisée en ce que les particules minérales sont choisies parmi les carbonates de calcium

synthétiques ou les carbonates de calcium naturels tels que la craie, la calcite, le marbre ou encore la dolomie ou leurs mélanges.

5 17- Suspension aqueuse de particules minérales selon l'une quelconque des revendications 15 à 16 caractérisée en ce qu'elle présente une concentration en matière sèche d'au moins 60 % avec une viscosité Brookfield strictement inférieure à 2000 mPa.s. mesurée à 100 tours par minute immédiatement après la mise en suspension et une viscosité Brookfield strictement inférieure à 20 000 mPa.s. mesurée à 10 tours par minute après huit jours de stockage sans agitation.

10

18- Utilisation de la suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 15 à 17 dans les domaines de la charge de masse et du couchage du papier ainsi que de la peinture, de la céramique, des boues de forage, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, des formulations détergentes et nettoyantes, les ciments, 15 les plâtres et autres domaines d'application du génie civil, du bâtiment et des travaux publics.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/FR 00/03613

71

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C3/04 B01F17/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C B01F

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

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

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 0 892 020 A (COATEX) 20 January 1999 (1999-01-20) claims 1-9 -----	1-16,18
---	--	---------

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

* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt 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.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 Apr11 2001

Date of mailing of the international search report

10/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5018 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BNSOCCID: <WO__ 0148063A1 | >

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inden	I Application No
PCT/FR 00/03613	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 892020	A	20-01-1999	FR	2766106 A	22-01-1999
			AU	7730798 A	28-01-1999
			BR	9802509 A	14-09-1999
			CA	2240854 A	18-01-1999
			CN	1210752 A	17-03-1999
			CZ	9802242 A	17-02-1999
			HU	9801623 A	28-11-2000
			JP	11104479 A	20-04-1999
			NO	983312 A	19-01-1999
			PL	327526 A	01-02-1999
			SK	97098 A	14-02-2000
			TR	9801356 A	21-10-1999
			US	6093764 A	25-07-2000
			ZA	9806371 A	20-04-1999

92

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demi : internationale No
PCT/FR 00/03613

72

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09C3/04 B01F17/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09C B01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 892 020 A (COATEX) 20 janvier 1999 (1999-01-20) revendications 1-9	1-16, 18

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cas 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
- *A* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 avril 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/04/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fouquier, J-P

Formulaire PCTISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem internationale No
PCT/FR 00/03613

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 892020 A	20-01-1999	FR 2766106 A	22-01-1999
		AU 7730798 A	28-01-1999
		BR 9802509 A	14-09-1999
		CA 2240854 A	18-01-1999
		CN 1210752 A	17-03-1999
		CZ 9802242 A	17-02-1999
		HU 9801623 A	28-11-2000
		JP 11104479 A	20-04-1999
		NO 983312 A	19-01-1999
		PL 327526 A	01-02-1999
		SK 97098 A	14-02-2000
		TR 9801356 A	21-10-1999
		US 6093764 A	25-07-2000
		ZA 9806371 A	20-04-1999

Formulaire PCT/ISA/210 (premier famille de brevets) (juillet 1997)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 83111890.6

Int. Cl.²: C 08 F 20/06
C 08 F 2/38, D 21 H 1/28
C 11 D 3/37

Anmeldetag: 28.11.83

Priorität: 04.12.82 DE 3244989
09.06.83 DE 3320864

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.07.84 Patentblatt 84/28

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Boch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: Hennig, Karl
Beethovenstrasse 25
D-6717 Hessheim(DE)

Erfinder: Messmer, Karlheinz, Dr.
Auf Kies 8
D-6719 Walsheim(DE)

Erfinder: Hartmann, Heinrich, Dr.
Weinheimer Strasse 46
D-6703 Limburgerhof(DE)

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polymerisaten und deren Verwendung.

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polymerisaten auf Basis von wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren durch Polymerisieren von Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die in Wasser oder Wasser-Isopropanol-Mischungen gelöst sind, in einem Pulverbett in Gegenwart üblicher Polymerisationsinitiatoren unter Aufrechterhaltung des Pulverzustandes, Abführen der Polymerisationswärme durch Abdestillieren der Lösungsmittel und Umwälzung der Reaktionsmasse, wobei 40 bis 85 % der Säuregruppen der Monomeren neutralisiert sind und die Polymerisation in Gegenwart von 3 bis 10 Mol%, bezogen auf die Monomeren einer Thiocarbonsäure, eines Metallsalzes bzw. Chelates, eines Enolethers oder 2-Mercaptoethanol als Regler durchgeführt wird.

Die so erhaltenen Homo- und Copolymerisate werden als Mahlhilfsmittel und Dispergiemittel für Pigmente und als Inkrunierungs- und Vergraugungsinhibitoren für Waschmittel verwendet.

EP 0 113 048 A1

**Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polymerisaten
und deren Verwendung**

05 Aus der US-PS 4 135 043 ist ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen wasserlöslichen Polymerisaten bekannt, bei dem man wasserlösliche ethylenisch ungesättigte Monomere in einem Pulverbett in Gegenwart üblicher Polymerisationsinitiatoren und Wasser als Hilfsflüssigkeit unter Aufrechterhaltung des Pulverzustands, Abführen der Polymerisationswärme
10 durch Abdestillieren von Wasser und Umwälzung der Reaktionsmasse polymerisiert.

Aus der EP-A 27 936 ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polymerisaten durch Polymerisieren der Monomeren in einem
15 Pulverbett bekannt, bei dem man zum Abführen der Polymerisationswärme inerte organische Lösungsmittel verwendet, die ein Fällungsmittel für die Polymerisate sind. Nach den bekannten Verfahren werden Polymerisate eines relativ hohen Molekulargewichts mit relativ breiter Molekulargewichtverteilung erhalten.

20

Aus der US-PS 3 898 037 sind Copolymerisate aus (Meth)acrylamidoalkylsulfonsäuren und Acrylsäure oder Methacrylsäure bekannt, die in geringen Mengen (bis zu etwa 100 ppm) als Korrosionsinhibitor verwendet werden. Die Copolymerisate können durch Copolymerisieren der Monomerenmischungen
25 in Lösungsmittelgemischen aus Wasser und Isopropanol hergestellt werden.

Aus der DE-PS 27 57 329 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten der Acrylsäure oder Methacrylsäure bzw. deren Gemische bekannt, bei dem man die Monomeren in Isopropanol oder Mischungen aus Wasser und
30 Isopropanol, die mindestens 40 Gew.% Isopropanol enthalten, mit Hilfe radikalischer Polymerisationsinitiatoren bei Temperaturen von 120 bis 200°C unter Druck polymerisiert. Die Polymerisate werden als Dispergiermittel zur Herstellung von wässrigen Pigmentanschlammungen für Papierstreichmassen verwendet. Es besteht jedoch auch ein Bedarf an pulverförmigen Dispergiermitteln bzw. Mahlhilfsmitteln. Pulverförmige Produkte
35 können jedoch nicht in wirtschaftlicher Weise nach den bekannten Verfahren erhalten werden.

Die aus der DE-PS 27 57 329 bekannten Polymerisate sind zwar sehr wirksame Dispergiermittel, jedoch sind sie als Mahlhilfsmittel zur Herstellung von wässrigen Pigmentanschlammungen nicht so geeignet, weil das Vermahlen in einem Temperaturbereich erfolgt, in dem die Viskosität der Pigmentanschlammungen
40 zu hoch ist.

76
74

schlammungen verglichen mit derjenigen bei Raumtemperatur sehr niedrig ist, so daß nicht genügend hohe Scherkräfte auftreten, wie sie für den Mahlvorgang eigentlich gewünscht werden, um das zu vermahlende Gut zu zerkleinern und zu dispergieren.

05

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen, wasserlöslichen, pulverförmigen Polymerisaten zur Verfügung zu stellen, die beispielsweise als Mahlhilfsmittel und Dispergiermittel oder als Inkrustierungsinhibitoren für Waschmittel verwendet werden

10 können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polymerisaten auf Basis von wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren durch Polymerisieren von Monomeren

15 oder Monomerenmischungen aus

- a) 100 bis 40 Gew.% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
- b) 0 bis 60 Gew.% einer Verbindung der Formel

20



in der

R = H, CH₃

25

X = -NH-, -O-

A = C₁- bis C₈-Alkylen und gegebenenfalls C₁- bis C₃-alkylsubstituiertes Alkylen undMe = H, Na, K, NH₄

bedeuten und/oder 0 bis 30 Gew.% einer Verbindung der Formel

30



in der Me die in Formel I angegebene Bedeutung hat, und

- 35 c) 0 bis 30 Gew.% Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure,

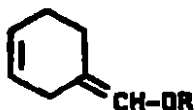
wobei die Summe der Prozentangaben a) bis c) jeweils 100 beträgt und die Monomeren in Wasser oder in Wasser-Isopropanol-Mischungen gelöst sind,

40

in einem Pulverbett in Gegenwart üblicher Polymerisationsinitiatoren unter Aufrechterhaltung des Pulverzustandes, Abführen der Polymerisations-

würde durch Abdestillieren der Lösungsmittel und Umwälzung der Reaktionsmasse, wenn 40 bis 95 % der Säuregruppen der Monomeren neutralisiert sind und wenn die Polymerisation in Gegenwart von 0,05 bis 10 Mol%, bezogen auf die Monomeren, einer Thiocarbonsäure, eines Enolethers der Formel

03



(III),

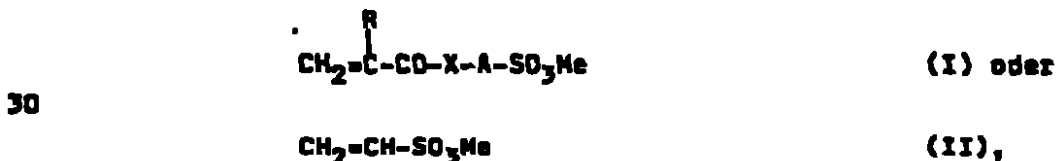
10

in der R = C₁- bis C₅-Alkyl ist und/oder Salzen oder Chelaten von Übergangsmetallen der 8. Nebengruppe des Periodischen Systems sowie von Kupfer oder 2-Mercaptoethanol als Regler durchgeführt wird. Die so hergestellten Polymerisate lösen sich leicht in Wasser. Sie sind wirksame

15 Mahlhilfsmittel und Dispergiermittel für Pigmente und werden außerdem als Inkrustierungsinhibitoren für Waschmittel verwendet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Homo- oder Copolymerisate hergestellt. Für die Herstellung von Homopolymerisaten unterwirft man
20 entweder Acrylsäure oder Methacrylsäure der Polymerisation. Copolymerisate werden erhalten, indem man entweder Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure polymerisiert oder mindestens eine Verbindung der Komponente a) mit einer Verbindung gemäß b) und/oder c) copolymerisiert.

25 Die Monomeren der Gruppe b) können mit Hilfe der allgemeinen Formel I charakterisiert werden:



in denen

R = H, CH₃

35 X = -NH-, -O-

A = C₁- bis C₈-Alkylen und gegebenenfalls C₁- bis C₃-alkylsubstituiertes Alkylen und

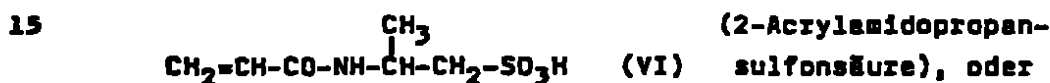
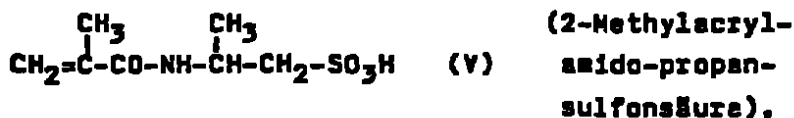
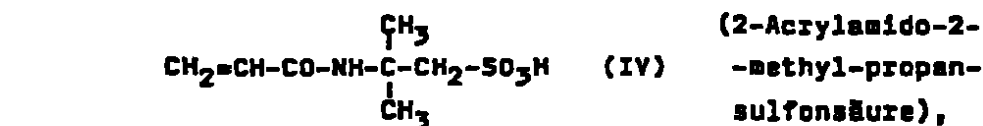
Me = H, Na, K, NH₄, Amin
bedeuten.

40

Verbindungen dieser Art sind im Handel erhältlich. Diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen X = Sauerstoff bedeutet, werden beispielsweise

durch Umsetzung von Sultonen, wie Propan- oder Butansulton mit den Kalisalzen der Methacrylsäure bzw. Acrylsäure hergestellt.

Vorzugsweise verwendet man als Monomeren der Gruppe b) die Verbindung der Formel IV



Natriumvinylsulfonat.

20 Die Monomeren der Formel I der Gruppe b) sind zu 0 bis 60, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt, während die Monomeren der Formel II zu 0 bis 30, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.% Bestandteil der Copolymerisate sind.

25 Als Monomere der Gruppe c) verwendet man Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure. Diese Monomeren können zu 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 20 % am Aufbau der Copolymerisate beteiligt sein.

Vorzugsweise werden Homopolymerisate der Acrylsäure oder Copolymerisate der Acrylsäure mit 5 bis 45 Gew.% einer Verbindung der Formel IV, V, VI und/oder Natriumvinylsulfonat hergestellt.

Man löst die Monomeren oder eine Mischung der Monomeren in Wasser oder Wasser-Isopropanol-Mischungen, die bis zu 25 Gew.% Isopropanol enthalten.

35 Die Konzentration der Monomeren in dem Lösungsmittel beträgt 30 bis 70 Gew.%.

Die Polymerisation wird in einem Pulverbett durchgeführt, d.h. in einer Polymerisationsvorrichtung wird zunächst ein Pulver vorgelegt. Als Pulver eignen sich sowohl anorganische als auch organische pulverförmige Materialien, die unter den Reaktionsbedingungen nicht mit den Monomeren oder Polymeren reagieren. Geeignete pulverförmige anorganische Materialien

sind beispielsweise Quarzmehl, Talkum, Aluminiumoxid, Kochsalz oder Glasperlen. Vorzugsweise legt man jedoch in der Polymerisationszone ein inertes pulverförmiges Polymerisat vor, das der Zusammensetzung des sich aus dem Monomergemisch bzw. dem zu polymerisierenden Monomeren neu bildenden Polymerisates entspricht. Diese Polymerisate werden - falls kein pulverförmiges Polymerisat zur Verfügung steht - nach bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt, z.B. durch Polymerisieren der Monomeren in Substanz und Zerkleinern des festen Polymerisates, durch Polymerisieren der Monomeren in einer Wasser-in-Öl-Emulsion und Ausfällen und Isolieren des gebildeten Polymerisates oder durch Füllungs- oder Perlpolymerisation. Der Teilchendurchmesser der pulverförmigen Materialien liegt zwischen 10 µm und 20 mm.

Als Polymerisationsvorrichtungen kommen beispielsweise Kessel, Rührautoklaven, gegebenenfalls als mehrstufige Kaskade oder auch Kombinationen von Rührkesseln mit nachgeschaltetem Strömungsrohr in Betracht.

Der Pulverzustand in der Polymerisationszone wird während der gesamten Polymerisationsdauer aufrechterhalten. Die Monomerenlösung bzw. -emulsion wird vorzugsweise in feiner Verteilung auf das Pulver in der Polymerisationszone aufgebracht. Dieser Verfahrensschritt geschieht in der Regel durch Versprühen der Monomerenlösung, entweder auf das Pulverbett oder auch direkt im Pulverbett. Die Monomeren werden in dem Maße in die Polymerisationszone eingebracht, in dem sie auch polymerisieren. Dies kann entweder kontinuierlich oder absatzweise erfolgen. Während der Polymerisation ist für eine ausreichende Umwälzung der Reaktionsmasse zu sorgen. Die Mischung wird vorzugsweise gerührt. Die bei der Polymerisation entstehende Wärme sowie die durch Umwälzung des Pulvers entstehende, werden durch kontinuierliches Verdampfen des Lösungsmittels bzw. der Lösungsmittel-mischungen aus der Reaktionszone entfernt. Vorzugsweise wird die Konzentration der Monomeren in den organischen Lösungsmittel so gewählt, daß bei vollständiger Polymerisation der Monomeren die freigesetzte Polymerisationsenthalpie gerade ausreicht, um die Lösungsmittel unter den herrschenden Reaktionsbedingungen durch Verdampfen vollständig aus der Polymerisationszone zu entfernen. Die Konzentration der Monomeren in den Lösungsmitteln liegt daher vorzugsweise in dem Bereich von 45 bis 60 Gew.-%.

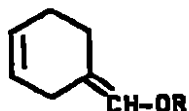
Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart üblicher Polymerisationsinitiatoren. Vorzugsweise verwendet man solche Polymerisationsinitiatoren, die in Wasser löslich oder in Wasser emulgierbar sind, z.B. Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat. Außerdem eignen sich als

Initiatoren die bekannten Redoxkatalysatorsysteme, wie Metallsalze und Peroxide, sowie wasserlösliche Azoverbindungen, wie 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid sowie Ketonperoxide, wie z.B. Acetylacetonperoxid. Bezogen auf die Monomeren verwendet man z.B. 1 bis 20 Gew.% 05 Wasserstoffperoxid oder der anderen wasserlöslichen Initiatoren.

Es ist ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Säuregruppen der Monomeren a), b) und c) zu 40 bis 95, vorzugsweise 70 bis 90 % neutralisiert werden und daß die Polymerisation in Gegenwart von 10 0,05 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8 Mol%, bezogen auf die Monomeren, von speziell ausgewählten Reglern durchgeführt wird. Die Monomeren können in teilneutralisierter Form in die Polymerisationszone eingebracht werden oder auch erst darin teilneutralisiert werden, wobei die Base in fester oder gelöster Form eingesetzt werden kann. Sofern als Base Ammoniak oder 15 ein niedrig siedendes Amin verwendet wird, kann die Base auch gasförmig in die Polymerisationszone eingeführt werden. Bevorzugt wird die Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Monomeren in der Polymerisationszone vorgenommen. In diesem Fall hat das Lösungsmittel für die Monomeren auch die Aufgabe, außer der Polymerisationswärme noch die Neutralisationswärme 20 abzuführen. Als Basen eignen sich z.B. Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Amine, Soda, Pottasche, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Calciumoxid sowie die Oxide, Hydroxide, Carbonate und Hydrogencarbonate von Magnesium und Barium.

25 Bei den Reglern handelt es sich um Thiocarbonsäuren, wie Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, 3-Mercaptopropionsäure, 2-Mercaptobuttersäure und 3-Mercapto-bernsteinsäure sowie Enoether der allgemeinen Formel

30



(III),

in der R = C₁- bis C₅-Alkyl ist. Die Thiocarbonsäuren können beispielsweise mit Hilfe der Formel

35



(VII),

in der R = C₁- bis C -Alkylen bedeutet, charakterisiert werden. Vorzugs- 40 weise verwendet man als Regler Thioglykolsäure und 2-Mercaptoethanol.

Eine weitere Gruppe von Reglern sind Salze oder Chelate des Kupfers und von Übergangsmetallen der 8. Nebengruppe des Periodischen Systems. Vorzugsweise verwendet man solche Verbindungen, die in dem Lösungsmittel für die Monomeren löslich sind, z.B. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , Kupferacetat, FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , Mn-III-acetat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Die Polymerisation der Monomeren kann, je nach Reaktivität der Monomeren und der Wirksamkeit des Initiators, in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden. Wesentlich ist lediglich, daß der Pulverzustand während der Polymerisation aufrechterhalten wird, d.h. die Temperatur sollte mindestens 10°C unterhalb des Schmelzpunkts bzw. des beginnenden Erweichungsbereiches des Polymerisats liegen, so daß sie nicht miteinander verkleben. Eine weitere auf der Hand liegende Voraussetzung ist, daß die Temperatur so hoch ist, daß das jeweils verwendete Lösungsmittel aus der Polymerisationszone verdampft. Die Polymerisation kann bei Normaldruck, im Vakuum oder auch unter erhöhtem Druck, z.B. bis 25 bar, durchgeführt werden. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck in dem Temperaturbereich von 115 bis 180, vorzugsweise 120 bis 150°C . Sie kann diskontinuierlich oder kontinuierlich ablaufen, wobei man als Behälter für die Reaktionszone in beiden Fällen Rührkessel oder dynamische Mischer aller Art verwenden kann. Bei kontinuierlichem Betrieb wird die Monomerenlösung nach Vermischen mit dem Initiator und dem Regler kontinuierlich oder in Intervallen der Reaktionszone zugeführt und das Polymerisat kontinuierlich oder absatzweise über eine geeignete Austragsvorrichtung, z.B. Schnecke, daraus entfernt. Pro Zeiteinheit wird dabei etwa die gleiche Menge an Polymerisat entfernt wie an Monomeren in die Reaktionszone eingebracht wird. Die Initiatoren können zusammen mit der Lösung der Monomeren oder auch getrennt davon in die Polymerisationszone eingeführt werden. Gleiches gilt für die in Betracht kommenden Regler.

30

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Homopolymerisate oder Copolymerisate der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit K-Werten von 8 bis 20. Die K-Werte der Polymerisate liegen vorzugsweise unterhalb 15, z.B. in dem Bereich von 10 bis 14. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate haben eine andere Molekulargewichtsverteilung als diejenigen, die beispielsweise durch Polymerisieren in Lösung erhalten werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man pulverförmige Polymerisate, deren Teilchendurchmesser von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis 2 cm beträgt. Der Korndurchmesser der Polymerisatteilchen liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0,1 bis 5 mm.

Die so hergestellten Copolymerisate werden als Mahlhilfsmittel und Dispergiermittel oder als Dispergiermittel zur Herstellung hochkonzentrierter wäßriger Anschlämmungen von Pigmenten für Papierstreichmassen verwendet. Die Einsatzmengen der Copolymerisate betragen, bezogen auf Pigment, 0,05 bis 1,0, vorzugsweise 0,3 bis 0,6 Gew.%. Als Pigmente zur Herstellung von Papierstreichmassen kommen beispielsweise Kreide, Clay aus primären und sekundären Lagerstätten, Satinweiß, Titandioxid, Kaolin und Dolomit in Betracht. Aus diesen Pigmenten für die Papierstreicherei werden hochkonzentrierte wäßrige Anschlämmungen hergestellt, die in Abhängigkeit von der Art des Pigments und dessen Teilchengröße Feststoffgehalte zum Teil bis zu 90 Gew.% haben können. Die Feststoffgehalte von Clayansschlämmungen liegen zwischen 65 und 70 Gew.%, bei Kreide beträgt der Feststoffgehalt der wäßrigen Anschlämmungen 75 bis 85 Gew.%, teilweise sogar bis zu 90 %, besonders dann, wenn es sich um Pigmente mit einem breiten Teilchengrößenspektrum handelt. Die wäßrigen Anschlämmungen werden vorzugsweise dadurch hergestellt, daß man das Dispergiermittel bereits beim Mahlen der Pigmente zusetzt. Dieser Mahlvorgang wird bekanntlich in wäßrigem Medium durchgeführt. Kreide wird beispielsweise zu 90 % auf eine Teilchengröße von < 2 µm gemahlen, bei Clay beträgt die Korngröße des Pigments zu 85 % weniger als 2 µm. Man kann das gesamte Dispergiermittel bereits beim Mahlvorgang zusetzen oder auch so verfahren, daß man das Dispergiermittel in Wasser löst und darin die pulverförmigen Pigmente einträgt. Sofern man die Copolymerisate als Mahlhilfsmittel verwendet, setzt man sie in gleicher Menge ein, wie oben für die Dispergiermittel angegeben ist. Zum Mahlen und/ oder Dispergieren von Kreide benötigt man vorzugsweise 0,3 bis 0,6 Gew.% der Homo- oder Copolymerisate, während für Clay Mengen in dem Bereich von 0,1 bis 0,4 Gew.% für die genannten Anwendungen in Betracht kommen. Bei der Herstellung wäßriger Anschlämmungen von Kreide zeigen bereits geringe Mengen der Homo- oder Copolymerisate eine auffallend bessere Dispergierbarkeit als die bisher für diesen Zweck verwendeten besten handelsüblichen Produkte auf Basis von Polyacrylaten. Zur Herstellung wäßriger hochkonzentrierter Kreideansschlämmungen einer bestimmten Viskosität benötigt man etwa 20 % weniger der erfindungsgemäß hergestellten Polymerisate als eines bekannten Acrylats gemäß Stand der Technik als Dispergiermittel. Die Homopolymerisate der Acrylsäure und die Sulfonsäuregruppen enthaltenden Copolymerisate werden daher vorzugsweise zur Herstellung von hochkonzentrierten wäßrigen Kreideansschlämmungen für Papierstreichmassen verwendet. Der pH-Wert der Pigmentansschlämmungen beträgt 7 bis 12,5 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 7,5 und 10. Unter hochkonzentrierten wäßrigen Anschlämmungen sollen solche verstanden werden, bei denen der Pigmentgehalt mindestens 65 Gew.% beträgt.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Homo- und Copolymerisate ist das Gebiet der Waschmittel. Die Polymerisate werden als Inkrustierungs- und Vergrauungsinhibitoren in Waschmitteln verwendet. Die Anwendungsmengen für diesen Einsatzzweck betragen 0,5 bis 5 %, bezogen auf das fertige Waschmittel.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe, sofern nichts anderes angegeben ist. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13, 48-64 und 71-74 (1932) in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.% und einer Temperatur von 25°C gemessen; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$.

Die Viskosität der wässrigen Pigmentanschlammungen wurde mit einem Brookfield-Viskosimeter bei einer Temperatur von 20°C und 100 U/Min bestimmt.

Als Polymerisationsreaktor diente ein zylindrisches Glasgefäß von 8,5 l Inhalt, das mit einem Wendelrührer und mit einem absteigenden Kühler ausgestattet war. In das Glasgefäß mündete eine Sprühdüse, durch die das Monomergemisch, der Initiator und der Regler auf vorgelegtes Polyamidgranulat aufgesprüht wurde. In den Reaktor mündete außerdem eine Stickstoffleitung, um die Polymerisation unter Stickstoffatmosphäre durchzuführen. Die Beheizung des Polymerisationsgefäßes erfolgte mit Hilfe eines Ölbades. Das Monomergemisch wurde mit der Lösung des Polymerisationsinitiators in einem statischen Mischer gemischt. In der Leitung, durch die das Monomergemisch zum statischen Mischer geführt wurde, war ein Wärmetauscher eingebaut, so daß bei Bedarf gekühlt werden konnte. Zwischen Polymerisationsgefäß und absteigendem Kühler ist ein Abscheider eingebaut, um evtl. durch den Stickstoffstrom bzw. das verdampfende überschüssige Monomere oder Siedehilfsmittel mitgerissene Feststoffe abzuscheiden. Der Polymerisationsreaktor war zur Kontrolle der Guttemperatur mit einer in das Gut reichenden Temperaturmeßsonde ausgerüstet. Zur gleichzeitigen Durchführung von Polymerisation und Neutralisation im Reaktor wurde dieser entweder mit einer Feststoffdosiereinrichtung, beispielsweise einer Dosierschnecke, verbunden, über welche pulverförmiges Neutralisierungsmittel in den Reaktor dosiert wurde, oder in das Glasgefäß mündete eine zweite Sprühdüse, durch die das flüssige Neutralisierungsmittel ebenfalls auf das vorgelegte Granulat aufgesprüht wurde.

40

In der oben beschriebenen Vorrichtung wurden 1500 g eines granulierten Polyamids aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin mit einem Korndurchmes-

ser von 2,5 - 3,5 mm vorgelegt und unter intensiver Umwälzung auf eine Temperatur von 140°C erwärmt.

Beispiel 1

05

Eine Lösung von 151,5 g 2-Acrylamido-2-methylpropylsulfonsäure (AMPS), 165 g Wasser, 859,2 g Acrylsäure (AS) und 0,1 g Eisen-II-sulfatheptahydrat wurde in einem statischen Mischer mit einer Initiatorlösung aus 172,2 g Wasserstoffperoxid (50%ig) und 96 g Wasser, sowie mit einer 10 Reglerlösung aus 87,3 g Thioglykolsäure, 54,8 g Wasser und 116,8 g iso-Propanol im Volumenverhältnis von etwa 3,6:1:1 zusammengeführt und im Verlauf von 3 Stunden sukzessive auf das bewegte Feststoffbett aus pulverförmigem Polyamid aufgesprüht. Gleichzeitig wurden 430,2 g Natrium- 15 lisationsgrad 85 Mol%). Das Molverhältnis von AMPS zu AS betrug etwa 1:16, die Polymerisationstemperatur 140°C. Während der Polymerisation wurde der Pulverzustand in der Polymerisationszone aufrechterhalten und das zugeführte Wasser und iso-Propanol zusammen mit dem aus der Neutralisation freiwerdenden Wasser kontinuierlich abdestilliert (ca. 600 g Kondensat). 20 Anschließend wurden zur Absenkung des Restmonomergehaltes 229,5 g Wasserstoffperoxid und 394 g Wasser im Verlaufe von 4 Stunden auf das weiterhin bewegte Feststoffbett bei einer Guttemperatur von 140°C aufgesprüht, wobei wiederum die zugeführte Wassermenge kontinuierlich abdestilliert. Der Reaktorinhalt wurde anschließend in einer Kugelmühle ca. 25 10 Std. gemahlen, wodurch sich das gebildete Copolymerisat als Pulver vom vorgelegten Polyamidgranulat trennt und durch eine Siebung isolieren läßt.

Man erhielt ein Copolymerisat, das einen K-Wert von 10,6 und einen Rest- 30 monomergehalt von weniger als 1 % hatte.

Beispiel 2

In der oben beschriebenen Polymerisationsapparatur wurde anstelle der 35 Feststoffdosiervorrichtung eine zweite Sprühhvorrichtung für wäßrige Natronlauge eingebaut. Im Reaktionsgefäß wurden 1500 g eines granulierten Polyamids mit einem Korndurchmesser von 2,5 - 3,5 mm vorgelegt und unter intensiver Umwälzung auf eine Temperatur von 135°C erwärmt.

40 Eine Lösung von 151,5 g 2-Acrylamido-2-methylpropylsulfonsäure (AMPS), 150 g Wasser, 859,2 g Acrylsäure (AS) und 0,1 g Eisen-II-sulfatheptahydrat wurde in einem statischen Mischer mit einer Initiatorlösung aus

172,2 g Wasserstoffperoxid (50%ig) und 115,7 g Wasser, sowie mit einer
Reglerlösung aus 87,3 g Thioglykolsäure und 205,7 g Wasser im Volumenver-
hältnis von etwa 3,4:1:1 zusammengeführt und im Verlauf von 3 Stunden
sukzessive auf das bewegte Feststoffbett aus pulverförmigem Polyamid
05 aufgesprüht. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 430,8 g Natrium in
184,5 g Wasser bei einer Temperatur der Lösung von 80°C ebenfalls im
Verlaufe von 3 Std. gleichmäßig auf die intensiv bewegte Oberfläche des
gerührten Feststoffbettes aufgesprüht (Neutralisationsgrad 85 Mol%). Das
Molverhältnis von AMPS zu AS betrug etwa 1:16, die Polymerisationstempere-
10 tur 135°C. Während der Polymerisation wurde der Pulverzustand in der
Polymerisationszone aufrechterhalten und das zugeführte Wasser zusammen
mit dem aus der Neutralisation freierdenden Wasser kontinuierlich ab-
destilliert (ca. 950 g Kondensat). Anschließend wurden zur Absenkung des
Restmonomergehaltes 229,7 g Wasserstoffperoxid und 867,7 g Wasser im
15 Verlaufe von 4 Stunden auf das intensiv bewegte Feststoffbett bei einer
Guttemperatur von 135°C aufgesprüht, wobei die zugeführte Wassermenge
kontinuierlich abdestilliert wurde. Der Reaktorinhalt wurde in der glei-
chen Weise wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhielt ein Copolymeri-
sat, das einen K-Wert von 12,0, einen Neutralisationsgrad von 85 % und
20 einen Restmonomergehalt von weniger als 0,5 % hatte.

Beispiel 3

Als Polymerisationsapparat wurde die in Beispiel 1 angegebene Vorrich-
25 tung verwendet. Im Reaktionsgefäß wurden 1500 g eines granulierten Poly-
amids mit einem Korndurchmesser von 2,5 - 3,5 mm vorgelegt und unter
intensiver Umwälzung und Stickstoffspülung auf eine Temperatur von 140°C
erwärmt.

30 Eine Lösung von 151,2 g AMPS, 165 g Wasser, 859,2 g AS und 0,1 g Eisen-II-
-sulfatseptahydrat wurde in einem statischen Mischer mit einer Initiator-
lösung aus 172,2 g Wasserstoffperoxid (50%ig) und 115,7 g Wasser, sowie
mit einer Reglerlösung aus 117,5 g Thioglykolsäure und 205,7 g Wasser im
Volumenstromverhältnis von etwa 3,4:1:1 zusammengeführt und im Verlauf
35 von 3 Stunden sukzessive auf das bewegte Feststoffbett aufgesprüht.
Gleichzeitig wurden 430,2 g Natrium (100%ig) ebenfalls im Verlaufe von
3 Std. als Feststoff gleichmäßig in den Reaktor eingetragen (Neutralisa-
tionsgrad 85 Mol%). Das Molverhältnis von AMPS zu AS betrug etwa 1:16,
die Polymerisationstemperatur 140°C. Während der Polymerisation wurde der
40 Pulverzustand in der Polymerisationszone aufrechterhalten und das zuge-
führte Wasser zusammen mit dem aus der Neutralisation freierdenden
Wasser kontinuierlich abdestilliert (ca. 1000 g Kondensat). Anschließend

wurden zur Absenkung des Restmonomergehaltes 229,5 g Wasserstoffperoxid und 867,7 g Wasser im Verlaufe von 4 Stunden auf das intensiv bewegte Feststoffbett bei einer Gutstemperatur von 140°C aufgesprüht, wobei die zugefahrene Wassermenge kontinuierlich abdestilliert wurde. Der Reaktorinhalt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhielt ein Copolymerisat, das einen K-Wert von 8,2 und einen Restmonomergehalt von weniger als 1 % hatte.

Beispiel 4

10

In der in Beispiel 2 angegebenen Polymerisationsvorrichtung wurden 1500 g eines granulierten Polyamids mit einem Korndurchmesser von 2,5 - 3,5 mm vorgelegt und unter intensiver Umwälzung auf eine Temperatur von 140°C erwärmt. Eine Lösung von 309 g AMPS, 300 g Wasser, 859,2 g AS und 0,1 g Eisen-II-sulfatheptahydrat wurde in einem statischen Mischer mit einer Initiatorlösung aus 173,3 g Wasserstoffperoxid (50%ig) und 115,7 g Wasser, sowie mit einer Reglerlösung aus 117,5 g Thioglykolsäure und 55,7 g Wasser im Volumenverhältnis von etwa 6,5:1,7:1 zusammengeführt und im Verlauf von 3 Stunden sukzessive auf das bewegte Feststoffbett aufgesprüht. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 430,8 g Ätznatron in 164,5 g Wasser bei einer Temperatur der Lösung von 80°C, ebenfalls im Verlaufe von 3 Stunden gleichmäßig auf die intensiv bewegte Oberfläche des gerührten Feststoffbettes aufgesprüht (Neutralisationsgrad 80 Mol%). Das Molverhältnis von AMPS zu AS betrug etwa 1:8. Die Polymerisationstemperatur betrug 140°C. Während der Polymerisation wurde der Pulverzustand in der Polymerisationszone aufrechterhalten und das zugeführte Wasser zusammen mit dem aus der Neutralisation freiverdenden Wasser kontinuierlich abdestilliert (ca. 900 g Kondensat). Anschließend wurden zur Absenkung des Restmonomergehaltes 229,7 g Wasserstoffperoxid und 867,7 g Wasser im Verlaufe von 4 Stunden auf das intensiv bewegte Feststoffbett bei einer Gutstemperatur von 140°C aufgesprüht, wobei die zugefahrene Wassermenge kontinuierlich abdestilliert wurde. Der Reaktorinhalt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhielt ein zu 80 % neutralisiertes Copolymerisat, das einen K-Wert von 11,2 und einen Restmonomergehalt von weniger als 0,5 % hatte.

Beispiel 5

Eine Lösung von 872,7 g Acrylsäure und 0,1 g Eisen-II-Sulfatheptahydrat und 183,6 g einer 25%igen wässrigen Lösung von Natriumvinylsulfonat in 190,9 g Wasser wurde in einem statischen Mischer mit einer Initiatorlösung aus 169,7 g Wasserstoffperoxid (50%ig) und 38,1 g Wasser, sowie mit

einer Reglerlösung aus 85,5 g Thioglykolsäure und 155,3 g Wasser im Volumenverhältnis von etwa 4,2 : 1,8 : 1 : 1,2 zusammengeführt und im Verlauf von 3 Stunden sukzessive auf das bewegte Feststoffbett aus pulverförmigem Polyamid aufgesprüht. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 387,8 g 05 Ätznatron in 166,3 g Wasser bei einer Temperatur der Lösung von 80°C ebenfalls im Verlaufe von 3 Std. gleichmäßig auf die intensiv bewegte Oberfläche des gerührten Feststoffbettes aufgesprüht. Das Gewichtsverhältnis von Natriumvinylsulfonat zu Acrylsäure betrug etwa 1 : 19, die Polymerisationstemperatur 140°C. Während der Polymerisation wurde der Pulverzu- 10 stand in der Polymerisationszone aufrechterhalten, und das zugeführte Wasser zusammen mit dem aus der Neutralisation freiwerdenden Wasser kontinuierlich abdestilliert (ca. 890 g Kondensat). Anschließend wurden zur Absenkung des Restmonomergehaltes 207,4 g Wasserstoffperoxid (50%ig) und 413,7 g Wasser im Verlaufe von 4 Stunden auf das weiterhin 15 bewegte Feststoffbett bei einer Guttemperatur von 140°C aufgesprüht, wobei wiederum die zugeführte Wassermenge kontinuierlich abdestillierte. Der Reaktorinhalt wurde in einer Kugelmühle ca. 10 Std. gemahlen, wodurch sich das gebildete Copolymerisat als Pulver vom vorgelegten Polyamidgranulat trennte und durch eine Siebung isoliert werden konnte.

20

Man erhielt ein Copolymerisat, das einen K-Wert von 12,8, einen Restmonomergehalt von weniger als 1 % und einen Neutralisationsgrad von 80 % hatte.

25 Beispiel 6

Als Polymerisationsapparatur wurde eine Apparatur verwendet, die der in Beispiel 2 beschriebenen entsprach. Im Reaktionsgefäß wurden 1500 g eines granulierten Polyamids mit einem Korndurchmesser von 2,5 - 3,5 mm vorge- 30 legt und unter intensiver Umwälzung auf eine Temperatur von 140°C erwärmt. Eine Lösung von 918,1 g AS, 100 g Wasser und 0,1 g Eisen-II-sulfat-heptahydrat wurde in einem statischen Mischer mit einer Initiatorlösung aus 173,4 g Wasserstoffperoxid (50%ig) und 109,8 g Wasser, sowie mit einer Reglerlösung aus 88 g Thioglykolsäure und 50,6 g Wasser im Volumen- 35 verhältnis von etwa 6:1,8:1 zusammengeführt und im Verlaufe von 3 Stunden sukzessive auf das bewegte Feststoffbett aufgesprüht. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 433,5 g Ätznatron in 185,7 g Wasser bei einer Temperatur der Lösung von 80°C ebenfalls im Verlaufe von 3 Std. gleichmäßig auf die intensiv bewegte Oberfläche des gerührten Feststoffbettes aufgesprüht. 40 Die Polymerisationstemperatur betrug 140°C. Während der Polymerisation wurde der Pulverzustand in der Polymerisationszone aufrechterhalten und das zugeführte Wasser zusammen mit dem aus der Neutralisation freiwerden-

den Wasser kontinuierlich abdestilliert. Anschließend wurden zur Absenkung des Restmonomerengehaltes 231,2 g Wasserstoffperoxid (50%ig) und 435,2 g Wasser im Verlaufe von 4 Stunden auf das intensiv bewegte Feststoffbett bei einer Guttemperatur von 140°C aufgesprüht, wobei die 05 zugefahrene Wassermenge kontinuierlich abdestilliert wurde. Der Reaktorinhalt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhielt ein zu 85 % neutralisiertes Polymerisat, das einen Teilchendurchmesser von 0,1 mm, einen K-Wert von 13,0 und einen Restmonomerengehalt von weniger als 1 % hatte.

10

Beispiel 7

Eine Lösung von 872,7 g Acrylsäure und 0,1 g Eisen-II-Sulfatheptahydrat und 183,6 g einer 25 %igen wäßrigen Lösung von Natriumvinylsulfonat in 15 190,9 g Wasser wurde in einem statischen Mischer mit einer Initiatorlösung aus 169,7 g Wasserstoffperoxid (50 %ig) und 38,1 g Wasser, sowie mit einer Reglerlösung aus 71 g 2-Mercaptoethanol und 133,3 g Wasser im Volumenverhältnis von etwa 4,2 : 1,8 : 1 : 1,1 zusammengeführt und im Verlauf von 3 Stunden sukzessive auf das bewegte Feststoffbett aus pulver- 20 förmigem Polyamid aufgesprüht. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 387,8 g Ätznatron in 166,3 g Wasser bei einer Temperatur der Lösung von 80°C ebenfalls im Verlaufe von 3 Stunden gleichmäßig auf die intensiv bewegte Oberfläche des gerührten Feststoffbettes aufgesprüht. Das Gewichtsverhältnis von Natriumvinylsulfonat zu Acrylsäure betrug etwa 1 : 19, die Polymerisationstemperatur 140°C. Während der Polymerisation wurde der Pulverzustand in der Polymerisationszone aufrechterhalten und das zugeführte 25 Wasser zusammen mit dem aus der Neutralisation freiwerdenden Wasser kontinuierlich abdestilliert (ca. 890 g Kondensat). Anschließend wurden zur Absenkung des Restmonomerengehaltes 207,4 g Wasserstoffperoxid 30 -(50-%ig) und 413,7 g Wasser im Verlaufe von 4 Stunden auf das weiterhin bewegte Feststoffbett bei einer Guttemperatur von 140°C aufgesprüht, wobei man wiederum die zugefahrene Wassermenge kontinuierlich abdestillierte.

35 Der Reaktorinhalt wurde anschließend in einer Kugelmühle ca. 10 Stunden gemahlen, wodurch sich das gebildete Copolymerisat als Pulver vom vorgelegten Polyamidgranulat trennte und durch ein Siebung isolieren ließ.

Man erhielt ein Copolymerisat, das einen K-Wert von 12,2, einen Restmonomerengehalt von weniger als 1 % und einen Neutralisationsgrad von 80 % hatte. 40

Beispiel 8

Eine Lösung von 780,9 g Acrylsäure und 0,1 g Eisen-II-Sulfatheptahydrat und 550,8 g einer 25 %igen wässrigen Lösung von Natriumvinylsulfonat wurde in einem statischen Mischer mit einer Initiatorlösung aus 162,1 g Wasserstoffperoxid (50 %ig) und 44,3 g Wasser, sowie mit einer Reglerlösung aus 63,5 g 2-Mercaptoethanol und 20 g Wasser im Volumenverhältnis von etwa 9,3 : 6,6 : 2,5 : 1 zusammengeführt und im Verlauf von 3 Stunden sukzessive auf das bewegte Feststoffbett aus pulverförmigem Polyamid aufgesprüht. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 347,1 g Ätznatron in 148,7 g Wasser bei einer Temperatur der Lösung von 80°C ebenfalls im Verlaufe von 3 Stunden gleichmäßig auf die intensiv bewegte Oberfläche des gerührten Feststoffbettes aufgesprüht. Das Gewichtsverhältnis von Natriumvinylsulfonat zu Acrylsäure betrug etwa 1 : 5,7, die Polymerisationstemperatur 140°C. Während der Polymerisation wurde der Pulverzustand in der Polymerisationszone aufrechterhalten und das zugeführte Wasser zusammen mit dem aus der Neutralisation freiwerdenden Wasser kontinuierlich abdestilliert (ca. 870 g Kondensat). Anschließend wurden zur Absenkung des Restmonomergehaltes 216 g Wasserstoffperoxid (50 %ig) und 417,6 g Wasser im Verlaufe von 4 Stunden auf das weiterhin bewegte Feststoffbett bei einer Guttemperatur von 140°C aufgesprüht, wobei man wiederum die zugeführte Wassermenge kontinuierlich abdestillierte.

Der Reaktorinhalt wurde anschließend in einer Kugelmühle ca. 10 Stunden gemahlen, wodurch sich das gebildete Copolymerisat als Pulver vom vorgelegten Polyamidgranulat trennte und durch ein Siebung isolieren ließ.

Man erhielt ein Copolymerisat, das einen K-Wert von 12,3, einen Restmonomergehalt von weniger als 1 % und einen Neutralisationsgrad von 80 % hatte.

Beispiel 9

Eine Lösung von 780,9 g Acrylsäure und 0,1 g Eisen-II-Sulfatheptahydrat und 550,8 g einer 25 %igen wässrigen Lösung von Natriumvinylsulfonat wurde in einem statischen Mischer mit einer Initiatorlösung aus 162,1 g Wasserstoffperoxid (50 %ig) und 44,3 g Wasser, sowie mit einer Reglerlösung aus 63,5 g 2-Mercaptoethanol und 20 g Wasser im Volumenverhältnis von etwa 9,3 : 6,6 : 2,5 : 1 zusammengeführt und im Verlauf von 3 Stunden sukzessive auf das bewegte Feststoffbett aus pulverförmigem Polyamid aufgesprüht. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 303,6 g Ätznatron in 130,1 g Wasser bei einer Temperatur der Lösung von 80°C ebenfalls im Verlaufe von

83
81

3 Stunden gleichmäßig auf die intensiv bewegte Oberfläche des gerührten Feststoffbettes aufgesprüht. Das Gewichtsverhältnis von Natriumvinylsulfonat zu Acrylsäure betrug etwa 1 : 3,7, die Polymerisationstemperatur 140°C. Während der Polymerisation wurde der Pulverzustand in der Polymeri-
05 sationszone aufrechterhalten und das zugeführte Wasser zusammen mit dem aus der Neutralisation freiwerdenden Wasser kontinuierlich abdestilliert (ca. 800 g Kondensat). Anschließend wurden zur Absenkung des Restmonomere-
10 gehaltes 216 g Wasserstoffperoxid (50 %ig) und 418 g Wasser im Verlaufe von 4 Stunden auf das weiterhin bewegte Feststoffbett bei einer Guttemperatur von 140°C aufgesprüht, wobei man wiederum die zugeführte Wassermenge kontinuierlich abdestillierte.

Der Reaktorinhalt wurde anschließend in einer Kugelmühle ca. 10 Stunden gemahlen, wodurch sich das gebildete Copolymerisat als Pulver vom vorge-
15 legten Polyamidgranulat trennte und durch ein Siebung isolieren ließ.

Man erhielt ein Copolymerisat, das einen K-Wert von 10,5, einen Restmonomeregehalt von weniger als 1 % und einen Neutralisationsgrad von 70 % hatte.

20

Beispiel 10

Eine Lösung von 716,7 g Acrylsäure und 0,1 g Eisen-II-Sulfatheptahydrat und 808,8 g einer 25 %igen wäßrigen Lösung von Natriumvinylsulfonat wurde
25 in einem statischen Mischer mit einer Initiatorlösung aus 136,6 g Wasserstoffperoxid (50 %ig) und 30,9 g Wasser, sowie mit einer Reglerlösung aus 67,5 g 2-Mercaptoethanol und 20 g Wasser im Volumenverhältnis von etwa 8,2 : 9,2 : 2,1 : 1 zusammengeführt und im Verlauf von 3 Stunden sukzes-
sive auf das bewegte Feststoffbett aus pulverförmigem Polyamid aufge-
30 sprüht. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 318,5 g Ätznatron in 136,5 g Wasser bei einer Temperatur der Lösung von 80°C ebenfalls im Verlaufe von 3 Stunden gleichmäßig auf die intensiv bewegte Oberfläche des gerührten Feststoffbettes aufgesprüht. Das Gewichtsverhältnis von Natriumvinylsulfonat zu Acrylsäure betrug etwa 1 : 3,5, die Polymerisationstemperatur
35 140°C. Während der Polymerisation wurde der Pulverzustand in der Polymerisationszone aufrechterhalten und das zugeführte Wasser zusammen mit dem aus der Neutralisation freiwerdenden Wasser kontinuierlich abdestilliert (ca. 1 000 g Kondensat). Anschließend wurden zur Absenkung des Restmonomeregehaltes 208,8 g Wasserstoffperoxid (50 %ig) und 420 g Wasser im
40 Verlaufe von 4 Stunden auf das weiterhin bewegte Feststoffbett bei einer Guttemperatur von 140°C aufgesprüht, wobei man wiederum die zugefahrene Wassermenge kontinuierlich abdestillierte.

Der Reaktorinhalt wurde anschließend in einer Kugelmühle ca. 10 Stunden gemahlen, wodurch sich das gebildete Copolymerisat als Pulver vom vorgelegten Polyamidgranulat trennte und durch ein Siebung isolieren ließ.

05 Man erhielt ein Copolymerisat, das einen K-Wert von 10,7, einen Restmonomergehalt von weniger als 1 % und einen Neutralisationsgrad von 80 % hatte.

Beispiel 11

10

Eine Lösung von 897,9 g Acrylsäure, 328,6 g Wasser und 0,1 g Eisen-II-Sulfatheptahydrat wurde in einem statischen Mischer mit einer Initiatorlösung aus 169,7 g Wasserstoffperoxid (50 %ig) und 38,1 g Wasser, sowie mit einer Reglerlösung aus 71 g 2-Mercaptoethanol und 155,3 g Wasser im Volumenverhältnis von etwa 3,9 : 0,92 : 1 zusammengeführt und im Verlauf von 3 Stunden sukzessive auf das bewegte Feststoffbett aus pulverförmigen Polyamid aufgesprüht. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 387,8 g Natrium in 166,3 g Wasser bei einer Temperatur der Lösung von 80°C ebenfalls im Verlaufe von 3 Stunden gleichmäßig auf die intensiv bewegte Oberfläche des gerührten Feststoffbettes aufgesprüht. Die Polymerisationstemperatur betrug 140°C. Während der Polymerisation wurde der Pulverzustand in der Polymerisationszone aufrechterhalten und das zugeführte Wasser zusammen mit dem aus der Neutralisation freiwerdenden Wasser kontinuierlich abdestilliert (ca. 880 g Kondensat). Anschließend wurden zur Absenkung des Restmonomergehaltes 207,4 g Wasserstoffperoxid (50 %ig) und 413,7 g Wasser im Verlaufe von 4 Stunden auf das weiterhin bewegte Feststoffbett bei einer Guttemperatur von 140°C aufgesprüht, wobei man wiederum die zugeführte Wassermenge kontinuierlich abdestillierte.

30

Der Reaktorinhalt wurde anschließend in einer Kugelmühle ca. 10 Stunden gemahlen, wodurch sich das gebildete Copolymerisat als Pulver vom vorgelegten Polyamidgranulat trennte und durch ein Siebung isolieren ließ.

35 Man erhielt ein Copolymerisat, das einen K-Wert von 13,1, einen Restmonomergehalt von weniger als 1 % und einen Neutralisationsgrad von 78 % hatte.

Herstellung wäßriger Pigmentanschlümmungen - allgemeine Vorschrift

40

In einem 2 l Rührgefäß aus Edelstahl wurden jeweils in 1 l Wasser 4 g eines der in der Tabelle 1 angegebenen Dispergiermittel (jeweils

84
82

100%iges Polymerisat) gelöst. Unter kräftigem Rühren mit einem Laborschnellrührer trug man 780 g eines feinteiligen gemahlenen Calciumcarbonats (Teilchengröße des Calciumcarbonats 90 % < 2 µm) in kleinen Portionen innerhalb von 20 Minuten ein, wobei man darauf achtete, daß das zugesetzte Pigment weitgehend dispergiert war. Durch Zugabe von wäßriger Natronlauge wurde der pH-Wert der Pigmentanschlammung auf 9 eingestellt. Die Mischung wurde anschließend noch 5 Minuten bei Raumtemperatur homogenisiert. Danach wurde die Viskosität der wäßrigen Pigmentanschlammung gemessen.

10

Beispiel 12

Gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Herstellung wäßriger Anschlammungen von Kreidepigmenten für Papierstreichmassen wurden 78%ige Anschlammungen hergestellt, wobei man 0,4 Gew.%, bezogen auf Pigment, des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Copolymerisates (Copolymerisat 1) verwendet. Die Viskosität der wäßrigen Pigmentanschlammungen wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Zum Vergleich wurde eine 78%ige wäßrige Anschlammung des gleichen Pigments unter Verwendung des Vergleichsdispergiermittels auf Basis eines Polacrylats hergestellt. Es wurde ebenfalls die Viskosität der bekannten Pigmentanschlammungen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man sieht daraus, daß bei wäßrigen Pigmentanschlammungen, zu deren Herstellung ein bekanntes Dispergiermittel verwendet wurde, mit steigender Temperatur ein stärkerer Viskositätsabfall einsetzt als bei den wäßrigen Pigmentanschlammungen, für deren Herstellung ein Copolymerisat gemäß Erfindung eingesetzt wurde.

Tabelle 1

30

Dispergiermittel	Viskosität [mPas] der wäßrigen Anschlammung bei			
	25°C	40°C	55°C	70°C
35 Copolymerisat 1	870	670	620	600
Vergleichs-Dispergiermittel	920	640	480	390

Beispiel 13

40

Es wurden 3 verschiedene 78%ige Kreideanschlammungen hergestellt, die alle einen pH-Wert von 9 hatten und sich nur durch die jeweils eingesetz-

te Dispergiermittelmenge unterschieden. Als Dispergiermittel wurden die gemäß den Beispielen 2 und 3 hergestellten Copolymerisate (Copolymerisate 2 bzw. 3) verwendet. Die eingesetzten Mengen an 100%igem Copolymerisat sowie die Viskositäten der 78%igen wässrigen Kreideanschlammungen sind in Tabelle 2 angegeben. Zum Vergleich mit dem Stand der Technik wurden ebenfalls drei verschiedene Anschlammungen mit unterschiedlichen Mengen des Vergleichsdispergiermittels hergestellt.

Tabelle 2

10

Dispergiermittel	Viskositäten [mPas] der 78%igen wässrigen Kreideanschlammung bei Zusatz von		
	0,35 Gew.-% Dispergiermittel	0,4 Gew.-%	0,5 Gew.-%
Copolymerisat 2	2350	870	510
Vergleichsdisper- giermittel	3100	920	650
Copolymerisat 3	2400	900	350

20

Aus der Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß bereits eine sehr geringe Menge der Copolymerisate 2 oder 3 ausreicht, um verglichen mit dem Stand der Technik, eine wirksame Dispergierung des Pigments zu entfalten.

25 Beispiel 14

Es wurden verschiedene 78%ige wässrige Kreideanschlammungen hergestellt, wobei man als Dispergiermittel Acrylsäure-Copolymerisate mit unterschiedlichem Gehalt an Acrylamidopropansulfonsäure verwendete. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben und werden mit den Ergebnissen verglichen, die mit dem Vergleichsdispergiermittel erhalten wurden.

25

Tabelle 3

Copolymerisat aus Acrylsäure und AMPS ⁺) Copolymeri- sat Nr.	Gew. % AS ⁺)	Gew. % AMPS	Viskosität der wäßrigen Anschlüm- mung bei Zusatz von	
			0,35 % Disper- giermittel (fest)	0,50 % Disper- giermittel (fest)
2	83	15	570	460
4	70	30	500	440
Vergleichs- dispergier- mittel	100		1 900	380

⁺) AMPS = 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure
AS = Acrylsäure

Beispiel 15

Zum Nachweis der Wirksamkeit der Polymerisate - hergestellt nach dem Verfahren der Polymerisation im gerührten Feststoffbett - und zum Vergleich mit dem Stand der Technik bei konventionell hergestellten Inkrustationsinhibitoren auf Basis von Polyacrylsäure wurden jeweils Serien von 20 Wäschen im Launder-O-metar vorgenommen und die Veränderungen im Aschegehalt als Maß für die Wirksamkeit der Inkrustationsinhibierung herangezogen.

10

Prüfbedingungen:

Flotte: 250 ml

Flottenverhältnis: 1:12,5

Wasserhärte: 22⁰d (8,5 Ca:1,5 Mg)

15 Dauer: 45 Minuten

Temperatur: 40⁰C bis 95⁰C (Temperaturprogramm)

Prüfgewebe: je 10 g Baumwolle 222 + 10 g Frottee

Waschmittel: 8 g/l (orthophosphathaltig)

Inhibitorzusatz: 2 Gew.-%

20

Tabelle 4

Nr.	Inkrustationsinhibitor	Aschegehalt in %	
		Baumwolle 222	Frottee
1	ohne	2,54	6,38
2	Vergleichsinkrustations-		
25	inhibition ¹⁾	1,92	3,56
3	PAS-Na ²⁾	1,56	3,34
4	PAS/AMPS-Na	1,32	2,71
5	PAS-NH ₄	1,60	2,72

30 1) Stand der Technik bei Inkrustationsinhibitoren bei konventioneller Herstellung auf Basis von Polyacrylsäure

2) Na-Salz der Polyacrylsäure

35 Die in der Tabelle 4 zusammengestellten Prüfergebnisse zeigen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte auf Basis von Polyacrylsäure den nach bekannten Standardverfahren hergestellten hinsichtlich der Inkrustationsinhibierung deutlich überlegen sind.

40

Beispiel 16

Gemäß der allgemeinen Vorschrift für die Herstellung wäßriger Anschlammungen von Kreidepigmenten für Papierstreichmassen wurden 78%ige Anschlammungen hergestellt, wobei man 0,4 Gew.%, bezogen auf Pigment, des gemäß Beispiel 7 erhaltenen Copolymerisates (Copolymerisat 7) verwendet. Die Viskosität der wäßrigen Pigmentanschlammungen wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Zum Vergleich wurde eine 78%ige wäßrige Anschlammung des gleichen Pigments unter Verwendung des Vergleichsdispergiertmittels auf Basis eines Polyacrylats vom K-Wert 16 hergestellt. Es wurde ebenfalls die Viskosität der bekannten Pigmentanschlammungen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Man sieht daraus, daß bei wäßrigen Pigmentanschlammungen, zu deren Herstellung ein bekanntes Dispergiermittel verwendet wurde, mit steigender Temperatur ein stärkerer Viskositätsabfall einsetzt als bei den wäßrigen Pigmentanschlammungen, für deren Herstellung ein Copolymerisat gemäß Erfindung eingesetzt wurde.

Tabelle 5

20

Dispergiernittel	Viskosität [mPas] der wäßrigen Anschlammung bei			
	25°C	40°C	55°C	70°C
25 Copolymerisat 7	820	720	680	640
Vergleichs-Dispergiernittel	920	640	480	390

Beispiel 17

30

Es wurden 3 verschiedene 78%ige Kreideanschlammungen hergestellt, die alle einen pH-Wert von 9 hatten und sich nur durch die jeweils eingesetzte Dispergiermittelmenge unterschieden. Als Dispergiermittel wurden die gemäß den Beispielen 7 und 9 hergestellten Copolymerisate (Copolymerisate 7 bzw. 9) verwendet. Die eingesetzten Mengen an 100%igem Copolymerisat sowie die Viskositäten der 78%igen wäßrigen Kreideanschlammungen sind in Tabelle 6 angegeben. Zum Vergleich mit dem Stand der Technik wurden ebenfalls drei verschiedene Anschlammungen mit unterschiedlichen Mengen des Vergleichsdispergiertmittels hergestellt.

40

Tabelle 6

03	Dispergiernmittel	Viskositäten [mPas] der 78%igen wäßrigen Kreideanschlammung bei Zusatz von		
		0,33 Gew.-% Dispergiernmittel	0,4 Gew.-%	0,5 Gew.-%
	Copolymerisat 7	2200	820	410
10	Vergleichsdisper- giernmittel	3100	920	650
	Copolymerisat 9	2000	700	350

15 Aus der Tabelle 6 ist zu entnehmen, daß bereits eine sehr geringe Menge der Copolymerisate 7 oder 9 ausreicht, um verglichen mit dem Stand der Technik, eine wirksame Dispergierung des Pigments zu entfalten.

Beispiel 18

20

Es wurden verschiedene 78%ige wäßrige Kreideanschlammungen hergestellt, wobei man als Dispergiernmittel Acrylsäure-Copolymerisate mit unterschiedlichem Gehalt an Natriumvinylsulfonat verwendete. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben und werden mit den Ergebnissen verglichen, die mit 25 dem Vergleichsdispergiernmittel erhalten wurden.

85

BASF Aktiengesellschaft

- 24 -

o.z. 0090/36278/
01 18-048

8

Tabelle 7

Copolymerisat aus Acrylsäure und VSNa ^{*)}			Viskosität der wäßrigen Anschlammung bei Zusatz von	
Copolymerisat Nr.	Gew. % AS ^{*)}	Gew. % VSNa	0,35 % Disper- giermittel (fest)	0,50 % Disper- giermittel (fest)
7	95	5	470	360
10	78	22	420	340
Vergleichs- dispergier- mittel	100		1 900	380

^{*)} VSNa = Natriumvinylsulfonat
AS = Acrylsäure

Beispiel 19

Zum Nachweis der Wirksamkeit der Polymerisate - hergestellt nach dem Verfahren der Polymerisation im gerührten Feststoffbett - und zum Vergleich gleich mit dem Stand der Technik bei konventionell hergestellten Inkrustationsinhibitoren auf Basis von Polyacrylsäure wurden jeweils Serien von 20 Wäschen im Launder-O-meter vorgenommen und die Veränderungen im Aschegehalt als Maß für die Wirksamkeit der Inkrustationsinhibierung herangezogen.

10

Prüfbedingungen:

Flotte: 250 ml

Flottenverhältnis: 1:12,5

Wasserhärte: 22°d (8,5 Ca:1,5 Mg)

15 Dauer: 45 Minuten

Temperatur: 40°C bis 95°C (Temperaturprogramm) .

Prüfgewebe: je 10 g Baumwolle 222 + 10 g Frottee

Waschmittel: 8 g/l (orthophosphathaltig)

Inhibitorzusatz: 2 Gew. %

20

Tabelle 8

Nr.	Inkrustationsinhibitor	Aschegehalt in %	
		Baumwolle 222	Frottee
1	ohne	2,54	6,38
25 2	Vergleichsinkrustations- inhibition ¹⁾	1,92	3,56
3	Copolymerisat gemäß Beispiel 7	1,34	2,70

1) Stand der Technik bei Inkrustationsinhibitoren bei konventioneller Herstellung auf Basis von Polyacrylsäure

Die in Tabelle 8 zusammengestellten Prüfergebnisse zeigen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte auf Basis von Polyacrylsäure den nach bekannten Standardverfahren hergestellten hinsichtlich der Inkrustationsinhibierung deutlich überlegen sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polymerisaten auf Basis von wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren durch Polymerisieren von Monomeren oder Monomerenmischungen aus

- a) 100 bis 40 Gew.% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
b) 0 bis 60 Gew.% einer Verbindung der Formel

10



in der

R = H, CH₃

15

X = -NH-, -O-

A = C₁- bis C₈-Alkylen und gegebenenfalls C₁-bis C₃-alkylsubstituiertes Alkylen undMe = H, Na, K, NH₄

bedeuten und/oder 0 bis 30 Gew.% einer Verbindung der Formel

20



in der Me die in Formel I angegebene Bedeutung hat, und

- c) 0 bis 30 Gew.% Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure,

25

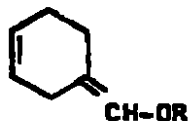
wobei die Summe der Prozentangaben a) bis c) jeweils 100 beträgt und die Monomeren in Wasser oder in Wasser-Isopropanol-Mischungen gelöst sind,

30

in einem Pulverbett in Gegenwart üblicher Polymerisationsinitiatoren unter Aufrechterhaltung des Pulverzustands und Abführen der Polymerisationswärme durch Abdestillieren der Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß 40 bis 95 % der Säuregruppen der Monomeren neutralisiert sind und daß die Polymerisation in Gegenwart von 0,05 bis 10 Mol%, bezogen auf die Monomeren, einer Thiocarbonsäure, eines Enolethers der Formel

35

40



in der R = C₁- bis C₅-Alkyl ist und/oder Salzen oder Chelaten von Übergangsmetallen der 8. Nebengruppe des Periodischen Systems sowie von Kupfer oder 2-Mercaptoethanol als Regler durchgeführt wird.

05 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Homopolymerisate der Acrylsäure hergestellt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymerisate aus

10

a) 95 bis 40 Gew.% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und

b) 5 bis 60 Gew.% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure

hergestellt werden.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Copolymerisate aus

a) 95 bis 75 Gew.% Acrylsäure und

20

b) 5 bis 25 Gew.% Natriumvinylsulfonat

hergestellt werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Thioglykolsäure als Regler eingesetzt wird.

25

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 2-Mercaptoethanol als Regler eingesetzt wird.

30 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Wasser-Isopropanol-Mischungen eingesetzt werden, die bis zu 25 Gew.% Isopropanol enthalten.

8. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten Polymerisate als Mahlhilfsmittel und/oder Dispergiermittel zur Herstellung wäßriger Anschlämmungen von Pigmenten für Papierstreichmassen.

35

9. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten Polymerisate als Inkrustierungsinhibitoren für Waschmittel.

40



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
D, A	EP-A-0 027 936 (BASE)		C 08 F 20/06 C 08 F 2/38 D 21 H 1/28 C 11 D 3/37
A	US-A-3 665 035 (H.L. RICE et al.)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-03-1984	Prüfer CAUWENBERG C.L.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : Älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

(51) 国際 許分類6 C09D 17/00, C09C 3/10, C09D 7/12	A1	(11) 国際公開 号 WO99/23185 (43) 国際公開日 1999年5月14日(14.05.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04593 (22) 国際出願日 1998年10月12日(12.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/316058 1997年10月30日(30.10.97) JP (71) 出願人 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地1 Kyoto, (JP) (72) 発明者 位田好美(INDEN, Yoshimi) 山内 直(YAMAUCHI, Tadashi) 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto, (JP) (74) 代理人 弁理士 池内寛幸、外(IKEUCHI, Hiroyuki et al.) 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田ブラザビル401号室 Osaka, (JP)		(81) 指定国 CN, ID, KR. 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: PIGMENT DISPERSANT AND PIGMENT DISPERSION COMPOSITION (54)発明の名称 顔料用分散剤及び顔料分散組成物 (57) Abstract A pigment dispersant comprising a product of neutralization of a polymer (A) comprising α,β -unsaturated carboxylic acid constituent units wherein 10 to 99.99 mole % of the acid groups of the polymer (A) are in the form of an alkali metal salt or an alkaline earth metal salt, 0.01 to 5 mole % thereof are in the form of an organic amine salt, and 0 to 89.99 mole % thereof are in the free acid form; and a pigment dispersion composition for coated papers, comprising the dispersant, water and an inorganic pigment. The dispersant exhibits a lowered viscosity and an improved long-term stability as compared with those of the prior art, and is particularly suitably usable as a dispersant for inorganic pigments or suitable also for the preparation of pigment dispersions for coated papers.		

本発明は、 α 、 β -不飽和カルボン酸を構成単位とする重合体（A）の中和物からなり、該重合体（A）中の酸基の10～99.99モル％がアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であり、0.01～5モル％が有機アミンの塩であり、0～89.99モル％が遊離の酸基である顔料分散剤、ならびに、前記分散剤、水及び無機顔料からなる塗工紙用顔料分散組成物に関する。

本発明の分散剤は従来の分散剤より低粘度でかつ経日安定性に優れた顔料用分散剤を得ることを可能とする。本発明の分散剤は、特に無機顔料用の分散剤として好適に用いられる。また、本発明の分散剤は塗工紙用顔料の分散組成物用の分散剤としても好適に用いられる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア国ユーゴスラヴィア 共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CC	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア				

明 細 書

顔料用分散剤及び顔料分散組成物

技術分野

- 本発明は顔料用分散剤、特に無機顔料用として有用な分散剤ならびに
- 5 塗工紙用顔料分散組成物に関する。

背景技術

- 従来、分散剤としては、ポリアクリル酸のアルカリ金属塩（ナトリウム、リチウム塩等）、アルカリ土類金属塩、4級アンモニウム塩などが
- 10 知られている（例えば日本特開昭54-82416号公報、日本特開平7-308563号公報など）。

- しかしながら、これらの分散剤は、これらの分散剤を用いて得られた無機顔料スラリーの初期粘度の低下や無機顔料スラリー粘度の経時安定性において未だ満足するものではなく、例えば75重量%炭酸カルシウムスラリーを作成する場合、初期粘度が高く、経時とともに著しく増粘するという問題点を有する。また炭酸カルシウムなどの湿式粉碎においては高濃度化や微粒子化が極めて困難であるという問題がある。尚、湿式粉碎とは、水性分散媒を用いて炭酸カルシウムなどの顔料を粉碎しながら分散スラリーを製造する方法を意味する。
- 15

- 20 本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意検討した結果本発明に至った。

発明の要約

すなわち本発明は α 、 β -不飽和カルボン酸を構成単位とする重合体

(A) の中和物からなり、該 (A) 中の酸基の 10～99.99 モル % がアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であり、0.01～5 モル % が有機アミンの塩であり、0～89.99 モル % が遊離の酸基であることを特徴とする顔料用分散剤、ならびに、前記分散剤、水及び無機顔料からなる塗工紙用顔料分散組成物に関する。

発明の詳細な開示

本発明において、重合体 (A) の構成単位である α , β -不飽和カルボン酸としては、例えば、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸半エステル (マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノエチルカルビトールエステル等)、フマル酸半エステル (フマル酸モノブチルエステル、フマル酸モノエチルカルビトールエステル等) などの α , β -不飽和カルボン酸もしくはその無水物；これらの併用などが挙げられる。ここで“(メタ) アクリル……”とは“アクリル……”及び/または“メタアクリル……”を意味する。以下についても同様である。また、“半エステル”とは、2つのカルボン酸基のうちの1つがエステル化されている化合物を意味する。

上記のうち好ましいものは、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸半エステルおよびフマル酸半エステルである。

重合体 (A) の構成単位として、他の共重合可能な単量体を併用することができる。従って、重合体 (A) とは、単独重合体だけでなく、共重合体の場合も含まれる。前記他の共重合可能な単量体としては、例えば次のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

(a) 炭素数 8～20 の芳香族エチレン性不飽和単量体：

スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ヒドロキシスチレン等のスチレン類、ジクロルスチレン等のスチレン類のハロゲン置換体、ビニルナフタレン類等；

(b) 炭素数2～20の脂肪族エチレン性不飽和単量体：

5 エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、ブタジエン、イソプレン等；

(c) 炭素数5～15の脂環族エチレン性不飽和単量体：

10 シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等；

(d) 炭素数1～50のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート：メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、
15 ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート等；

(e) ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート：

ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等；

20 (f) アミド含有エチレン性不飽和単量体：

(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等；

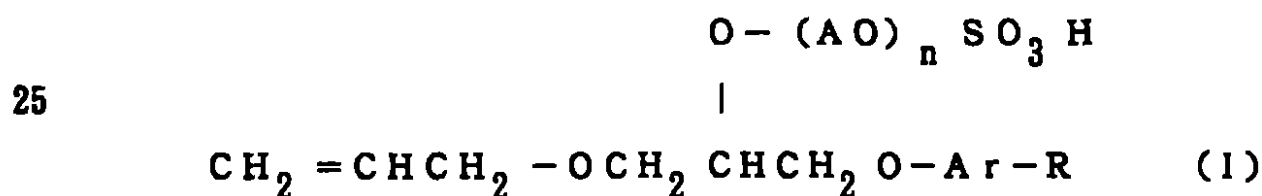
(g) ポリアルキレングリコール鎖(分子量44～2000)を有するエチレン性不飽和単量体：

25 ポリエチレングリコール(分子量300)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(分子量500)モノ(メタ)アクリレート、メチルアルコールエチレンオキサイド10モル付加物(メタ)アクリレ

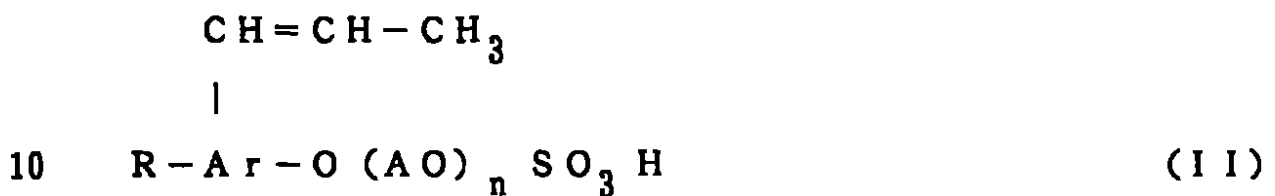
ート、ラウリルアルコールエチレンオキサイド30モル付加物（メタ）
 アクリレート等；

（h）スルホン基含有エチレン性不飽和単量体：

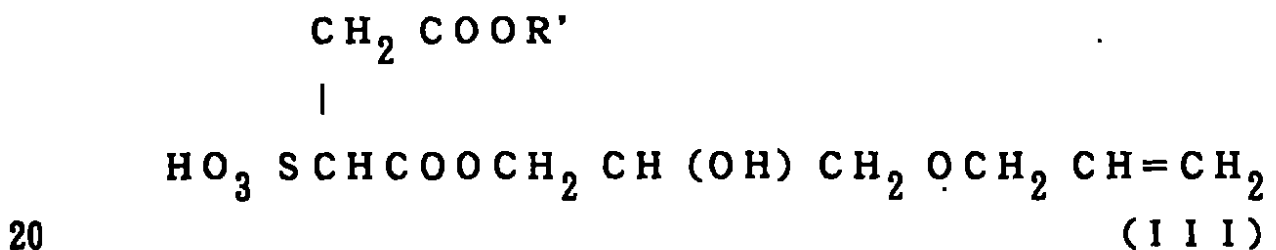
ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-
 5 （メタ）アリロキシプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、 α -メ
 チルスチレンスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート、2-
 ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロキシプロパンスルホン酸、2-（メ
 タ）アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、3-
 （メタ）アクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-（メタ）アクリロ
 10 イルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリ
 ルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-（メタ）アクリルアミ
 ド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アルキル（炭素数3～18）
 （メタ）アリルスルホコハク酸、ポリオキシアルキレンモノ（メタ）ア
 クリレートの硫酸エステル化物（該ポリオキシアルキレンは、H（OA）
 15 n OHで示され、一方のOHが（メタ）アクリル酸でエステル化され、
 他方のOHが硫酸エステル化された化合物。nは2～30の整数、Aは
 炭素数2～4のアルキレン基を示す。オキシアルキレン部分はnが複数
 の場合同一でも異なってもよく、異なる場合はランダムでもブロッ
 クでもよい）〔例えば、ポリオキシプロピレンモノメタクリレート硫酸
 20 エステル化物（該ポリオキシプロピレンは、上記式においてAがプロピ
 レンであり、nが5～15の整数である）等〕等、その他以下の一般式
 （I）、（II）、（III）で示される化合物等。



(式中、Rは炭素数1～15のアルキル基を示し、Aは炭素数2～4のアルキレン基を示しnが複数の場合同一のアルキレン基でも異なったアルキレン基でもよく、異なる場合はランダムでもブロックでもよく、A
5 rはベンゼン環を示しnは1～50の整数を示す。)



(式中、Rは炭素数1～15のアルキル基を示し、Aは炭素数2～4のアルキレン基を示しnが複数の場合同一のアルキレン基でも異なったアルキレン基でもよく、異なる場合はランダムでもブロックでもよく、A
15 rはベンゼン環を示し、nは1～50の整数を示す。)



(式中、R'はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基を示す。)

これらの単量体のうち好ましいものは(a)、(b)、(d)、(e)
25 、(g)及び(h)であり、特に好ましいものは(a)、(e)、(h)である。

本発明において、酸基は通常カルボン酸基であるが、(h)を共重成分として使用した場合はカルボン酸基およびスルホン酸基である。単量体としての酸基は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンで中和されていてもよい。

5 重合体(A)において、構成単位として、 α 、 β -不飽和カルボン酸の含有量は、通常50～100モル%、好ましくは70～100モル%であり、他の単量体の含有量は、通常0～50モル%、好ましくは0～30モル%である。

10 重合体(A)は、上記単量体をラジカル重合することにより得ることができる。ラジカル重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネイト)、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)などのアゾ化合物；ジベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、過コハク酸などの有機過酸化物；過硫酸塩、
15 過ホウ酸塩、過酸化水素等の無機過酸化物などが使用できる。また還元剤と組み合わせたレドックス系開始剤等を使用することができる。

20 レドックス系開始剤に用いられる還元剤としては、アスコルビン酸(塩)、ロンガリット、次亜リン酸(塩)、亜硫酸(塩)、重亜硫酸(塩)、第1鉄塩などがあげられる。これらは2種以上を併用してもよい。ここで“……酸(塩)”とは、“……酸及び/またはその塩”を意味する。

ラジカル重合開始剤の量は単量体に対して、通常 0.01～20 重量%、好ましくは 0.05～5 重量%である。

ラジカル重合するに際し、連鎖移動剤を使用することが好ましい。連鎖移動剤としては、例えばラウリルメルカプタン、チオグリコール酸、
5 メルカプトエタノール、トリエチレングリコールジメルカプタン、トリス（ポリオキシプロピレン-2-ヒドロキシ-3-チオールプロパン）アルキルエーテル等が挙げられ、好ましくはトリエチレングリコールジメルカプタン、トリス（ポリオキシプロピレン-2-ヒドロキシ-3-チオールプロパン）アルキルエーテルである。

10 連鎖移動剤の量は単量体に対して、通常 0.01 モル%～10 モル%、好ましくは 0.05～3 モル%である。

重合方法としては、溶液重合、乳化重合、懸濁および塊状重合のいずれでも良いが、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合が好ましく、溶液重合が特に好ましい。溶液重合の場合の溶剤としては、水、アルコール類
15 （メタノール、エタノール、イソプロパノール等）、ケトン類（アセトン、メチルイソブチルケトン等）、エーテル類（テトラヒドロフラン等）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、ハロゲン系溶剤（エチレンジクロライド等）およびこれらの混合物等があげられる。とくに好ましいものは、イソプロ
20 パノールおよびイソプロパノールと水の混合溶剤である。

重合温度としては、通常 20～200℃、好ましくは 60～150℃である。常圧下で重合溶液の沸点以下の温度、常圧下で重合溶液の沸点、および加圧下で重合溶液の沸点以上の温度等があげられる。好ましくは加圧下で重合溶液の沸点以上で重合する方法である。加圧下で重合する
25 場合には、加圧範囲は 5 K g / c m² 以下の範囲が好ましい。

また乳化剤、分散剤等を使用する場合は特に制限がなく公知のものが

使用できる。

重合体 (A) の重量平均分子量は好ましくは、1,000～100,000である。より好ましくは、(共)重合体 (A) のGPCにおいて、3,000～20,000 (更に好ましくは5,000～15,000) の範囲に最大ピークを有し、該最大ピークの分子量を (M) とした場合、 $M \times 0.2$ 以下の低分子量物が、GPCチャート上の面積で、3.5%以下 (より好ましくは2.5%以下、更に好ましくは1.0%以下) である。ここでGPCとはゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography) を示している。

10 本発明において重合体 (A) 中の酸基の10～99.99モル%、好ましくは15～94.99モル%、特に好ましくは20～79.95モル%がアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であり、酸基の0.01～5モル%、好ましくは0.01～4モル%、特に好ましくは0.05～2モル%は、有機アミンの塩であり、酸基の0～89.99モル%、
15 好ましくは5～84.99モル%、特に好ましくは20～79.95モル%が遊離の酸基である。

アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウム、バリウムなどが挙げられる。

20 有機アミンとしては、脂肪族 (一級、二級または三級) アミン、脂環族アミン、芳香族アミン、前記一般又は二級アミンのアルキレンオキシド付加物、(ポリ) アルキレンポリアミン等が挙げられる。

脂肪族アミンとしては、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキルアミンが挙げられ、一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、
25 n-ブチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、

やし油アルキルアミン、牛脂アルキルアミン、硬化牛脂アルキルアミン、オレイルアミン、大豆油アルキルアミン等が挙げられる。

二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジオクタデシルアミン、ジオレイルアミン、ジやし油アルキルアミン、ジ硬化牛脂アルキルアミン等が挙げられる。

三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジエチル-1-プロピルアミン、オクチルジメチルアミン、デシルジメチルアミン、ドデシルジメチルアミン、テトラデシルジメチルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン、オクタデシルジメチルアミン等が挙げられる。

脂環族アミンとしては、炭素数5～20のシクロアルキル基を有するシクロアルキルアミンが挙げられ、具体例としてシクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、ピロリジン、プリン、ジシクロヘキシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-エチルヘキサメチレンイミン、N-メチルモルホリン、N-ブチルモルホリン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン等が挙げられる。

芳香族アミンとしては、アニリン、ベンジルアミン、トルイジン、ベンジジン、ピリミジン、N, Nジメチルアニリン、o-又はm-又はp-フェニレンジアミン、ピリジン、4-メチルベンズイミダゾール、キノリン、4, 4'-ジピリジル等が挙げられる。

前記一級又は二級アミンのアルキレンオキシド付加物のアルキレンオ

キシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドが挙げられる。これらの付加モル数は、通常、活性水素1個当たり1～5モルであり、好ましくは1～2モルである。具体例としてシクロヘキシルアミンのプロピレンオキシド2モル付加物、ジオクチルアミン
5 のプロピレンオキシド1モル付加物等が挙げられる。(ポリ)アルキレンポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及びこれらのアルキル化物等が挙げられる。

有機アミンのうち、好ましくは、脂肪族もしくは脂環族アミンまたは
10 それらのアルキレンオキシド付加物であり、特に好ましくは、シクロヘキシルアミンまたはそのアルキレンオキシド付加物である。

アルキレンオキシド付加物としては、プロピレンオキシド付加物が好ましい。

本発明の重合体塩を得る方法としては、重合体(A)中の酸基の10
15 ～99.99モル%がアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であり、0.01～5モル%が有機アミンの塩であり、0～89.99モル%が遊離の酸基になるように、重合体(A)をアルカリ金属水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)、またはアルカリ土類金属水酸化物(例えば、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等)の水溶
20 液で中和した後、有機アミンで中和することにより得ることが出来る。また重合体(A)水溶液と、重合体(A)のアルカリ金属塩水溶液またはアルカリ土類金属塩水溶液と、重合体(A)の有機アミン塩水溶液を配合して得ることもできる。

本発明の分散剤は、無機物質の分散に有用であり、無機顔料用の分散
25 剤として特に効果を発揮する。

本発明において、対象となる無機物質としては、炭酸カルシウム、リ

ン酸カルシウム、リン酸亜鉛、クレー、ベントナイト、サチンホワイト、
亜鉛華、ペンガラ、フェライト、酸化チタン、タルク、ホワイトカーボ
ン、セメント、石膏、カーボンブラック、各種珪酸塩等があげられ、好
ましくは炭酸カルシウムである。具体的には炭酸カルシウム湿式粉碎用、
5 軽質炭酸カルシウム製造工程用、紙へのコーティング塗料用の分散剤と
して有効である。

本発明の分散剤を用いて顔料粉体を水性溶媒中に分散させることによ
り顔料分散組成物を得ることができる。

水性溶媒とは、水、水と水溶性有機溶媒（例えば、メチルアルコール、
10 エチルアルコール、エチレングリコールなど）との混合溶液が挙げられ
る。好ましくは水である。

顔料固形分当りに対する分散剤（固形分当り）の使用量は、通常0.
001～10重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、顔料固形
分当りの水性溶媒の使用量は10～70重量%である。

15 本発明の分散剤を使用して、顔料分散組成物を得る方法としては、通
常の分散方法でよく、例えば本発明の分散剤を溶解した水性溶媒中に顔
料粉体を添加して攪拌、混合する方法が挙げられる。この攪拌、混合に
は高速デイスパー、ホモミキサー、ボールミルなど一般に用いられる攪
拌装置を使用することができる。また、他の方法としては、顔料用粉体
20 の原鉱石または粗粒子を湿式粉碎する際、同時に本発明の分散剤を添加
し、分散組成物とする方法が挙げられる。

本発明で得られる顔料分散組成物は、塗工紙用顔料分散組成物として
も好ましく用いられる。塗工紙（Coating Paper）とは、紙の白色度、
不透明度、光沢、平滑性、強度、印刷性などの向上を目的に、炭酸カル
25 シウム、サチンホワイトなどの顔料を塗布した紙のことを言う。

实施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の％および部は重量％および重量部を表す。

5 GPCによる分子量の測定は次の通り。分子量は水酸化ナトリウムで完全中和したとしたときの値である。

《GPC测定条件》

機 種 : "W a t e r s 5 1 0" (日本ウォーターズ・リミテッ
ド製)

10 カラム : "TSK gel G5000pwXL"
"TSK gel G3000pwXL"
(いずれも東ソー株式会社製)

カラム温度：40℃

検出器 : R I 検出器 (Refractive detector)

15 溶 媒 : 0.5%酢酸ソーダ・水/メタノール (体積比70/30)

流速 : 1.0 ml / 分

試料濃度 : 0.25重量%

注入量 : 200 μ l

20 標準 : ポリオキシエチレングリコール

(東ソー株式会社製; TSK STANDARD
POLYETHYLENE OXIDE)

データ処理装置：“SC-8010”（東ソー株式会社製）

25 实施例 1

耐圧反応容器にイソプロピルアルコール420部、水120部を仕込

み、窒素置換後密閉し、100℃に昇温した。攪拌下、同温度で、アクリル酸305部、トリエチレングリコールジメルカプタン5部とアスコルビン酸1部とイソプロピルアルコール50部と水50部の均一混合物、5%過酸化水素水50部を、3.5時間かけて別々の容器から滴下した。

5 滴下終了後、35%過酸化水素水溶液3部を投入し同温度で1時間保持し重合率99.9%の重合体(a)を得た。このもののGPCによる重量平均分子量11,500、最大ピーク分子量(M)10,000、低分子量物含量($M \times 0.2 = 2,000$ 、GPCにおいて分子量2,000以下の面積%)0.7%であった。水酸化ナトリウム30%水溶液

10 339部、シクロヘキシルアミンのプロピレンオキシド2モル付加物18.2部で中和した後、イソプロピルアルコールを留去して、ポリアクリル酸塩(カルボキシル基のうち、60モル%がナトリウムで中和され、2モル%がシクロヘキシルアミンのプロピレンオキシド2モル付加物で中和されている)水溶液を得た。

15

実施例2、3、4

重合体(a)を用いて中和塩、中和度を表1記載のように代えた以外は実施例1と同様にしてポリアクリル酸塩水溶液を得た。

20 実施例5

耐圧反応容器にイソプロピルアルコール420部、水120部を仕込み、窒素置換後密閉し、100℃に昇温した。攪拌下アクリル酸305部と、過硫酸ナトリウム4%水溶液80部とを、別々の容器からそれぞれ3時間かけて滴下した。滴下終了後、35%過酸化水素水溶液3部を

25 投入し同温度で1時間保持し重合率99.8%の重合体(b)を得た。このもののGPCによる重量平均分子量は9,200、最大ピーク分子

量 (M) 9, 000、低分子量物含量 ($M \times 0.2 = 1, 800$ 、GPCにおいて分子量1, 800以下の面積%) 3.6%であった。水酸化ナトリウム30%水溶液395部、ドデシルアミンのプロピレンオキシド2モル付加物12.8部で中和し、イソプロピルアルコールを留去して、ポリアクリル酸塩（カルボキシル基のうち、70モル%がナトリウムで中和され、1モル%がドデシルアミンのプロピレンオキシド2モル付加物で中和されている）水溶液を得た。

実施例6、7

10 重合体 (b) を用いて中和塩、中和度を表1記載のように代えた以外は実施例5と同様にしてポリアクリル酸塩水溶液を得た。

実施例8

15 耐圧反応容器にイソプロピルアルコール370部、水170部を仕込み、窒素置換後密閉し、100℃に昇温した。攪拌下アクリル酸231部と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸74部、過硫酸ナトリウム4%水溶液80部と、トリエチレングリコールジメルカプタン2部、イソプロピルアルコール18部の溶液とを、別々の容器からそれぞれ3時間かけて滴下した。滴下終了後、35%過酸化水素水溶液20 3部を投入し同温度で1時間保持し重合率99.9%の共重合体 (c) を得た。

このもののGPCによる重量平均分子量は8,000、最大ピーク分子量 (M) 7,800、低分子量物含量 ($M \times 0.2 = 1,560$ 、GPCにおいて分子量1,560以下の面積%) 3.2%であった。イソプロアルコールを留去した後、水酸化ナトリウム30%水溶液452部、オクチルアミンのプロピレンオキシド4モル付加物12.9部で中和し25

て、ポリアクリル酸塩（カルボキシル基のうち、95モル％がナトリウムで中和され、1モル％がオクチルアミンのプロピレンオキシド4モル付加物で中和されている）水溶液を得た。

5 実施例 9

重合体（c）を用いて中和塩、中和度を表1記載のように代えた以外は実施例8と同様にしてポリアクリル酸塩水溶液を得た。

実施例 10

- 10 耐圧反応容器にイソプロピルアルコール370部、水170部を仕込み、窒素置換後密閉し、100℃に昇温した。攪拌下アクリル酸231部と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸74部、過硫酸ナトリウム4%水溶液80部とを、別々の容器からそれぞれ3時間かけて滴下した。滴下終了後、35%過酸化水素水溶液3部を投入し同温度で1時間保持し重合率99.9%の共重合体（d）を得た。このもののGPCによる重量平均分子量は8,500、最大ピーク分子量（M）8,200、低分子量物含量（ $M \times 0.2 = 1,640$ 、GPCにおいて分子量1,640以下の面積%）4.0%であった。イソプロアルコールを留去した後、水酸化ナトリウム30%水溶液452部、オクチルアミンのプロピレンオキシド4モル付加物12.9部で中和して、ポリアクリル酸塩（カルボキシル基のうち、95モル％がナトリウムで中和され、1モル％がオクチルアミンのプロピレンオキシド4モル付加物で中和されている）水溶液を得た。
- 15
- 20

25 比較例 1～5

重合体（b）を用いて中和塩、中和度を表1記載のように代えた以外

は実施例 5 と同様にしてポリアクリル酸塩水溶液を得た。

比較例 6、7

重合体（d）を用いて中和塩、中和度を表 1 記載のように代えた以外
5 は実施例 1 0 と同様にしてポリアクリル酸塩水溶液を得た。

[表 1]

10	酸基の 中和塩の種類と中和度（モル％）		
	中和度		
	モル％		
15	実施例 1	62.0 ナトリウム	60 / シクロヘキシルアミンのプロピレンオキシド 2モル 付加物 2.0
	実施例 2	30.3 ナトリウム	30 / シクロヘキシルアミンのプロピレンオキシド 2モル 付加物 0.3
20			
	実施例 3	47.1 ナトリウム	47 / オクタデシルアミンのプロピレンオキシド 4モル 付加物 0.1
25	実施例 4	73.0 ナトリウム	70 / デシルアミン のプロピレンオキシド 2モル 付加物 3.0
	実施例 5	71.0 ナトリウム	70 / トデシルアミン のプロピレンオキシド 2モル 付加物 1.0

29
97

	実施例 6 60.5 ナトリウム 60 / オクチルアミン のブ'ロビ'レンオキシド' 3モル	
	付加物 0.5	

5	実施例 7 98.5 カリウム 98 / ジ'オクチルアミン' のブ'ロビ'レンオキシド' 2モル	
	付加物 0.5	

	実施例 8 96.0 ナトリウム 95 / オクチルアミン のブ'ロビ'レンオキシド' 4モル	
	付加物 1.0	
10	-----	
	実施例 9 90.5 ナトリウム 90 / ジ'オクチルアミン' 0.5	

	実施例10 96.0 ナトリウム 95 / オクチルアミン のブ'ロビ'レンオキシド' 4モル	
	付加物 1.0	
15	-----	
	比較例 1 62.0 ナトリウム 62.0	

	比較例 2 30.3 ナトリウム 30.3	

20	比較例 3 47.1 ナトリウム 47.1	

	比較例 4 73.0 ナトリウム 73.0	

	比較例 5 98.5 カリウム 98.5	
25	-----	
	比較例 6 97.0 ナトリウム 97.0	

比較例 7		90.5		カリウム	90.5
-------	--	------	--	------	------

5 試験例 1（重質炭酸カルシウムの湿式粉碎分散）

水 25 部と、実施例 1～7、比較例 1～5 の分散剤 0.38 部（固形分）とを均一に溶解した各水溶液に重炭酸カルシウムの荒挽き鉱石を 75 部添加し、サンドグラインダーを用いて 30 分攪拌分散させた。得られた 75 重量％炭酸カルシウム水性スラリーの製造直後、および 25℃
10 で 7 日間静置後の粘度を B L（Brook Field）粘度計を用いて 25℃、60 r p m の条件で測定した。表 2 に試験結果を示す。

[表 2]
重質炭酸カルシウムの湿式粉碎分散試験結果

15 -----

分散剤		炭酸カルシウム（75％）のスラリー粘度	
		（m P a ・ s）	
		製造直後	7 日後

20	実施例 1	82	205
	実施例 2	98	250
	実施例 3	93	220
	実施例 4	95	230
	実施例 5	120	950
25	実施例 6	110	900
	実施例 7	115	940

	比較例	1		4 0 0		5 8 0 0
	比較例	2		3 1 0		4 2 0 0
	比較例	3		3 0 0		4 5 0 0
5	比較例	4		4 2 0		6 2 0 0
	比較例	5		3 2 0		4 7 0 0

試験例 2（サチンホワイトの分散）

10 実施例 8、9、10、比較例 6、7 の分散剤を用いて、71%の水分を含むサチンホワイトケーキ 200 g に分散剤（固形分）の 50% 水溶液 1.74 g を加え均一に分散後、BL 型粘度計により 25℃、60 rpm の条件でスラリーの粘度を測定した。表 3 に試験結果を示す。

15 [表 3]

サチンホワイトの分散試験結果

	分散剤		サチンホワイトスラリー粘度
			(mPa・s)
20	実施例	8	9
	実施例	9	9
	実施例	10	20
	比較例	6	260
25	比較例	7	300

産業上の利用可能性

本発明の分散剤は、顔料、特に無機顔料用に用いた場合、従来の分散剤より低粘度でかつ経日安定性に優れた分散剤を得ることを可能とする。

5 したがって、本発明の分散剤は、顔料用、特に無機顔料用の分散剤として好適に用いられる。また、本発明の分散剤は塗工紙用顔料の分散組成物用の分散剤としても好適に用いられる。

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 構成単位として α , β -不飽和カルボン酸50～100モル%及び他の単量体0～50モル%からなる重合体(A)の中和物からなり、
5 該重合体(A)中の酸基の10～99.99モル%がアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であり、0.01～5モル%が有機アミンの塩であり、0～89.99モル%が遊離の酸基であることを特徴とする顔料用分散剤。
2. 有機アミンが脂肪族アミン、脂環族アミン及びこれらのアルキ
10 レンオキシド付加物から選ばれた少なくとも1種の有機アミンである請求項1に記載の分散剤。
3. 有機アミンがシクロヘキシルアミンまたはそのアルキレンオキシド付加物である請求項1に記載の分散剤。
4. アルキレンオキシドがプロピレンオキシドである請求項2に記載
15 の分散剤。
5. α , β -不飽和カルボン酸が(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸半エステルおよびフマル酸半エステルの群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の分散剤。
6. 重合体(A)の重量平均分子量が1,000～100,000
20 である請求項1に記載の分散剤。
7. 重合体(A)が、GPCにおいて、3,000～20,000の範囲に最大ピークを有し、該最大ピークの分子量を(M)とした場合、 $M \times 0.2$ 以下の低分子量物の含有量が、GPCチャート上の面積で、3.5%以下である請求項1に記載の分散剤。
- 25 8. 分散剤が無機顔料用の分散剤である請求項1に記載の分散剤。
9. 無機顔料が炭酸カルシウムである請求項8に記載の分散剤。

10. 請求項1～9のいずれかに記載の分散剤、水及び無機顔料からなる塗工紙用顔料分散組成物。

5

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁴ C09D17/00, C09C3/10, 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)

Int.Cl⁴ C09D1/00-201/10, C09C1/00-3/12

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 59-193964, A (San-nopuko K.K.), 2 November, 1984 (02. 11. 84), Claims (Family: none)	1-10
PX	JP, 10-110015, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 28 April, 1998 (28. 04. 98), Claims ; page 9, Examples 1-2, 8-13 (Family: none)	1-10
X	JP, 2-8261, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 11 January, 1990 (11. 01. 90), Claims ; page 2, upper left column, lines 11 to 20 (Family: none)	1-10
X	JP, 3-273071, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 4 December, 1991 (04. 12. 91), Claims ; page 2, upper left column, lines 7 to 16 (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"A" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
6 January, 1999 (06. 01. 99)

Date of mailing of the international search report
19 January, 1999 (19. 01. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C09D17/00, C09C3/10, C09D7/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C09D1/00-201/10, C09C1/00-3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1997年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 59-193964, A (サンノブコ株式会社), 2. 11月. 1984 (02. 11. 84), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
PX	J P, 10-110015, A (三洋化成工業株式会社), 28. 4月. 1998 (28. 04. 98), 特許請求の範囲, 第9頁実施例1-2, 8-13 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を 照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 99

国際調査報告の発送日

19.01.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

林 美穂

印

4 J

9166

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/04593

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の 号
X	J P, 2-8261, A (三洋化成工業株式会社), 11. 1月. 1990 (11. 01. 90), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第11-20行 (ファミリーなし)	1-10
X	J P, 3-273071, A (三洋化成工業株式会社), 4. 12月. 1991 (04. 12. 91), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第7-16行 (ファミリーなし)	1-10

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1992年7月)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Numéro de dépôt: 88420037.9

Int. Cl.⁴: **C 09 C 3/10**

D 21 H 1/22, B 01 F 17/00

Date de dépôt: 08.02.88

Priorité: 11.02.87 FR 8701897

Date de publication de la demande:
17.08.88 Bulletin 88/33

Etats contractants désignés:
AT BE DE ES GB IT NL SE

71 Demandeur: Société COATEX, Société Anonyme
 35 Cours Aristide Briand
 F-69300 Caluire (FR)

72 Inventeur: Revet, Georges
 Route Louis Pradel St Genie-Les-Ollières
 F-69290 Creponne (FR)

Bonnet, Catherine
 103, Boulevard de l'Europe
 F-69310 Pierre-Bénite (FR)

Mongoin, Jacques
 6, Place Colbert
 F-69001 Lyon (FR)

73 Mandataire: Gaucherand, Michel
 COATEX Département Propriété Industrielle 35, Cours
 Aristide Briand
 F-69300 Caluire (FR)

54 Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers en vue d'applications pigmentaires.

57 Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers annulant l'effet viscoifiant des argiles gonflantes présentes dans lesdits matériaux, utilisé pour conditionner lesdits matériaux avant de les affiner en milieu aqueux par attrition ou broyage, caractérisé en ce que, dans le but de produire des suspensions affinées pigmentaires de concentration au moins égale à 754b en poids et de viscosité faible et stable dans le temps, ledit agent de prétraitement est formé des polymères et/ou copolymères acides comportant au moins un monomère éthylénique carboxylé.

Des suspensions à haute concentration de matériaux minéraux pigmentaires sont préparées à partir des matériaux conditionnés.

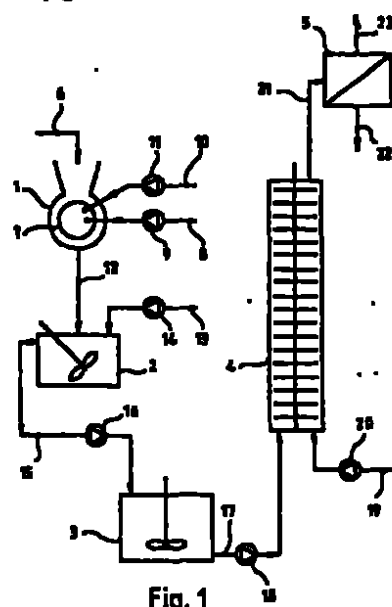


Fig. 1

Bundesdruckerei Berlin

EP 0 278 880 A1

Description

Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers en vue d'applications pigmentaires.

L'invention concerne un agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers contenant comme impuretés des argiles gonflantes, destinées à des applications pigmentaires sous forme de suspensions aqueuses ayant une teneur en matière sèche d'au moins 75% en poids, de rhéologie stable dans le temps et appropriée à chaque domaine d'application.

L'invention concerne également l'application nouvelle de l'agent de pré-traitement dans la préparation de suspensions de matériaux minéraux contenant comme impuretés des argiles gonflantes, suspensions destinées à subir des actions de délitage, d'attrition, de broyage, tout en ayant une teneur en matière sèche d'au moins 75% en poids et une rhéologie appropriée à chaque cas d'application.

Depuis longtemps déjà, il est connu d'utiliser des substances minérales telles que les carbonates, sulfate et silicate de calcium, ainsi que le dioxyde de titane, le talc, les kaolins pour la préparation de produits industriels destinés aux domaines des peintures, de l'enduction du papier, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, etc...

Comme ces substances minérales ne possèdent pas toutes une structure naturelle lamellaire ou feuilletée facilitant leur délitage, comme c'est le cas de certaines substances telles que les silicates d'aluminium habituellement connus sous le nom de kaolin, l'homme de l'art doit, pour pouvoir les utiliser dans le domaine pigmentaire, les transformer par attrition et/ou broyage en une suspension aqueuse de grande finesse dont les grains constitutifs ont une dimension la plus faible possible, c'est-à-dire inférieure à quelques microns.

La littérature spécialisée a décrit l'importance et la complexité des techniques d'attrition ou de broyage en milieu aqueux de substances minérales pour obtenir une qualité partiellement affinée, autorisant une application pigmentaire. Ainsi, dans le cas particulier de l'enduction des papiers, il est bien connu que la masse d'enduction formée de pigments minéraux tels que les kaolins, le carbonate, le sulfate de calcium, ainsi que le dioxyde de titane mis en suspension dans l'eau contient également des agents liants et dispersants ainsi que d'autres adjuvants tels que des épaisseurs et des agents de coloration.

Or, il s'est révélé souhaitable, dans ces dernières années, de disposer pour le couchage du papier de suspensions pigmentaires ayant des teneurs en matières sèches les plus élevées possibles afin d'améliorer la stabilité dimensionnelle du papier, les conditions de séchage et, en particulier, les propriétés physiques de la couche déposée sur le substrat, telle que par exemple la brillance.

Pour atteindre l'objectif d'une teneur plus élevée en matière sèche dans les suspensions de pigments minéraux destinées au couchage, une première voie a été proposée, qui consistait à mettre en oeuvre des suspensions aqueuses de matériaux minéraux de granulométrie grossière.

Une telle suspension à granulométrie grossière est décrite par exemple dans le brevet britannique 1 204 511 et est réalisée en dispersant dans une phase aqueuse une craie blanche (chalk whitening) contenant 75% en poids de particules inférieures à 2 microns, à une concentration en matière sèche de 70 à 85% en poids en présence d'un agent dispersant qui est un sel sodique d'acide polyacrylique.

Pour aboutir à une craie blanche disposant de la granulométrie précitée, il est nécessaire d'effectuer un broyage par l'une ou l'autre des voies sèche ou humide.

Dans le cas où l'on pratique un broyage par voie sèche, les matériaux minéraux broyés doivent subir une sélection afin d'éliminer dans la mesure du possible toutes les particules ayant une dimension trop importante.

Dans le cas où l'on pratique un broyage par voie humide, la suspension résultant dudit broyage est naturellement limitée à une concentration en matière sèche au plus égale à 70% en poids à cause de l'augmentation constatée des viscosités. De ce fait, ladite suspension est par la suite soumise à un séchage partiel pour en augmenter la concentration en matière sèche, ou à un séchage total, dont l'inconvénient est de provoquer une réagglomération partielle des particules, obligeant l'homme de métier à pratiquer sur les matériaux minéraux séchés une sélection dimensionnelle.

Comme cette première voie pour atteindre une teneur plus élevée en matières sèches dans les suspensions de pigments minéraux destinées au couchage conduisait à des procédés longs, complexes et dès lors coûteux, une deuxième voie a été proposée pour atteindre ce but.

Cette deuxième voie consistait à mettre en oeuvre lors des opérations d'attrition ou de broyage par voie humide des agents de broyage de plus en plus élaborés facilitant l'opération de broyage, la dispersion des particules et la maintien des viscosités des suspensions à des valeurs acceptables.

Un premier type d'agent de broyage, décrit dans le brevet français 2 488 814, constitué par un polymère et/ou copolymère acrylique alcalin de viscosité spécifique moyenne inférieure à 0,8, est formé de la fraction isolée de ce polymère et/ou copolymère au moyen d'un solvant polaire ayant une viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8.

Si la vocation de ce type d'agent de broyage était essentiellement l'obtention d'une suspension pigmentaire de viscosité faible et stable dans le temps, cet agent a simultanément favorisé l'augmentation jusqu'à 76% en poids de la teneur en matière sèche sans pouvoir dépasser ce seuil.

Un deuxième type d'agent dispersant, décrit dans le brevet français 2 387 811, se compose d'un sel de copolymères d'acides acrylique et maléique de poids moléculaire moyen compris entre 2 000 et 10 000, permettant de réaliser des suspensions pigmentaires de carbonate de calcium ayant des taux de matières sèches compris seulement entre 40 et 60% en poids et ne pouvant pas dépasser la valeur supérieure.

Un troisième type d'agent de broyage, décrit dans le brevet français 2 531 444, est constitué par les polymères et/ou copolymères acryliques acides partiellement neutralisés par au moins un agent de neutralisation disposant d'au moins une fonction monovalente. Un tel agent de broyage a permis de stabiliser les propriétés rhéologiques des slurries dans le temps mais n'a pas permis d'augmenter la teneur en matière sèche de ces suspensions au-delà du seuil de 76% en poids.

Ainsi, l'art antérieur a préconisé, à travers la littérature spécialisée, de nombreux moyens à mettre en oeuvre au cours de l'opération de broyage des matériaux grossiers. Ces moyens, qui se proposaient d'augmenter la concentration en matière sèche des suspensions pigmentaires, d'abaisser simultanément la viscosité des suspensions au cours du broyage et enfin d'empêcher l'augmentation de la viscosité dans le temps, par exemple au cours du stockage, se sont révélés inefficaces. Car, si dans de nombreux cas ces moyens préconisés ont eu une manifestation favorable, il n'en a plus été de même, comme la Demanderesse a pu le constater, dès lors que les matériaux minéraux grossiers destinés à des applications pigmentaires contenaient des argiles gonflantes, même en très faible quantité. Dans ce cas, les moyens préconisés par l'art antérieur ont été inopérants à l'égard d'une augmentation, même faible, de la concentration en matières sèches des suspensions aqueuses soumises à une attrition ou à un broyage.

Plus que cela, les moyens préconisés ont souvent provoqué un accroissement simultané de la viscosité de ces suspensions, cet accroissement provoquant un affinage médiocre des matériaux minéraux, une manipulation difficile des suspensions pigmentaires dans leurs applications ultérieures et quelquefois une prise en masse des suspensions après leur broyage.

Fort de ces inconvénients précités, la Demanderesse, poursuivant ses recherches, a trouvé et mis au point un agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers qui annihile l'effet viscosifiant des argiles gonflantes présentes comme impuretés dans les suspensions aqueuses hautement concentrées en matériaux à affiner et destinées, après affinage, à des applications pigmentaires.

L'agent de pré-traitement selon l'invention des matériaux minéraux grossiers, pour les conditionner avant de les affiner en milieu aqueux par attrition ou broyage se caractérise en ce que, dans le but de produire des suspensions affinées pigmentaires de concentration au moins égale à 75% en poids et de viscosité faible et stable dans le temps, il est formé des polymères et/ou copolymères acides comportant au moins un monomère éthylénique carboxylé.

Ainsi, alors que l'art antérieur décrit pour l'essentiel des moyens s'appliquant au domaine du broyage ou de l'attrition des matériaux minéraux grossiers pratiquement dépourvus d'argiles gonflantes, l'agent de pré-traitement selon l'invention se distingue de l'art antérieur par le fait qu'il est mis en oeuvre, non pas dans l'étape de broyage, mais dans une étape précédant celle du broyage, que son action sur les matériaux minéraux grossiers à broyer consiste à les préparer, c'est-à-dire à les conditionner à subir l'étape de broyage ou d'attrition en les plaçant dans un état tel que la concentration en matière sèche des suspensions aqueuses soumises à l'étape du broyage ou d'attrition est fortement augmentée et que les suspensions de matériaux pigmentaires provenant de cette étape offrent une granulométrie pigmentaire adéquate et une viscosité des suspensions faible et stable dans le temps.

Plus que cela, l'agent de pré-traitement selon l'invention conditionnant les matériaux minéraux grossiers apparaît, comme la Demanderesse l'a constaté, être un mauvais agent de broyage quand il agit seul, puisque des suspensions de matériaux minéraux grossiers pré-traités au moyen dudit agent et soumises à l'étape du broyage en milieu aqueux en la seule présence dudit agent, même en quantité élevée, conduit à des suspensions mal broyées, voire impossibles à broyer, dont les caractéristiques de viscosité et de dimensions particulières sont mauvaises.

Enfin, l'agent de pré-traitement selon l'invention, dont l'action intervient dans une étape de conditionnement des matériaux minéraux grossiers précédant celle du broyage ou de l'attrition, coopère pleinement avec l'agent de broyage appartenant à l'art connu, introduit dans l'étape du broyage en créant, grâce à leur présence simultanée, un état de synergie permettant l'obtention de suspensions pigmentaires affinées, hautement concentrées en matière sèche, de viscosités faibles et stables et dont les particules pigmentaires ont les dimensions souhaitées pour les applications.

Ainsi, il apparaît d'une manière surprenante que l'agent de pré-traitement selon l'invention n'est pas un agent de broyage et qu'il remplit pleinement sa fonction dans l'étape du broyage ou de l'attrition quand un agent de broyage classique lui est associé au cours dudit broyage ou de l'attrition.

L'agent de pré-traitement selon l'invention est constitué, comme cela a été antérieurement exprimé, par les polymères et/ou copolymères acides comportant au moins un monomère éthylénique carboxylé.

Parmi ces monomères mis en oeuvre dans le cadre de l'invention peuvent être cités l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, hydroxyacrylique, l'acroléine, l'acrylamide et ses substitués, l'acrylonitrile, les esters des acides acryliques et méthacryliques et en particulier le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, les imidazoles, vinylpyrrolidone, vinylcaprolactame, l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène et ses substitués, l'alphaméthylstyrène, la méthylvinylcétone, les chlorures de vinyle, les monomères hydroxylés, plus spécialement les acrylates et les méthacrylates d'éthylène glycol, de propylène glycol ainsi que leurs dérivés phosphatés, sulfatés, sulfonés ou nitrés.

Ces polymères et/ou copolymères acides résultent de la polymérisation et/ou copolymérisation selon les procédés connus, en présence d'initiateurs et des régulateurs appropriés, en milieu aqueux, alcoolique,

hydrolacoolique, aromatique ou aliphatique de l'un au moins des monomères éthyléniques carboxylés précités.

Ainsi, le milieu de polymérisation peut être l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, ou encore le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate, d'éthyle, l'acétate de butyle, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène, le mercaptoéthanol, le tertiododécylmercaptan, l'acide thioglycolique et ses esters, le n-dodécylmercaptan, les acides acétique, tartrique, lactique, citrique, gluconique, glucoheptonique, l'acide 2-mercaptopropionique, le thiodiéthanol, les solvants halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, le chlorure de méthyle, les éthers de monopropylèneglycol, diéthylèneglycol.

Les polymères et/ou copolymères destinés à être utilisés comme agent de pré-traitement selon l'invention sont généralement choisis parmi ceux ayant un poids moléculaire compris entre 1 000 et 8 000 et préférentiellement entre 3 000 et 6 000.

Dès la fin de la polymérisation, les polymères et/ou copolymères acides selon l'invention en solution aqueuse sont recueillis et peuvent être mis en oeuvre sous cette forme.

Selon une variante qui s'est révélée être intéressante, les polymères et/ou copolymères selon l'invention en solution aqueuse peuvent être partiellement neutralisés par un agent de neutralisation disposant d'une fonction monovalente et/ou une fonction polyvalente.

Dans ce cas, l'agent de neutralisation est souhaitablement choisi dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, et/ou le groupe des alcalino-terreux ou assimilés, préférentiellement le calcium et le magnésium.

Dans le cas d'une neutralisation partielle des sites actifs des polymères et/ou copolymères selon l'invention, le taux de neutralisation est au plus égal à 0,40 et préférentiellement au plus égal à 0,20.

En pratique, la phase liquide résultant de la polymérisation et/ou copolymérisation et contenant les polymères et/ou copolymères acides peut être utilisée sous cette forme comme agent de pré-traitement des substances minérales grossières à affiner ultérieurement, mais elle peut également être traitée par tous moyens connus pour en éliminer cette phase et isoler les polymères et/ou copolymères acides sous la forme d'une fine poudre qui peut être utilisée sous cette autre forme comme agent de pré-traitement.

Dans une plus large perspective, l'agent de pré-traitement selon l'invention peut être mis en oeuvre selon la méthode comportant les étapes de réalisation suivantes :

a) on réalise sous agitation une imprégnation quasiment à sec des matériaux minéraux grossiers au moyen de l'agent de pré-traitement,

b) on introduit éventuellement dans le milieu imprégné (a) une petite quantité d'eau représentant au plus 25% en poids par rapport à la masse à l'état sec des matériaux minéraux grossiers,

c) on malaxe le milieu d'imprégnation jusqu'à l'obtention d'un état de pâte visqueuse et/ou d'un état de particules granulaires,

d) on traite le milieu provenant de l'étape (c) par une solution aqueuse d'un hydroxyde jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 9,

e) on recueille une suspension aqueuse fluide.

L'agent de pré-traitement selon l'invention est introduit dans l'étape (a) à raison de 0,05 à 1,0% en poids de matières actives par rapport au poids sec des matériaux minéraux grossiers à conditionner.

La suspension recueillie à l'issue de l'étape (e) a généralement une concentration en matière sèche d'au moins 75% et préférentiellement comprise dans l'intervalle de 75% à 85% en poids.

Pour régler la concentration de la suspension aqueuse fluide recueillie dans l'étape (e) dans l'intervalle de 75% à 85% en poids de matières sèches, il peut être souhaitable d'introduire selon l'étape (b) une quantité d'eau adéquate.

A l'issue du conditionnement des matériaux minéraux grossiers par l'agent de pré-traitement selon l'invention, la suspension aqueuse fluide provenant de l'étape (e) peut être soumise à une opération de broyage ou d'attrition en phase aqueuse selon les moyens connus, en présence d'un agent de broyage de type connu.

L'agent de pré-traitement selon l'invention destiné à conditionner avant attrition ou broyage des matériaux grossiers contenant des argiles gonflantes s'applique à des matériaux aussi divers, tels que par exemple les carbonates, hydroxyde, sulfate et silicate de calcium, le dioxyde de titane, le talc, les kaolins, les barbotines de céramiques, les minéraux argileux dont un élément métallique est à valoriser par hydro-métallurgie.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples illustratifs et comparatifs à l'égard de l'art antérieur.

Exemple 1

Cet exemple, dont le but est d'illustrer l'art connu, concerne la préparation d'une suspension de matériaux minéraux grossiers destinée à être soumise à un broyage pour l'affiner en une suspension pigmentaire.

Dans ce but, plusieurs essais ont été réalisés, les uns faisant usage de carbonate de calcium provenant du gisement de calcite d'Orgon (France) contenant 0,07% en poids d'argiles gonflantes, les autres faisant usage de carbonate de calcium provenant du gisement de craie d'Omy (France) contenant 1,1% en poids d'argiles gonflantes.

Un premier groupe d'essais (essais 1 à 5) concerne la préparation et le broyage d'une suspension de carbonate de calcium en présence d'un polyacrylate de sodium de poids moléculaire moyen 4 000 selon le

406
104

brevet français 2 488 814.

Un deuxième groupe d'essais (essais 6 à 11) concerne la préparation d'une suspension de carbonate de calcium en présence d'un polyacrylate mixte de sodium et de calcium (dans le rapport Na : 0,7 et Ca : 0,3) de poids moléculaire moyen 4 000.

Ces essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux en effectuant le broyage dans le même appareillage afin que les résultats obtenus puissent être comparés.

Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse de carbonate de calcium provenant d'un des gisements précités, ayant une granulométrie inférieure à 43 microns.

La suspension aqueuse avait une concentration variable en matière sèche exprimée en pour cent en poids par rapport à la masse totale, selon les quantités indiquées dans les tableaux ci-après.

L'agent de broyage était introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans les tableaux ci-après, exprimées en pour cent en poids par rapport à la masse de carbonate de calcium à broyer.

La suspension ainsi préparée était placée dans un broyeur du type Dyno-Mill à cylindre fixe et impulsor tournant, dont le corps broyant était constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,5 millimètre à 2,0 millimètres.

Le volume total occupé par le corps broyant était de 1 200 centimètres cube tandis que sa masse était de 2 900 grammes.

La chambre de broyage avait un volume de 2 500 centimètres cube.

La vitesse circonférentielle du broyeur était de 10 mètres par seconde.

La suspension de carbonate de calcium était recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie de broyeur Dyno-Mill était munie d'un séparateur de mailles 300 microns, permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

La température lors de chaque essai de broyage était maintenue à 65° C.

Le temps de broyage dans les conditions d'expérimentation précitées était variable entre 5 et 70 minutes quand le broyage était possible.

A la fin du broyage, la viscosité de la suspension pigmentaire était mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield, à une température de 20° C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute. Après un temps de repos de 24 heures, la viscosité de chaque suspension était à nouveau mesurée après une brève agitation.

De même, à la fin du broyage, la granulométrie était déterminée par l'intermédiaire d'un Sédigraph type Micromeritics 5 000.

Tous les résultats expérimentaux relatifs aux essais 1 à 5 sont regroupés dans le tableau I et ceux concernant les essais 6 à 11 le sont dans le tableau II.

TABLEAU I

MATERIAUX MINERAUX	ESSAIS N°	1	2	3	4	5
	TYPE	Calcite	Calcite	Calcite	Grès	Grès
B R O Y A G E	Suspension					
	- pH	9,3	9,4	9,3	9,5	9,4
	- Concentration en poids	76	78	80	76	80
	- Viscosité Brookfield 20°C 100R/mn	200	265	280	490	2100
	Agent de broyage	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate
	- Type					
	- Poids moléculaire	4000	4000	4000	4000	4000
	- Agent de neutralisation	Sodium	Sodium	Sodium	Sodium	Sodium
	- Taux de neutralisation	1	1	1	1	1
	- Consommation % sec/sec	1,1	1,5	1,5	0,9	1,5
	Température de broyage °C	65	65	65	65	65
	Concentration de la suspension sortie broyage en % en poids	76	78	80	76	80
	Temps de broyage en mn	70	25	12	50	I M P O S S I B L E
S U S P E N S I O N S	Viscosité Brookfield 20°C 100 T/mn					
	- Après broyage	850	1100	700	730	
	- Après 24 h de repos	1280	1800	900	860	
	Granulométrie					
	- en % inférieur à 2 µ	94	80	66	97	
	- en % inférieur à 1 µ	75	50	40	60	

TABLERAU II

MATERIAUX MINERAIUX	ESSAIS N°	6	7	8	9	10	11
	TYPE	Calcite	Calcite	Calcite	Crails	Crails	Crails
BROYAGE	Suspension						
	- pH	9,4	9,3	9,5	9,4	9,5	9,3
	- Concentration en poids	76	76	80	76	76	80
	- Viscosité Brookfield 20°C 100T/mn	250	260	440	700	1520	5300
	Agent de broyage						
	- Type	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate
	- Poids moléculaire	4000	4000	4000	4000	4000	4000
	- Agent de neutralisation	Na+/Ca2+	Na+/Ca2+	Na+/Ca2+	Na+/Ca2+	Na+/Ca2+	Na+/Ca2+
	- Taux de neutralisation	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3
	- Consommation % sec/sec	1,15	1,5	1,5	1	1,5	1,5
	Température de broyage °C	65	65	65	65	65	65
	Concentration de la suspension sortie broyage en % en poids	76	76	80	76	76	80
	Temps de broyage en mn.	70			52		
			I M	I M		I M	I M
SUSPENSION	Viscosité Brookfield 20°C 100 T/mn		B P	B P		B P	B P
	- Après broyage	350	R O	R O	720	R O	R O
	- Après 24 h de repos	320	S Y	S Y	780	S Y	S Y
	Granulométrie		A I	A I		A I	A I
	- en % inférieur à 2 µ	95	G B	G B		G B	G B
	- en % inférieur à 1 µ	75	E L	E L	98	E L	E L

Les tableaux I et II révèlent qu'en pratiquant l'art antérieur décrit, il est irréaliste de pouvoir obtenir des suspensions de carbonate de calcium ayant simultanément une concentration supérieure à 76% en poids, une

granulométrie telle qu'au moins 55% des particules ont une dimension inférieure à 1 micron et une viscosité suffisamment faible (au plus égale à 2 000 cP immédiatement après broyage) pour que ladite suspension soit manipulable.

5 Exemple 2

Cet exemple, destiné à illustrer l'objet de l'invention, concerne le pré-traitement des mêmes types de carbonate de calcium utilisés dans l'exemple 1 et destinés après le pré-traitement selon l'invention à subir une opération de broyage.

Pour ce faire, plusieurs essais ont été effectués, faisant usage, dans la majorité des cas de "craies" provenant du gisement d'Omev (France) contenant 1,14% en poids d'argiles gonflantes.

L'essai 12 concerne le pré-traitement d'une calcite (en provenance du gisement d'Orgon) au moyen d'un acide polyacrylique, agent selon l'invention dont les caractéristiques sont énumérées dans le tableau III colonne 12.

L'essai 13 concerne le pré-traitement d'une craie d'Omev au moyen du même agent que dans l'essai 12.

Les essais 14 et 15 concernant le pré-traitement de la même craie que dans l'essai 13 par application d'un agent de pré-traitement qui est le même acide polyacrylique que pour les essais 12 et 13, mais dont 20% des groupes carboxyliques ont été préalablement neutralisés par de l'hydroxyde de sodium (essai 14) et neutralisés complètement par de l'hydroxyde de potassium (essai 15).

Ces divers essais ont été exécutés selon les mêmes critères et dans les mêmes appareils (spécifiques à chaque étape) afin que les résultats obtenus soient comparables.

Dans une première étape, dite étape de pré-traitement, les matériaux minéraux grossiers (carbonate de calcium de granulométrie comprise entre 5 et 43 microns) ont été introduits dans un malaxeur maintenu sous une agitation permanente. Puis a été ajouté l'agent de pré-traitement selon l'invention (acide polyacrylique) préalablement dilué au moyen de la quantité d'eau nécessaire pour obtenir la concentration souhaitée pour la suspension destinée à subir un broyage.

Après un temps suffisamment long pour que le mélange par les matériaux minéraux grossiers et l'agent de pré-traitement soit homogène, un agent alcalin de neutralisation a été introduit en une quantité telle que le pH du mélange atteigne une valeur comprise entre 9 et 10.

Au fur et à mesure que la neutralisation s'effectuait, le mélange est passé d'un état pâteux à un état très fluide.

Dans une deuxième étape, chaque suspension aqueuse ayant subi le pré-traitement selon l'invention a été placée dans le même appareil de broyage que dans l'exemple 1 avec la même quantité et le même type de corps broyants et a été traitée selon les mêmes critères expérimentaux que dans l'exemple 1 afin que les résultats obtenus puissent être comparés.

Chaque suspension aqueuse pré-traitée et soumise à l'opération de broyage avait une concentration de matériaux minéraux de 80% en poids.

Un agent de broyage appartenant à l'art antérieur était introduit dans chaque suspension à broyer selon les quantités indiquées dans le tableau III ci-après, exprimées en pour cent en poids (sec/sec) par rapport à la masse de matériaux minéraux à broyer, puis le mélange a été soumis à un broyage.

Tous les résultats obtenus sur les suspensions soumises au pré-traitement selon l'invention puis broyées sont consignés dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

MATERIAUX MINERAIK	ESSAIS N°	12	13	14	15
	TYPE	Calcite	Grès	Grès	Grès
P R E T R A I T E M E N T	Agent de pré-traitement	Acide Poly acrylique	Acide Poly acrylique	Acide Poly acrylique neutralisé 20 % Soude	Acide Poly acrylique
	- Type				
	- Poids moléculaire	4000	4000	4000	4000
	- Consommation % sec/sec	0,6	0,4	0,4	0,6
	Agent de neutralisation				
	- Type	Sodium	Sodium	Sodium	Potasse
	- Consommation	0,3	0,2	0,18	0,3
	Suspension				
	- pH	9,6	9,8	9,7	9,6
	- Concentration en poids	80	80	80	80
	- Viscosité Brookfield 20°C 100T/mn	325	685	620	730
B R O Y A G E	Agent de broyage	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate
	- Type				
	- Poids moléculaire	4000	4000	4000	4000
	- Agent de neutralisation	Sodium	Sodium	Sodium	Sodium
	- Taux de neutralisation	1	1	1	1
	- Consommation % sec/sec	0,6	0,8	0,8	0,6
	Température de broyage °C	65	65	65	65
	Concentration de la suspension sortie broyage en % en poids	80	80	80	80
	Temps de broyage en mn	24	12	8	10
S U B P R E N S I O N S	Viscosité Brookfield 20°C 100 T/mn				
	- Après broyage	800	1100	1080	1200
	- Après 24 h de repos	1140	2630	2500	2700
	Granulométrie				
	- en % inférieur à 2 µ	87	89	80	82
	- en % inférieur à 1 µ	54	35	48	50

Ce tableau révèle, par comparaison avec les tableaux de l'exemple 1, l'importante augmentation de la concentration des suspensions (80% en poids) provenant d'une opération de broyage quand les matériaux

minéraux à broyer ont subi un pré-traitement au moyen de l'agent selon l'invention.

Ce tableau révèle également que, malgré l'augmentation de la concentration de chaque suspension en matériaux minéraux, la granulométrie est excellente pour les applications pigmentaires auxquelles ces matériaux affinés sont destinés.

Ce tableau révèle enfin que, malgré une haute concentration en matériaux minéraux, les suspensions provenant d'une opération de broyage, après que lesdits matériaux minéraux aient subi le pré-traitement selon l'invention, disposent d'une viscosité suffisamment faible pour être manipulable, alors que les suspensions provenant du broyage sans avoir bénéficié du pré-traitement sont inutilisables en raison de leur viscosité très élevée.

Exemple 3

Cet exemple, qui illustre l'objet de l'invention, concerne le pré-traitement des mêmes types de carbonate de calcium utilisés dans l'exemple 1 au moyen de l'agent de pré-traitement selon l'invention, dont les poids moléculaires ont été choisis dans l'intervalle de sélection.

Dans ce but, plusieurs essais ont été effectués, mettant en oeuvre des "crales" provenant du gisement d'Omey (France) contenant 1,14% en poids d'argiles gonflantes.

L'essai 16 concerne le pré-traitement de "crale" par l'intermédiaire d'un acide polyacrylique de poids moléculaire moyen égal à 1 000.

L'essai 17 concerne le pré-traitement de "crale" avec un acide polyacrylique de poids moléculaire moyen égal à 8 000.

L'essai 18 est relatif au pré-traitement de "crale" au moyen d'un acide polyacrylique de poids moléculaire égal à 20 000, montrant les limites de l'intervalle de sélection des poids moléculaires.

L'essai 19 consiste à pré-traiter une "crale" au moyen d'un agent de pré-traitement selon l'invention, qui est un copolymère d'acide acrylique (45%), d'acide méthacrylique (40%) et d'acide itaconique (15%).

L'essai 20 consiste à pré-traiter une "crale" au moyen d'un agent de pré-traitement selon l'invention, qui est un acide polyacrylique de poids moléculaire moyen égal à 6 000.

Ces divers essais ont été exécutés selon les mêmes critères et dans les mêmes appareils que dans l'exemple 2.

Dans une première étape, dite étape de pré-traitement, les matériaux minéraux grossiers (carbonate de calcium de granulométrie comprise entre 5 et 43 microns) ont été introduits dans un malaxeur maintenu sous une agitation permanente.

Puis l'agent de pré-traitement selon l'invention a été ajouté sous la forme d'une solution aqueuse d'une dilution telle que la concentration souhaitée pour la suspension destinée au broyage soit atteinte.

Après un temps suffisamment long pour que le mélange constitué par les matériaux minéraux grossiers et l'agent de pré-traitement soit homogène, un agent alcalin de neutralisation a été introduit en une quantité telle que le pH du mélange atteigne une valeur comprise entre 9 et 10.

Au fur et à mesure que la neutralisation s'effectuait, le mélange est passé d'un état pâteux à un état très fluide.

Dans une deuxième étape, chaque suspension aqueuse ayant subi le pré-traitement selon l'invention a été placée dans le même appareil de broyage que dans l'exemple 1, avec la même quantité et le même type de corps broyants et a été traitée selon les mêmes critères expérimentaux que dans l'exemple 1 afin que les résultats obtenus puissent être comparés.

Chaque suspension aqueuse pré-traitée et soumise à l'opération de broyage avait une concentration de matériaux minéraux de 80% en poids.

Un agent de broyage appartenant à l'art antérieur était introduit dans chaque suspension à broyer selon les quantités indiquées dans le tableau IV ci-après, exprimées en pour cent en poids (sec/sec) par rapport à la masse de matériaux minéraux à broyer.

Tous les résultats obtenus sur les suspensions soumises au pré-traitement selon l'invention puis broyées sont consignés dans le tableau IV ci-après.

..... TABLERAU IV

MATERIAUX MINERAIUX	ESSAIS N°	16	17	18	19	20
	TYPE	Grain	Grain	Grain	Grain	Grain
P R E T R A I T E M E N T	Agent de pré-traitement	Acide Poly acrylique	Acide Poly acrylique	Acide Poly acrylique	Copolymère acide	Acide Poly acrylique
	- Type					
	- Poids moléculaire	1000	8000	20000	3000	6 000
	- Consommation % sec/sec	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6
	Agent de neutralisation					
	- Type	Sodium	Sodium	Sodium	Sodium	Sodium
	- Consommation	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Suspension					
	- pH	9,5	9,5	9,7	9,7	9,7
	- Concentration en poids	80	80	80	80	80
	- Viscosité Brookfield 20°C 100r/min	520	880	3360	350	720
B R O Y A G E	Agent de broyage	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate
	- Type					
	- Poids moléculaire	4000	4000	4000	4000	4000
	- Agent de neutralisation	Sodium	Sodium	Sodium	Sodium	Sodium
	- Taux de neutralisation	1	1	1	1	1
	- Consommation % sec/sec	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6
	Température de broyage °C	65	65	65	65	65
	Concentration de la suspension sortie broyage en % en poids	80	80	80	80	80
	Temps de broyage en mn	7	5	I M P O S S I B L E	7	11
	Viscosité Brookfield 20°C 100 r/min					
S U B P R O P R I E T E S I O N S	- Après broyage	2360	3150		825	1200
	- Après 24 h de repos	5800	8800		1000	1800
	Granulométrie					
	- en % inférieur à 2 µ	64	55		65	88
	- en % inférieur à 1 µ	39	33		41	54

Le tableau IV confirme les conclusions de l'exemple 2 et apporte les précisions quant à l'intervalle des poids moléculaires revendiqués pour l'agent de pré-traitement selon l'invention.

Il apparaît en effet que, pour les poids moléculaires supérieurs à 8 000, l'agent de pré-traitement perd son efficacité puisqu'il devient impossible de broyer les suspensions aqueuses de matériaux minéraux grossiers préalablement conditionnés.

De même, il se révèle que, pour des poids moléculaires inférieurs à 1 000, l'efficacité de l'agent de pré-traitement devient très faible.

Exemple 4

Cet exemple illustre l'application semi-industrielle de l'invention au domaine du conditionnement par l'agent de pré-traitement selon l'invention de matériaux minéraux grossiers destinés à des applications pigmentaires après avoir subi un broyage à une concentration en matière sèche de 80,54%.

Dans ce but et selon la figure 1, on a utilisé une installation pilote comportant un broyeur (1) (type FORPLEX), un bac de délitage (2) muni d'une agitation, un bac tampon (3) maintenu sous agitation, un broyeur (4) à micro-éléments et une zone de séparation (5).

On a introduit en continu par (6) dans le broyeur (1) les matériaux minéraux grossiers provenant du gisement de craie (Omey - France) contenant 1,14% en poids d'argilles gonflantes et 224% en poids d'eau naturellement incluse, à raison de 300 kg par heure.

Le broyeur (1) était muni d'un rotor (7) et d'une grille à la sortie (non représentée) permettant une sélection granulométrique des matériaux inférieure à 43 microns.

Au cours du broyage en (1), on injectait par le circuit (8) muni d'une pompe (9) l'agent de pré-traitement selon l'invention, qui se présentait sous forme d'une solution aqueuse à 354% en poids. Dans le cas où la teneur en eau incluse dans le minéral est inférieure à la quantité nécessaire pour permettre l'opération de conditionnement, il est possible d'introduire dans le broyeur (1) par le circuit (10) et la pompe (11) une quantité d'eau nécessaire à une telle réalisation.

L'agent de pré-traitement était un acide polyacrylique de poids moléculaire moyen 4 000 déjà utilisé dans les essais 12 et 13.

Les matériaux minéraux grossiers intimement imprégnés de l'agent de pré-traitement se présentaient sous la forme d'une pâte très consistante ayant une concentration de 784% en poids et étaient conduits du broyeur (1) jusqu'au bac de délitage (2) par l'intermédiaire du moyen (12).

Les matériaux minéraux grossiers présents dans le bac (2) étaient alors soumis à une action de délitage pendant qu'était simultanément introduit par le circuit (13) muni de la pompe (14) un agent de neutralisation constitué par une solution d'hydroxyde de sodium (à concentration de 504% en poids) de manière que le pH dans ledit bac (2) soit maintenu à une valeur d'environ 9,5.

Il s'y formait alors une suspension très fluide des matériaux minéraux grossiers qui était facilement déplacée par le circuit (15) à l'aide de la pompe (16) dans le bac tampon (3) muni d'une agitation pour assurer une alimentation régulière du broyeur à micro-éléments (4) par le conduit (17) et la pompe (18).

Simultanément était introduit par le conduit (19) et la pompe (20) un agent de broyage en solution aqueuse déjà utilisé pour les essais 6 à 11.

Le broyeur à micro-éléments (4) du type SUSMEYER se composait d'une enveloppe externe cylindrique munie d'un moyen de refroidissement (non représenté), ayant une hauteur de 2 160 millimètres et un diamètre de 320 millimètres, d'impulseurs tournants ayant une vitesse périphérique tangentielle de 10 mètres par seconde.

Les micro-éléments de broyage étaient des billes de corindon ayant un diamètre de 1,0 à 1,8 millimètre, représentant une masse totale de 230 kg.

Le débit d'alimentation en suspension à soumettre au broyage était de 250 litres par heure.

L'intensité du courant consommé était de 86 ampères sous 380 volts triphasés.

La température de la suspension à l'entrée du broyeur (4) était de $16 \pm 1^\circ \text{C}$ et celle de la sortie était de 100°C .

A la sortie du broyeur à micro-éléments (21) se trouvait une zone de séparation (5) permettant le partage de la suspension pigmentaire selon la sortie (22) et des micro-éléments selon la sortie (23).

Trois essais (essais 21, 22 et 23) ont été effectués, chacun correspondant à des modes opératoires différents.

L'essai 21 a consisté à conditionner de la craie (Omey - France) au moyen de l'agent de pré-traitement (acide polyacrylique de poids moléculaire moyen 4 000), puis à neutraliser par un agent alcalin (hydroxyde de sodium) jusqu'à un pH de 9,7, cette neutralisation conduisant à une suspension fluide.

La suspension fluide a été soumise à broyage sans addition de l'agent de broyage habituellement utilisé.

L'essai 22 a consisté à conditionner la même craie d'Omey par le même agent de pré-traitement que dans l'essai 21 en quantité plus faible puis, après neutralisation et obtention d'une suspension fluide, à soumettre ladite suspension à un broyage en présence d'un agent de broyage identique à celui utilisé dans les essais 6 à 11.

L'essai 23 a consisté à conditionner la même craie (Omey - France) selon le même protocole que celui pratiqué dans l'essai 21, complété par l'introduction au moment du broyage du même agent de broyage et selon les mêmes quantités que l'essai 22.

Toutes les caractéristiques opératoires et les résultats acquis ont été rassemblés dans le tableau V ci-après.

TABLEAU V

MATERIAUX MINERAUX	ESSAIS N°	21	22	23
	TYPE	Grès	Grès	Grès
P R E T R A I T E M E N T	Agent de pré-traitement	Acide Poly acrylique	Acide Poly acrylique	Acide Poly acrylique
	- Type			
	- Poids moléculaire	4000	4000	4000
	- Consommation % sec/sec	0,66	0,4	0,66
	Agent de neutralisation			
	- Type	Sodium	Sodium	Sodium
	- Consommation	0,33	0,2	0,33
	Suspension			
	- pH	9,7	9,5	9,6
	- Concentration en poids	78	78	78
B R O Y A G E	Agent de broyage			
	- Type	—	Poly acrylate	Poly acrylate
	- Poids moléculaire	—	4000	4000
	- Agent de neutralisation	—	Na+/Ca2+	Na+/Ca2+
	- Taux de neutralisation	—	0,7/0,3	0,7/0,3
	- Consommation % sec/sec	—	0,4	0,4
	Température de broyage °C	100	100	100
	Concentration de la suspension sortie broyage en % en poids	80	80,5	80
S U S P E N S I O N S	Viscosité Brookfield 20°C 100 T/mn			
	- Après broyage	2000	900	850
	- Après 24 h de repos	80	640	600
	Granulométrie			
	- en % inférieur à 2 µ	90	89	89
	- en % inférieur à 1 µ	55	55	54

Le tableau V révèle et confirme la nécessité d'effectuer le conditionnement de matériaux minéraux grossiers par l'agent de pré-traitement selon l'invention et d'introduire lors du broyage au sein de la suspension

résultant du conditionnement l'habituel agent de broyage bien connu de l'homme de l'art.
Ainsi, on obtient des suspensions affinées pigmentaires dépassant 80% en poids et d'une rhéologie particulièrement favorable.
A titre de comparaison avec l'art antérieur, on a réalisé dans le même appareillage et selon les mêmes protocoles opératoires de broyage quatre essais (essais 24 à 27) à partir de la même craie d'Omev, qui n'a pas été conditionnée par l'agent de pré-traitement selon l'invention.
Toutes les caractéristiques opératoires et les résultats acquis pour chacun de ces essais ont été regroupés dans le tableau VI ci-après.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU VI

MATERIAUX MINERAUX	ESSAIS N°	24	25	26	27
	TYPE	Craie	Craie	Craie	Craie
B R O Y A G E	Suspension				
	- pH	9,4	9,5	9,4	9,3
	- Concentration en poids	73,5	76	76	77
	- Viscosité Brookfield 20°C 100T/mn	250	900	900	1500
	Agent de broyage				
	- Type	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate	Poly acrylate
	- Poids moléculaire	4000	4000	4000	4000
	- Agent de neutralisation	Na+/Ca2+	Na+/Ca2+	Na+/Ca2+	Na+/Ca2+
	- Taux de neutralisation	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3
	- Consommation % sec/sec	0,6	0,8	1	1,1
	Température de broyage °C	100	100	100	100
	Concentration de la suspension sortie broyage en % en poids	75	76	78	80
S U S P E N S I O N S	B R O Y A G E	Viscosité Brookfield 20°C 100 T/mn			
		- Après broyage	400	850	4000
		- Après 24 h de repos	400	2400	10000
	S U S P E N S I O N S	Granulométrie			
		- en % inférieur à 2 µ	89	89	91
		- en % inférieur à 1 µ	54	53	57

Par comparaison avec les résultats du tableau V, le tableau VI relatif à l'art antérieur confirme l'absolue nécessité de conditionner par l'agent de pré-traitement selon l'invention les matériaux minéraux grossiers

destinées à être affinées et comportant comme impuretés des argiles gonflantes, pour produire des suspensions aqueuses affinées pigmentaires hautement concentrées et de caractéristiques rhéologiques très favorables.

En dehors de tout conditionnement au moyen de l'agent de pré-traitement selon l'invention, il se confirme l'impossibilité de produire des suspensions pigmentaires utilisables ayant une concentration supérieure à 76%.

Pour illustrer d'une manière comparative avec l'art antérieur les bons résultats acquis par la mise en oeuvre de l'agent de pré-traitement selon l'invention pour la préparation d'une suspension aqueuse pigmentaire destinée au couchage du papier, on a réalisé deux compositions de couchage, de même formule, contenant en parties en poids sec :

- Matière pigmentaire CaCO_3 100
- Liant ACRONAL S 380 D commercialisé par BASF 10,5
- Carboxyméthylcellulose (C.M.C.) 0,5

Ces deux compositions de couchage, formulées à partir de suspensions pigmentaires résultant des essais 22 (invention) et 24 (art antérieur) sont exprimées dans le tableau ci-après.

		concentration en	formule selon	formule selon
		en % en poids	l'invention	l'art antérieur
	suspension			
	issue de	80,5	124,2	
	l'essai 22			
	suspension			
	issue de	75,0		133,3
	l'essai 24			
	liant	50,0	21,0	21,0
	C.M.C.	100,0	0,5	0,5
	total		145,7	154,8
	extrait sec		76,1	71,7

Les rhéologies de ces deux compositions de couchage ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre Brookfield, module 5, et ont donné :

412
110

	formule selon l'invention	formule selon l'art antérieur
à 10 T/mm	14 400	15 200
à 100 T/mm	2 840	2 480

Ces deux formules ont été couchées sur une coucheuse pilote type DIXON d'une largeur de 250 mm, équipée d'un poste de dépôt à lame traînante.

Le séchage a été réalisé avec un séchoir à infra-rouges suivi d'un séchoir à air tangenciel (Air-Foil de BACHOFEN et MEYER).

Afin d'obtenir un papier couché une face avec un dépôt de 15 ± 1 g/m², on a pu sécher aux vitesses suivantes :

- 120 m/minute pour la formule selon l'invention,
- 85 m/minute pour la formule selon l'art antérieur.

Ainsi, on a pu obtenir des feuilles de papier couché au moyen de la formule selon l'invention qui, avant calandrage, présentaient un aspect de surface plus régulier et plus brillant que celles préparées au moyen de la formule selon l'art antérieur.

Revendications

- 1/ Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers annihilant l'effet viscosifiant des argiles gonflantes présentes, utilisé pour conditionner lesdits matériaux avant de les affiner en milieu aqueux par attrition ou broyage, caractérisé en ce que, dans le but de produire des suspensions affinées pigmentaires de concentration au moins égale à 75% en poids et de viscosité faible et stable dans le temps, ledit agent de pré-traitement est formé des polymères et/ou copolymères acides comportant au moins un monomère éthylénique carboxylé.
- 2/ Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit agent résulte de la polymérisation ou de la copolymérisation d'au moins un monomère éthylénique carboxylé choisi dans le groupe constitué par l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, hydroxyacrylique.
- 3/ Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit agent résulte de la copolymérisation d'au moins un monomère éthylénique carboxylé avec au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par l'acroléine, l'acrylamide et ses substitués, l'acrylonitrile, les esters des acides acryliques et méthacryliques et en particulier le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, les imidazoles, vinyldiisocyanate, vinyldiolactame, l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène et ses substitués, l'alpha-méthylstyrylène, la méthylvinylcétone, les chlorures de vinyle, les monomères hydroxylés, plus spécialement les acrylates et les méthacrylates d'éthylène glycol, de propylène ainsi que leurs dérivés phosphatés, sulfatés, sulfonés ou nitrés.
- 4/ Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les polymères et/ou copolymères ayant un poids moléculaire compris entre 1 000 et 8 000.
- 5/ Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les polymères et/ou copolymères ayant un poids moléculaire préférentiellement compris entre 3 000 et 6 000.
- 6/ Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est formé des polymères et/ou copolymères acides partiellement neutralisés par un agent de neutralisation.
- 7/ Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 6, caractérisé en ce que le taux de neutralisation est d'au plus 0,4 et préférentiellement d'au plus 0,2.
- 8/ Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent de neutralisation est souhaitablement choisi dans le groupe constitué par les cations alcalins

et/ou alcalino-terreux ou assimilés et préférentiellement par le sodium et le potassium, le calcium, le magnésium.

9/ Agent de pré-traitement de matériaux minéraux grossiers selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à raison de 0,05 à 1,04% en poids de matières actives par rapport au poids sec des matériaux minéraux à conditionner.

10/ Méthode d'application de l'agent de pré-traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'elle comporte les étapes suivantes :

a) on réalise sous agitation une imprégnation quasiment à sec des matériaux minéraux grossiers au moyen de l'agent de pré-traitement,

b) on introduit éventuellement dans le milieu imprégné (a) une petite quantité d'eau représentant au plus 254% en poids par rapport à la masse à l'état sec des matériaux minéraux grossiers,

c) on malaxe le milieu d'imprégnation jusqu'à l'obtention d'un état de pâte visqueuse et/ou d'un état de particules granulaires,

d) on traite le milieu provenant de l'étape (c) par une solution aqueuse d'un hydroxyde jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 9,

e) on recueille une suspension aqueuse fluide.

11/ Méthode d'application de l'agent de pré-traitement selon la revendication 10, caractérisée en ce que la suspension aqueuse fluide résultant de l'étape (e) a une concentration en matière sèche d'au moins 754% en poids et préférentiellement comprise entre 754% et 854% en poids.

12/ Méthode d'application de l'agent de pré-traitement selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que la suspension aqueuse fluide résultant de l'étape (e) est soumise à un broyage ou attrition en présence d'un agent de broyage de type connu.

13/ Application de la suspension aqueuse fluide résultant de l'étape (e) selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 au domaine du couchage du papier.

14/ Application aux matériaux minéraux grossiers selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 appartenant au groupe constitué par les carbonates, hydroxyde, sulfate et silicate de calcium, le dioxyde de titane, le talc, les kaolins, les barbotines de céramiques, les minéraux argileux dont un élément métallique est à valoriser par hydro-métallurgie.

443
///

0278880

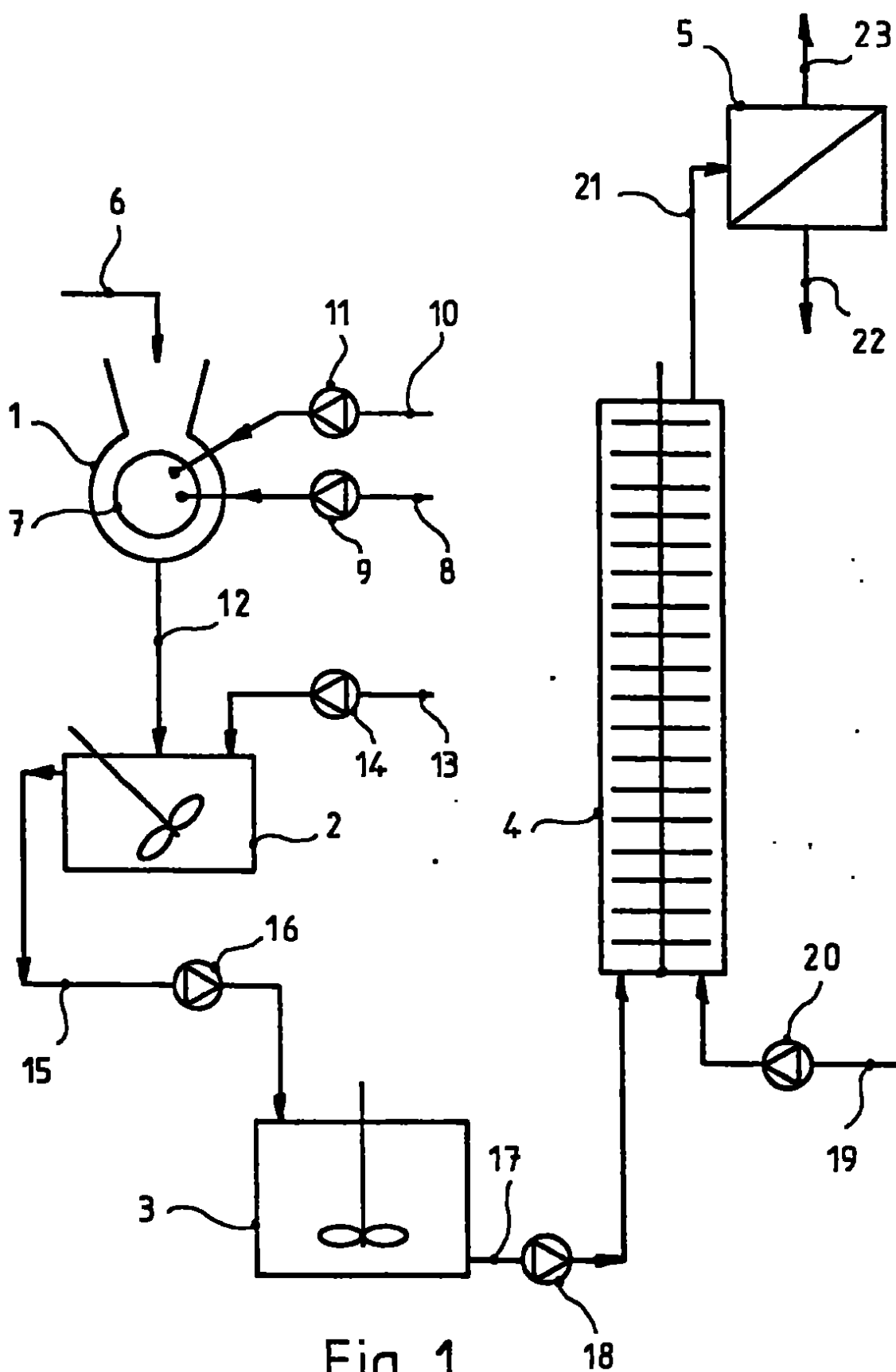


Fig. 1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 42 0037

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 216 516 (ECC INTERNATIONAL LTD) * Page 3, lignes 10-20 * ---	1-3	C 09 C 3/10 D 21 H 1/22 B 01 F 17/00
A	EP-A-0 100 947 (COATEX) * Page 9, lignes 8-23; page 10, lignes 10-26; page 12, lignes 9-26 * ---	1-3,6-8	
D,A	GB-A-1 204 511 (ENGLISH CLAY LOVERING POCHING & CO. LTD) -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 09 C D 21 H B 01 F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-04-1988	Examineur MINI A.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire			

EP 88 42 0037



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 542 643 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **92420401.9**

(51) Int. Cl.⁶ : **C09C 3/04, C09C 1/02**

(22) Date de dépôt : **06.11.92**

(30) Priorité : **12.11.91 FR 9114137**
12.11.91 FR 9114140

(43) Date de publication de la demande :
19.05.93 Bulletin 93/20

(54) Etats contractants désignés :
DE ES GB IT PT SE

(71) Demandeur : **COATEX S.A.**
35, rue Ampère
F-69730 Genay (FR)

(72) Inventeur : **Egraz, Jean-Bernard**
Impease Moulin Carron
F-69130 Ecully (FR)
Inventeur : **Mongoin, Jacques**
76bis, avenue Lanessan
F-69410 Champagne-au-Mont d'Or (FR)
Inventeur : **Ravet, Georges**
Route Louis Pradel
F-69290 Saint-Genis-lès-Ollieres (FR)

(54) Agent de broyage et/ou de dispersion à base de polymères et/ou copolymères neutralisés en partie par du magnésium pour suspensions aqueuses de matériaux minéraux en vue d'applications pigmentaires.

(57) Agent de broyage à base de polymères et/ou copolymères neutralisés en partie par du magnésium pour suspensions aqueuses de matériaux minéraux en vue d'applications pigmentaires.

Agent de broyage constitué par les polymères et/ou copolymères de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 et obtenu par traitement, à l'aide d'un ou plusieurs solvants polaires, d'un polymère et/ou copolymère qui résulte de la polymérisation et/ou de la copolymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques comportant des groupes acides dont les sites acides actifs sont partiellement ou complètement neutralisés avec un taux de neutralisation des sites acides actifs par un agent de neutralisation disposant de l'ion magnésium allant de 40% à 60%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation contenant l'ion sodium allant jusqu'à 60%.

Procédé de broyage en suspension aqueuse utilisant ledit agent ainsi que les suspensions aqueuses obtenues par ledit procédé et leurs applications au domaine de la charge de masse, du couchage du papier, de la peinture et du plastique.

EP 0 542 643 A1

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

La présente invention concerne un agent amélioré de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers permettant d'obtenir une suspension aqueuse de particules minérales affi-
nées, destinée à des applications pigmentaires telle qu'une suspension aqueuse de carbonate de calcium dont la teneur en matière sèche est d'au moins 70% en poids, dont au moins 90% des particules constitutives après
5 broyage ont une dimension inférieure à deux microns, tandis qu'au moins 60% d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron.

L'invention concerne également un procédé de broyage en milieu aqueux de matériaux minéraux grossiers, en présence dudit agent de broyage hydrosoluble. Ledit procédé conduit à des suspensions aqueuses de matériaux minéraux dont la viscosité reste stable dans le temps même si les suspensions ne sont pas main-
10 tenues sous agitation, assurant ainsi une grande facilité de manipulation et d'application. Ledit procédé s'applique particulièrement bien au broyage d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium dont la teneur en matière sèche est d'au moins 70% en poids, dont au moins 90% des particules constitutives après broyage ont une dimension inférieure à deux microns, tandis que 60% au moins d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron. De plus, cette invention concerne les suspensions aqueuses de particules minérales ob-
15 tenues par ledit procédé ainsi que leurs applications.

Depuis longtemps déjà, il est connu d'utiliser des substances minérales telles que les carbonates de calcium ainsi que le dioxyde de titane pour la préparation de produits industriels destinés aux domaines des peintures, de l'enduction du papier, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, ou autres.

Mais, comme ces substances minérales ne possèdent pas une structure naturelle lamellaire ou feuilletée facilitant leur délitage, comme c'est le cas de certaines substances telles que les silicates d'aluminium habituellement connus sous le nom de kaolin, l'homme de l'art, pour pouvoir les utiliser dans le domaine pigmentaire, doit les transformer par broyage en une suspension aqueuse de grande finesse dont les grains consti-
20 tutifs ont une dimension la plus faible possible, c'est-à-dire inférieure à quelques microns.

Par le nombre des publications faites dans ce domaine, la littérature spécialisée révèle l'importance et la complexité du broyage en milieu aqueux de substances minérales pour obtenir une qualité partiellement affi-
25 née autorisant une application pigmentaire. C'est ainsi que, dans le cas particulier de l'enduction des papiers, il est bien connu que la masse d'enduction formée de pigments minéraux tels que les kaolins, le carbonate de calcium ainsi que le dioxyde de titane mis en suspension dans l'eau contient également des agents liants et dispersants, ainsi que d'autres adjuvants tels que des épaississants et des agents de coloration. Or, il est sou-
30 haitable qu'une telle suspension dispose d'une viscosité faible et stable pendant la durée de stockage pour en faciliter la manipulation et l'application, de même qu'une teneur en matière minérale la plus élevée possible afin de diminuer la quantité d'eau manipulée. Une telle suspension, idéale, réunissant toutes ces qualités fon-
damentales, résoudrait pour l'homme de l'art les problèmes bien connus de broyage, de stockage, de transport du lieu de production vers le lieu d'application, enfin de transfert par pompe lors de son utilisation.

Ainsi, jusqu'à présent, l'homme de l'art connaît l'utilisation d'agents de broyage et/ou de dispersion aqueuse de particules minérales constitués par des polymères et/ou copolymères acryliques totalement ou partiellement neutralisés par divers agents de neutralisation (brevets FR2539137, FR2531444, FR2603042).

L'homme de l'art connaît aussi l'utilisation d'un agent de broyage et/ou de dispersion constitué par la frac-
35 tion des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins totalement neutralisés par un seul cation, et dont la viscosité spécifique est comprise entre 0,3 et 0,8 (brevet FR2488814), ou partiellement neutralisés par un seul cation tel que le sodium, le potassium, le lithium ou l'ammonium (EP0127388; EP0185458).

Ces divers types d'agents de broyage et/ou de dispersion de l'art antérieur ainsi que d'autres procédés de traitement ou de broyage connus de l'homme de l'art (EP0278880 ; FR 2642415) permettent d'obtenir des suspensions aqueuses de particules minérales affinées, considérées jusqu'à maintenant comme stables dans
45 le temps mais pour lesquelles l'utilisateur éprouve certaines difficultés de manipulation car il est amené à stocker ces suspensions plusieurs jours ou semaines sans agitation et se retrouve ainsi confronté à l'augmentation de la viscosité de la suspension non agitée.

En effet, dans l'art antérieur, la mesure de la viscosité de la suspension aqueuse de particules minérales était habituellement effectuée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT à une température de 20°C et
50 une vitesse de rotation du mobile n°3 de 100 tours par minute :

(a) à la sortie du broyeur,

(b) après huit jours de repos dans le flacon et après une agitation préalable de la suspension laissée au repos.

Ces deux paramètres de mesure n'ont pas permis de mettre en évidence "l'augmentation de la viscosité"
55 de la suspension aqueuse minérale néfaste pour l'utilisateur ayant à manipuler des suspensions concentrées stockées depuis plusieurs jours sans agitation, et caractérisée par une viscosité Brookfield avant agitation supérieure à 2000 mPa.s pour une mesure effectuée à 10 tours par minute.

Confrontée à ces inconvénients, la Demanderesse a alors constaté que les suspensions aqueuses miné-

rales obtenues selon l'art antérieur avaient des viscosités Brookfield élevées si la mesure s'effectuait sans agitation préalable de la suspension, ce qui est généralement le cas auquel l'utilisateur de ces suspensions doit faire face.

5 Forte de cette constatation, la Demanderesse a alors mis au point un agent de broyage et/ou de dispersion ainsi qu'un procédé de broyage en présence dudit agent permettant, de manière surprenante, de réaliser des suspensions minérales aqueuses répondant aux critères de qualité précités.

De manière surprenante, les buts de l'invention sont obtenus lorsque le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs du polymère par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium est compris entre 40 et 60%, bornes incluses, tandis que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs du polymère par un agent de neutralisation contenant l'ion sodium est inférieur ou égal à 60%.

10 Ainsi, un des buts de l'invention est de fournir un agent amélioré de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers de viscosité restant sensiblement identique dans le temps.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de broyage en suspension aqueuse de particules minérales.

15 Ces suspensions, destinées à des applications pigmentaires dont au moins 90% des particules ont une dimension inférieure à deux microns et dont au moins 80% d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron, selon l'invention, ont une viscosité faible et stable dans le temps, même sans agitation, à savoir une viscosité après huit jours au repos du même ordre que celle obtenue à la sortie du broyeur en fin de broyage.

Enfin, un autre but de l'invention concerne l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales affinées au domaine de la charge de masse et du couchage du papier ainsi qu'au domaine des peintures, et des matières polymères après, éventuellement, élimination de la phase aqueuse.

20 Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation dans le procédé de broyage selon l'invention de l'agent selon l'invention, qui résulte de la polymérisation et/ou de la copolymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques, suivie d'un fractionnement par un ou plusieurs solvants polaires selon des procédés connus de l'homme de l'art.

Cet agent selon l'invention se caractérise en ce qu'il est formé par la fraction desdits polymères et/ou copolymères acides dont les sites acides actifs sont partiellement ou complètement neutralisés avec un taux de neutralisation des sites acides actifs par un agent de neutralisation disposant de l'ion magnésium allant de 40 à 60% bornes incluses et un taux de neutralisation des sites acides actifs par un agent de neutralisation disposant de l'ion sodium pouvant aller jusqu'à 60%. Ces polymères et/ou copolymères acryliques sont obtenus selon des procédés connus de la polymérisation radicalaire, en présence de régulateurs de polymérisation tels que par exemple des composés organiques à base d'hydroxylamine et en présence d'initiateurs de polymérisation tels que les peroxydes et les persels, par exemple l'eau oxygénée, le persulfate, l'hypophosphite de sodium, l'acide hypophosphoreux, de l'un au moins des monomères et/ou comonomères suivants : acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique, ou encore isocrotonique, acétonique, mésoconique, sinapique, undécylénique, angélique, canelique, hydroxyacrylique, sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acroléine, l'acrylamide, l'acrylonitrile, les esters des acides acrylique et méthacrylique, et en particulier le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, vinyldipyrrolidone, vinyldipropylamine, l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, la méthylvinylcétone, dans un milieu de polymérisation qui peut être l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, ou leurs mélanges, ou encore le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène, le mercaptoéthanol, le tertiododécylmercaptan, l'acide thioglycolique et ses esters, le n-dodécylmercaptan, les acides acétique, tartrique, lactique, citrique, gluconique, glucoheptonique, l'acide 2-mercaptopropionique, le thiodiéthanol, les solvants halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, les éthers de monopropylène glycol, diéthylèneglycol ou leur mélange.

La solution du polymérisat acide ainsi obtenu est éventuellement neutralisée partiellement ou totalement à raison de 40 à 60% avec un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, et d'une quantité inférieure ou égale à 60% avec un agent de neutralisation contenant l'ion sodium.

30 La solution du polymérisat acide ou ainsi neutralisé est ensuite traitée selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane, produisant ainsi une séparation en deux phases :

- la phase la moins dense, comportant la majeure fraction du solvant polaire et la fraction de polymère et/ou copolymère acrylique de bas poids moléculaire,
- la phase aqueuse la plus dense comportant la fraction de polymère et/ou copolymère acrylique de plus haut poids moléculaire.

On recueille la fraction désirable constituée des polymères et/ou copolymères acryliques selon l'invention.

dont la viscosité spécifique se situe entre 0,3 et 0,8.

Cette viscosité spécifique des polymères et/ou copolymères acryliques symbolisée par la lettre " η " est déterminée de la manière suivante.

On prend un échantillon de la solution de la fraction des polymères et/ou copolymères recueillie de façon à obtenir une solution correspondant à 2,5 g de polymère sec et à 50 ml d'une solution de chlorure de sodium à 60 g/l. Puis on mesure avec un viscosimètre capillaire de constante de Baume égale à 0,000105 placé dans un bain thermostaté à 25°C le temps d'écoulement d'un volume donné de la solution précitée contenant le polymère et/ou copolymère acrylique, ainsi que le temps d'écoulement du même volume de solution aqueuse de chlorure de sodium dépourvue dudit polymère et/ou copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité " η " grâce à la relation suivante :

$$\eta = \frac{(\text{temps d'écoulement de la solution de polymère}) - (\text{temps d'écoulement de la solution NaCl})}{\text{temps d'écoulement de la solution NaCl}}$$

Le tube capillaire est généralement choisi de telle manière que le temps d'écoulement de la solution de NaCl, dépourvue de polymère et/ou copolymère, soit d'environ 90 à 100 secondes, donnant ainsi des mesures de viscosité spécifique d'une très bonne précision.

La température à laquelle s'effectue le traitement de sélection de la fraction de polymère et/ou copolymère acrylique acide ou alcalin n'est pas critique par elle-même, puisqu'elle influence le seul coefficient de partage. Elle est comprise entre 10 et 80°C, et de préférence entre 20°C et 60°C.

Par contre, le rapport des quantités d'eau de dilution et de solvants polaires est prépondérant, puisqu'il influence directement la séparation. De même, lorsque la séparation est effectuée de manière continue au moyen d'un extracteur centrifuge, c'est-à-dire par un procédé dynamique, les rapports des fractions extraites sont dépendants des conditions de centrifugation.

Il est également possible et souhaitable dans certains cas d'affiner encore la sélection de la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques en traitant à nouveau la phase aqueuse la plus dense précédemment recueillie, au moyen d'une nouvelle quantité de solvant polaire, qui peut être différent de celui ou ceux initialement utilisés, ou qui peut encore être un mélange de solvants polaires.

La phase liquide obtenue après traitement peut être soumise à distillation pour éliminer le ou les solvants utilisés pour le traitement.

La phase aqueuse contenant la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8, correspondant à une masse moléculaire moyenne en poids (M_w comprise entre 1 000 et 10 000, peut être utilisée sous cette forme comme agent de broyage des substances minérales à porphyriser, mais elle peut également être traitée par tous moyens connus pour en éliminer la phase aqueuse et isoler le polymère et/ou copolymère acrylique sous la forme d'une fine poudre qui peut être utilisée sous cette autre forme comme agent de broyage.

En pratique, l'opération de broyage de la substance minérale à affiner consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent de broyage. On forme une suspension aqueuse de la substance minérale à broyer, dont les grains ont une dimension initiale au plus égale à 50 microns, en une quantité telle que la concentration en matière sèche de ladite suspension est d'au moins 70% en poids.

A la suspension de la substance minérale à broyer, on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20 millimètre et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donné par le brevet FR2203881 qui décrit des éléments broyants formes de 30 à 70% en poids d'oxyde de zirconium, 0,1 à 5% d'oxyde d'aluminium et de 5 à 20% d'oxyde de silicium. Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

Le mélange de la suspension et du corps broyant est alors soumis à l'action mécanique de brassage, telle que celle qui se produit dans un broyeur classique à microéléments.

L'agent de broyage et/ou de dispersion selon l'invention est également introduit au sein du mélange formé par la suspension aqueuse de substances minérales et par le corps broyant à raison de 0,2 à 2% en poids de la fraction séchée desdits polymères par rapport à la masse sèche de la substance minérale à affiner.

Le temps nécessaire pour aboutir à une excellente finesse de la substance minérale après broyage varie selon la nature et la quantité des substances minérales à porphyriser, et selon le mode d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

Les substances minérales à affiner peuvent être d'origines très diverses telles que le carbonate de calcium et les dolomies, le sulfate de calcium, le kaolin, le dioxyde de titane, c'est-à-dire toutes les substances miné-

rales qui doivent être broyées pour être utilisables dans des applications aussi diversifiées que l'enduction des papiers, la pigmentation des peintures et enduits, la charge des caoutchoucs ou résines synthétiques, la matification des textiles synthétiques, ou autres.

5 Ainsi, l'application de l'agent de broyage et/ou de dispersion selon l'invention autorise la transformation par broyage en suspension aqueuse de haute concentration en matière sèche de substances minérales grossières en des particules très fines, dont 90% au moins d'entre elles ont une dimension toujours inférieure à deux microns, et dont 80% au moins d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron, et d'obtenir une suspension de substances minérales très fines dont la viscosité est faible et stable dans le temps.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants.

10

Exemple 1

Cet exemple concerne la préparation d'une suspension de carbonate de calcium grossier soumise à un broyage pour l'affiner en une suspension microparticulaire. Dans ce but, une suspension de carbonate de calcium grossier a été préparée à partir d'un carbonate de calcium naturel de diamètre moyen 50 micromètres, en mettant en oeuvre :

- 15 - pour l'essai n°1 illustrant l'art antérieur, la fraction la plus dense d'un polyacrylate de sodium résultant d'un fractionnement à l'isopropanol d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique 0,525 obtenu par polymérisation radicalaire et neutralisation totale (100% des sites acides actifs) par de l'hydroxyde de sodium,
- 20 - pour l'essai n°2 illustrant également l'art antérieur, la fraction la plus dense d'un polyacrylate mixte de sodium et de calcium résultant d'un fractionnement à l'isopropanol d'un polyacrylate mixte de sodium et de calcium de viscosité spécifique 0,525 obtenu par polymérisation radicalaire et neutralisation totale par de la soude et de la chaux dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à raison de 70% de sodium-30% de calcium,
- 25 - pour l'essai n°3 illustrant toujours l'art antérieur, la fraction la plus dense d'un polyacrylate de sodium résultant d'un fractionnement à l'isopropanol d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique 0,525 obtenu par polymérisation radicalaire et neutralisation partielle (88% des sites acides actifs) par de l'hydroxyde de sodium,
- 30 - pour l'essai n°4 illustrant l'invention, la fraction la plus dense d'un polyacrylate mixte de sodium et de magnésium résultant d'un fractionnement à l'isopropanol d'un polyacrylate mixte de sodium et de magnésium de viscosité spécifique 0,525 obtenu par neutralisation totale (100% des sites acides actifs) par de la soude et de la magnésie dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à raison de 50% par le sodium - 50% par le magnésium.

35 Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France) ayant une granulométrie inférieure à 10 microns.

La suspension aqueuse a une concentration en matière sèche de 76% en poids par rapport à la masse totale.

40 L'agent de broyage est introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer.

La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill à cylindre fixe et impulseur tournant dont le corps broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,8 millimètre à 1,0 millimètre.

45 Le volume total occupé par le corps broyant est de 1150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2900 g.

La chambre de broyage a un volume de 1400 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

50 La sortie du broyeur Dyno-Mill est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ.

55 A la fin du broyage (To), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire dont 80% des particules ont une dimension inférieure à un micron, et on en mesure la viscosité à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité de la suspension est mesurée par introduction dans le flacon non agité du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute (viscosité AVAG = avant agitation).

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Essai No.	AGENT DE BROYAGE UTILISE			Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
	NEUTRALISATION		Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/mn	8 jours AVAG 10 T/mn
	Taux de groupes acides neutralisés	Cation neutralisant			
1	100	Na	0,86	1400	8290
2	70/30	Na/Ca	1,05	1250	2390
3	66	Na	1,25	1500	6750
4	50/50	Na/Mg	0,98	1040	1040

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

La lecture du tableau 1 permet de constater que seule la suspension de carbonate de calcium broyé par l'agent selon l'invention (essai n°4) a une viscosité Brookfield mesurée à 10 tours par minute après 8 jours de

443
115

repos et sans agitation préalable nettement inférieure à 2 000 mPa.s alors que tous les essais des exemples effectués au moyen d'un agent de l'art antérieur donnent des viscosités supérieures à 2 000 mPa.s.

8 Ainsi, la lecture du tableau 1 permet de constater l'augmentation de viscosité dans les suspensions de carbonate de calcium broyé au moyen des agents de l'art antérieur alors que l'agent de broyage et/ou de dispersion, selon l'invention, permet d'obtenir la stabilité de la viscosité des suspensions de carbonate de calcium avant même toute agitation.

Exemple 2

10 Un deuxième groupe d'essais (essais n°5 à n°12) concerne la préparation et le broyage de la suspension aqueuse du même carbonate de calcium à la même concentration de matière sèche en présence de la fraction la plus dense obtenue par fractionnement à l'isopropanol du même acide polyacrylique de viscosité spécifique 0,525 neutralisé par des taux variables de magnésium.

15 Ces essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux que ceux de l'exemple 1.
Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2.

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU 2

Essai No.	AGENT DE BROYAGE UTILISE			Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
	NEUTRALISATION		Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/min	8 jours AVAG 10 T/min
	Taux de groupes acides neutralisés	Cation neutralisant			
5	70/30	Na/Mg	1,05	1330	3590
6	60/40	Na/Mg	1,03	1200	1900
7	55/45	Na/Mg	0,9	1210	1510
8	50/50	Na/Mg	0,98	1040	1040
9	45/55	Na/Mg	1,02	1250	1190
10	40/60	Na/Mg	1,09	1390	1635
11	30/70	Na/Mg	1,16	1160	1730
12	50/45	Na/Mg	1,08	1420	1900
Invention					
Invention					

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

La lecture du tableau 2 permet de constater les résultats rhéologiques exceptionnels de l'invention, ainsi que de constater que l'utilisation de l'agent selon l'invention permet de franchir un seuil de rentabilité lors d'essais pratiques.

En effet, deux critères sont pris en compte par l'utilisateur, l'aspect économique et l'aspect rhéologique. Un surdosage de l'agent de broyage entraîne un surcoût dans la production de suspensions affinées de carbonate de calcium.

Ainsi, la consommation d'agent de broyage et/ou de dispersion dans l'opération de broyage selon l'invention ne doit pas dépasser environ 1,1% d'agent dispersant sec par rapport au poids sec de carbonate de calcium pour l'obtention d'une suspension dont 80% des particules sont inférieures à 1 micron et de concentration en matière sèche de 76%. Les essais n° 6 et n° 10 délimitent alors les bornes de l'invention.

Quant à l'aspect rhéologique, l'utilisateur ayant à manipuler des suspensions concentrées stockées depuis plusieurs jours sans agitation souhaite avoir des suspensions dont la viscosité est quasiment identique à celle des suspensions sortant du broyeur et toujours inférieure à 2000 mPa.s. C'est ce résultat exceptionnel qui est obtenu pour la première fois par l'utilisation de l'agent selon l'invention (essais n°6 à 10 et 12, et notamment les essais 7 à 9).

Exemple 3

Cet exemple (essais n°13 - 14) concerne la préparation et le broyage de la suspension aqueuse du même carbonate de calcium à la même concentration de matière sèche en présence de la fraction la plus dense obtenue par fractionnement à l'isopropanol du même acide polyacrylique de viscosité spécifique 0,525 neutralisé par différents agents de neutralisation contenant des ions de fonction polyvalente autres que le magnésium et tel que le calcium.

Ainsi, le broyage de l'essai n°13 est effectué en utilisant la même fraction d'acide polyacrylique précitée et neutralisée par de la soude et de la chaux dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à raison de 70% par le sodium - 30% par le calcium, tandis que l'essai n°14 concerne cette même fraction d'acide polyacrylique neutralisée par de la soude et de la chaux dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à raison de 55% par le sodium - 45% par le calcium.

Ces essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux que ceux de l'exemple 1.

Tous les résultats sont consignés dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Essai No.	AGENT DE BROYAGE UTILISE			Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
	NEUTRALISATION		Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/mn	8 jours AVAG 10 T/mn
	Taux de groupes acides neutres	Cation neutralisant			
13	70/30	Na/Ca	1,05	1250	2390
14	55/45	Na/Ca	1,3	1500	3300
7 Invention	55/45	Na/Mg	0,9	1210	1510

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

La lecture du tableau 3 permet de constater que l'utilisation d'un autre cation polyvalent neutralisant tel que le calcium, même à différents taux, n'aboutit pas à une suspension de carbonate de calcium affinée de viscosité Brookfield mesurée à 10 tours par minute après 8 jours de repos et sans agitation préalable inférieure à 2 000 mPa.s (essais n°13 et 14).

Exemple 4

Cet exemple (essais n° 15-17) concerne la préparation et le broyage de la suspension aqueuse du même

419
117

carbonate de calcium à la même concentration de matière sèche en présence de la fraction la plus dense obtenue par fractionnement à l'isopropanol du même acide polyacrylique de viscosité spécifique 0,525 neutralisé à 50% par l'ion magnésium et à 50% par différents agents de neutralisation monovalents.

Ces différents agents de neutralisation monovalents sont l'ammonium pour l'essai n°15, le lithium pour l'essai n°16, le potassium pour l'essai n°17.

Ces essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux que ceux de l'exemple 1.

Tous les résultats sont consignés dans le tableau 4.

TABLEAU 4

Essai No.	AGENT DE BROYAGE UTILISE			Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
	NEUTRALISATION		Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/mn	8 jours AVAG 10 T/mn
	Taux de groupes acides neutralisés	Cation neutralisant			
15	50/50	NH ₄ /Mg	Impossibilisé d'obtenir une granulométrie équivalente à 80% < 1µm		
16	50/50	Li/Mg	0,89	1620	3800
17	50/50	K/Mg	1,11	1800	2700

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

La lecture du tableau 4 permet de constater qu'on ne peut pas remplacer avantageusement l'ion sodium par un autre ion monovalent.

Revendications

- 1) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers destinés à des applications pigmentaires, constitué par les polymères et/ou copolymères acryliques et/ou vinyliques comportant des groupes acides partiellement ou totalement neutralisés résultant du traitement par un ou plusieurs solvants polaires, selon des procédés statiques ou dynamiques, de polymères et/ou copolymères acryliques et/ou vinyliques et de la sélection de la fraction de poids moléculaire désirable, caractérisé en ce que les sites acides actifs dudit agent sont totalement ou partiellement neutralisés par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium varie entre 40 et 60%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation disposant de l'ion sodium pouvant neutraliser jusqu'à 60% des sites acides actifs dudit agent.
- 2) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que les sites acides actifs du dit agent sont partiellement neutralisés par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium varie entre 40 et 60%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation disposant de l'ion sodium pouvant neutraliser jusqu'à 60% des sites acides actifs dudit agent.
- 3) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que les sites acides actifs du dit agent sont totalement neutralisés par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium varie entre 40 et 60%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation disposant de l'ion sodium neutralisant les 60% à 40% des sites acides actifs restants.
- 4) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que les sites acides actifs du dit agent sont totalement neutralisés par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium varie entre 45% et 55%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation disposant de l'ion sodium neutralisant les 55% à 45% des sites acides actifs restants.
- 5) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit agent a une viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8.
- 6) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est une solution.
- 7) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est une poudre.
- 8) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers destinés à des applications pigmentaires consistant à préparer une suspension aqueuse de ces matériaux, à introduire un agent de broyage constitué des polymères et/ou copolymères acryliques et/ou vinyliques comportant des groupes acides partiellement ou totalement neutralisés résultant du traitement par un ou plusieurs solvants polaires selon des procédés statiques ou dynamiques de polymères acryliques et/ou vinyliques et de la sélection de la fraction de poids moléculaire désirable, à ajouter à la suspension un corps broyant et à soumettre le mélange ainsi réalisé à une action de broyage, caractérisé en ce que ledit agent de broyage est tel que décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 9) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent de broyage est introduit au sein de la suspension à raison de 0,2% à 2% en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec de la substance minérale à broyer.
- 10) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de matériaux minéraux à broyer comporte au moins 70% en poids de matières sèches.
- 11) Suspension aqueuse de matériaux minéraux affinés à l'aide du procédé de broyage selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que 90% au moins des particules de la substance broyée ont une dimension inférieure à deux microns et 60% au moins d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron.
- 12) Suspension aqueuse de matériaux minéraux affinés selon la revendication 11, caractérisée en ce que la viscosité Brookfield de ledite suspension mesurée sans agitation après au moins 8 jours de stockage ne dépasse pas 2000 mPa.s à 10 tours par minute.
- 13) Application de la suspension aqueuse de matériaux minéraux affinés selon les revendications 11 et 12 au domaine de la charge de masse, au couchage du papier, de la peinture et du plastique.

720
118

EP 0 542 643 A1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 92 42 0401

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revenant ou concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. CLS)
A D	EP-A-0 100 947 (COATEX) & FR-A-2 539 137 ----		C09C3/04 C09C1/02
A,D	EP-A-0 185 458 (ALLIED COLLOIDS) ----		
A,D	EP-A-0 127 388 (ALLIED COLLOIDS) ----		
A D	EP-A-0 261 039 (COATEX) & FR-A-2 603 042 ----		
A	EP-A-0 380 430 (COATEX) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CLS)
			C09C C08F D21H
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 DECEMBRE 1992	Examinateur VAN BELLINGEN I.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : schéma-plan technique O : divulgation non-écrite F : document littéraire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons à : membre de la même famille, document correspondant			

EP 0 542 643 A1 (P. 1)

121
119



⑪ Numéro de publication : **0 542 644 A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **92420402.7**

⑤① Int. Cl.⁸ : **C09C 3/04, C09C 1/02**

㉔ Date de dépôt : **06.11.92**

③① Priorité : **12.11.91 FR 9114138**
12.11.91 FR 9114139

④③ Date de publication de la demande :
19.05.93 Bulletin 93/20

⑥④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES GB GR IE IT LI NL PT SE

⑦① Demandeur : **COATEX S.A.**
35, rue Ampère
F-69730 Genay (FR)

⑦② Inventeur : **Egraz, Jean-Bernard**
Impasse Moulin Carron
F-69130 Ecully (FR)
Inventeur : **Mongoin, Jacques**
76bis, avenue Lanessen
F-69410 Champagne-au-Mont d'Or (FR)
Inventeur : **Ravet, Georges**
Route Louis Pradel
F-69280 Saint-Genis-les-Ollieres (FR)

⑤④ Agent de broyage et/ou de dispersion à base de polymères et/ou copolymères neutralisés en partie par du magnésium pour suspensions aqueuses de matériaux minéraux en vue d'applications pigmentaires.

⑤⑦ Agent de broyage à base de polymères et/ou copolymères neutralisés en partie par du magnésium pour suspensions aqueuses de matériaux minéraux en vue d'applications pigmentaires.

Agent de broyage constitué par les polymères et/ou copolymères qui résultent de la polymérisation et/ou de la copolymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques comportant des groupes acides, et dont les sites acides actifs sont totalement ou partiellement neutralisés avec un taux de neutralisation des sites acides actifs par un agent de neutralisation disposant de l'ion magnésium allant de 40% à 60%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation disposant d'un ion monovalent pouvant neutraliser jusqu'à 60% des sites acides actifs du polymère et/ou copolymère.

Procédé de broyage en suspension aqueuse, utilisant ledit agent ainsi que les suspensions aqueuses obtenues par ledit procédé et leurs applications au domaine de la charge de masse, du couchage du papier, de la peinture et du plastique.

EP 0 542 644 A1

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

La présente invention concerne un agent amélioré de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers, permettant d'obtenir une suspension aqueuse de particules minérales affi-
nées, destinée à des applications pigmentaires telle qu'une suspension aqueuse de carbonate de calcium dont
la teneur en matière sèche est d'au moins 70% en poids, dont au moins 90% des particules constitutives après
broyage ont une dimension inférieure à deux microns, tandis qu'au moins 80% d'entre elles ont une dimension
inférieure à un micron.

L'invention concerne également un procédé de broyage en milieu aqueux de matériaux minéraux gros-
siers, en présence dudit agent de broyage hydrosoluble. Ledit procédé conduit à des suspensions aqueuses
de matériaux minéraux dont la viscosité reste stable dans le temps, même si les suspensions ne sont pas main-
tenues sous agitation, assurant ainsi une grande facilité de manipulation et d'application. Ledit procédé s'ap-
plique particulièrement bien au broyage d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium, dont la teneur
en matière sèche est d'au moins 70% en poids, dont au moins 90% des particules constitutives après broyage
ont une dimension inférieure à deux microns, tandis qu'au moins 80% d'entre elles ont une dimension inférieure
à un micron. De plus, cette invention concerne les suspensions aqueuses de particules minérales obtenues
par ledit procédé ainsi que leurs applications.

Depuis longtemps déjà, il est connu d'utiliser des substances minérales telles que les carbonates de cal-
cium ainsi que le dioxyde de titane pour la préparation de produits industriels destinés, notamment, aux do-
maines des peintures, de l'enduction du papier, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, ou au-
tres.

Mais, comme ces substances minérales ne possèdent pas une structure naturelle lamellaire ou feuilletée
facilitant leur délitage, comme c'est le cas de certaines substances telles que les silicates d'aluminium habi-
tuellement connus sous le nom de kaolin, l'homme de l'art, pour pouvoir les utiliser dans le domaine pigmen-
taire, doit les transformer par broyage en une suspension aqueuse de grande finesse, dont les grains consti-
tutifs ont une dimension la plus faible possible, c'est-à-dire inférieure à quelques microns.

Par le nombre des publications faites dans ce domaine, la littérature spécialisée révèle l'importance et la
complexité du broyage en milieu aqueux de substances minérales pour obtenir une qualité partiellement affi-
née, autorisant une application pigmentaire. C'est ainsi que, dans le cas particulier de l'enduction des papiers,
il est bien connu que la masse d'enduction formée de pigments minéraux tels que les kaolins, le carbonate de
calcium ainsi que le dioxyde de titane mis en suspension dans l'eau contient également des agents liants et
dispersants, ainsi que d'autres adjuvants tels que des épaississants et des agents de coloration. Or, il est sou-
haitable qu'une telle suspension dispose d'une viscosité faible et stable pendant la durée de stockage pour en
faciliter la manipulation et l'application, de même qu'une teneur en matière minérale la plus élevée possible,
afin de diminuer la quantité d'eau manipulée. Une telle suspension idéale, réunissant toutes ces qualités fon-
damentales, résoudrait pour l'homme de l'art les problèmes bien connus de broyage, de stockage, de transport
du lieu de production vers le lieu d'application, enfin de transfert par pompe lors de son utilisation.

Ainsi, jusqu'à présent, l'homme de l'art connaît l'utilisation d'agents de broyage et/ou de dispersion aqueu-
se de particules minérales constitués par des polymères et/ou copolymères acryliques totalement ou partiel-
lement neutralisés par divers agents de neutralisation (brevets FR2539137, FR2531444, FR2603042).

L'homme de l'art connaît également l'utilisation d'un agent de broyage et/ou de dispersion constitué par
la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins totalement neutralisés par un seul cation, et
dont la viscosité spécifique est comprise entre 0,3 et 0,8 (brevet FR2488814), ou partiellement neutralisés par
un seul cation tel que le sodium, le potassium, le lithium ou l'ammonium (EP0127388; EP0185458).

Ces divers types d'agents de broyage et/ou de dispersion de l'art antérieur ainsi que d'autres procédés
de traitement ou de broyage connus de l'homme de l'art (EP 0278880 ; FR 2642415) permettent d'obtenir des
suspensions aqueuses de particules minérales affinées, considérées jusqu'à maintenant comme stables dans
le temps, mais pour lesquelles l'utilisateur éprouve certaines difficultés de manipulation car il est amené à
stocker ces suspensions plusieurs jours ou semaines sans agitation et se retrouve ainsi confronté au problème
d'effet de gel, c'est-à-dire à l'augmentation de la viscosité de la suspension non agitée.

En effet, dans l'art antérieur, la mesure de viscosité de la suspension aqueuse de particules minérales
était habituellement effectuée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT à une température de 20°C et à
une vitesse de rotation de 100 tours par minute :

(a) à la sortie du broyeur,

(b) après huit jours de repos dans le flacon et après une agitation préalable de la suspension laissée au
repos.

Ces deux paramètres de mesure n'ont pas permis de mettre en évidence "l'effet de gel" de la suspension
aqueuse minérale, néfaste pour l'utilisateur ayant à manipuler des suspensions concentrées stockées depuis
plusieurs jours sans agitation, et caractérisées par une viscosité Brookfield avant agitation supérieure à 5000
mPa.s pour une mesure effectuée à 10 tours par minute.

Confrontée à ces inconvénients, la Demanderesse a alors constaté que les suspensions aqueuses minérales obtenues selon l'art antérieur avaient des viscosités Brookfield élevées si la mesure s'effectuait sans agitation préalable de la suspension, ce qui est généralement le cas auquel l'utilisateur de ces suspensions doit faire face.

5 Forte de cette constatation, la Demanderesse a alors mis au point un agent de broyage et/ou de dispersion ainsi qu'un procédé de broyage en présence dudit agent permettant, de manière surprenante, de réaliser des suspensions minérales aqueuses répondant aux critères de qualité précités.

De manière surprenante, les buts de l'invention sont obtenus lorsque le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs du polymère par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium est compris entre 40 et 80%, bornes incluses, tandis que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs du polymère par un agent monovalent est inférieur ou égal à 60%.

10 Ainsi, un des buts de l'invention est de fournir un agent amélioré de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers sans effet de gel.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de broyage en suspension aqueuse de particules minérales.

15 Ces suspensions, destinées à des applications pigmentaires, dont au moins 90% des particules ont une dimension inférieure à deux microns et dont au moins 60% d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron, selon l'invention, ont une viscosité faible et stable dans le temps, même sans agitation.

Enfin, un autre but de l'invention concerne l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales affiniées au domaine de la charge de masse et du couchage du papier, ainsi qu'au domaine des peintures, et des matières polymères après éventuellement élimination de la phase aqueuse.

20 Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation dans le procédé de broyage selon l'invention de l'agent selon l'invention, qui résulte de la polymérisation et/ou de la copolymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques comportant des groupes acides (carboxyliques, sulfoniques, phosphoniques, phosphoriques ou autres), et dont les sites acides actifs sont totalement ou partiellement neutralisés avec un taux de neutralisation des sites acides actifs par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium allant de 40% à 80%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation disposant d'un ion monovalent, pouvant neutraliser jusqu'à 60% des sites acides actifs du polymère et/ou copolymère.

L'agent de broyage et/ou de dispersion selon l'invention est constitué, comme cela a été exprimé, par les polymères et/ou copolymères acryliques acides partiellement ou totalement neutralisés. Ces polymères et/ou copolymères acryliques sont obtenus selon des procédés connus de la polymérisation radicalaire, en présence de régulateurs de polymérisation tels que par exemple des composés organiques à base d'hydroxylamine et en présence d'initiateurs de polymérisation tels que les peroxydes et les persels, par exemple l'eau oxygénée, le persulfate, l'hypophosphite de sodium, l'acide hypophosphoreux, de l'un au moins des monomères et/ou comonomères suivants : acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique, ou encore isocrotonique, aconitique, mésoaconique, sinaplique, undécylénique, angélique, canellique, hydroxyacrylique, sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acroléine, l'acrylamide, l'acrylonitrile, les esters des acides acrylique et méthacrylique, et en particulier le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, vinylpyrrolidone, vinylcaprolactame, l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, la méthylvinylcétone, dans un milieu de polymérisation qui peut être l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, ou leurs mélanges, ou encore le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène, le mercaptoéthanol, le tertiododécylmercaptan, l'acide thioglycolique et ses esters, le n-dodécylmercaptan, les acides acétique, tartrique, lactique, citrique, gluconique, glucoheptonique, l'acide 2-mercaptopropionique, le thiodiéthanol, les solvants halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, les éthers de monopropylène-glycol, diéthylène-glycol ou leur mélange.

Le polymérisat acide obtenu est éventuellement distillé puis partiellement ou totalement neutralisé par au moins un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium varie entre 40% et 80%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation disposant d'un ion monovalent pouvant neutraliser jusqu'à 60% des sites acides actifs dudit agent.

L'agent de neutralisation monovalent est choisi dans le groupe constitué par les cations alcalins (en particulier le sodium, le lithium), l'ammonium, les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que, par exemple, les éthanolamines (mono, di, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine.

65 Les polymères et/ou copolymères selon l'invention ont généralement une viscosité spécifique au plus égale à 25, et de préférence au plus égale à 10.

Cette viscosité spécifique des polymères et/ou copolymères est symbolisée par la lettre " η " et est déter-

minée de la manière suivante.

On prend une solution du polymérisat de façon à obtenir une solution correspondant à 2,5 g de polymère sec et à 50 ml d'une solution de chlorure de sodium à 60 g/l.

Puis, on mesure avec un viscosimètre capillaire de constante de Baume égale à 0,000105 placé dans un bain thermostaté à 25°C le temps d'écoulement d'un volume donné de la solution précitée contenant le polymère et/ou copolymère alcalin, ainsi que le temps d'écoulement du même volume de solution aqueuse de chlorure de sodium dépourvue dudit polymère et/ou copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité " η " grâce à la relation suivante :

$$\eta = \frac{(\text{temps d'écoulement de la solution de polymère}) - (\text{temps d'écoulement de la solution NaCl})}{\text{temps d'écoulement de la solution NaCl}}$$

Le tube capillaire est généralement choisi de telle manière que le temps d'écoulement de la solution de NaCl, dépourvue de polymère et/ou copolymère, soit d'environ 90 à 100 secondes, donnant ainsi des mesures de viscosité spécifique d'une très bonne précision. Les polymères et/ou copolymères selon l'invention peuvent également être traités par tous moyens connus pour les isoler sous la forme d'une fine poudre, qui peut être

utilisée sous cette autre forme comme agent de broyage. En pratique, l'opération de broyage de la substance minérale à affiner consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent de broyage. On forme une suspension aqueuse de la substance minérale à broyer, dont les grains ont une dimension initiale au plus égale à 50 microns, en une quantité telle que la concentration en matière sèche de ladite suspension est d'au moins 70% en poids.

A la suspension de la substance minérale à broyer, on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprises entre 0,20 et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges, ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donné par le brevet FR2303661 qui décrit des éléments broyants formés de 30 à 70% en poids d'oxyde de zirconium, 0,1 à 5% d'oxyde d'aluminium et de 5 à 20% d'oxyde de silicium. Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

Le mélange de la suspension et du corps broyant est alors soumis à l'action mécanique de brassage, telle que celle qui se produit dans un broyeur classique à microéléments.

L'agent de broyage et/ou de dispersion selon l'invention est également introduit au sein du mélange formé par la suspension aqueuse de substances minérales et par le corps broyant à raison de 0,2 à 2% en poids de la fraction séchée desdits polymères par rapport à la masse sèche de la substance minérale à affiner.

Le temps nécessaire pour aboutir à une excellente finesse de la substance minérale après broyage varie selon la nature et la quantité des substances minérales à porphyriser, et selon le mode d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

Les substances minérales à affiner peuvent être d'origines très diverses telles que le carbonate de calcium et les dolomies, le sulfate de calcium, le kaolin, le dioxyde de titane, c'est-à-dire toutes les substances minérales qui doivent être broyées pour être utilisables dans des applications aussi diversifiées que l'enduction des papiers, la pigmentation des peintures et enduits, la charge des caoutchoucs ou résines synthétiques, la mouture des textiles synthétiques, ou autres.

Ainsi, l'application de l'agent de broyage et/ou de dispersion selon l'invention autorise la transformation par broyage en suspension aqueuse de haute concentration en matière sèche de substances minérales grossières en des particules très fines, dont 90% au moins d'entre elles ont une dimension toujours inférieure à deux microns, et dont 60% au moins d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron, et d'obtenir une suspension de substances minérales très fines dont la viscosité est faible et stable dans le temps et sans effet de gel.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants.

Exemple 1

Cet exemple concerne la préparation d'une suspension de carbonate de calcium grossier soumise à un broyage pour l'affiner en une suspension microparticulaire. Dans ce but, une suspension de carbonate de calcium grossier a été préparée à partir d'un carbonate de calcium naturel de diamètre moyen 50 micromètres, en mettant en oeuvre :

- pour l'essai n°1 illustrant l'art antérieur, un acide polyacrylique de viscosité spécifique 0,54 correspondant à un poids moléculaire d'environ 4 000, obtenu par polymérisation radicalaire et totalement neu-

tralisé par de l'hydroxyde de sodium,

- pour l'essai n°2 illustrant également l'art antérieur, le même acide polyacrylique (de viscosité spécifique 0,54) que celui de l'essai précédent, totalement neutralisé par de la soude et de la chaux dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à raison de 70% par le sodium - 30% par le calcium,
- pour l'essai n°3 illustrant toujours l'art antérieur, le même acide polyacrylique (de viscosité spécifique 0,54) que celui des essais précédents, partiellement neutralisé par l'hydroxyde de sodium au taux de 66% des sites acides actifs,
- pour l'essai n°4 illustrant l'invention, le même acide polyacrylique (de viscosité spécifique 0,54) que les précédents, totalement neutralisé par de la soude et de la magnésie, dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à raison de 50% par le sodium - 50% par le magnésium.

Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France), ayant une granulométrie inférieure à 10 microns.

La suspension aqueuse a une concentration en matière sèche de 76% en poids par rapport à la masse totale.

L'agent de broyage est introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer.

La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill à cylindre fixe et impulsor tournant, dont le corps broyeur est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,8 millimètre à 1,0 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyeur est de 1 150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2 900 g.

La chambre de broyage a un volume de 1 400 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie du broyeur Dyno-Mill est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyeur.

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ.

A la fin du broyage (To), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire dont 80% des particules ont une dimension inférieure à un micron, et on en mesure la viscosité à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité de la suspension est mesurée par introduction dans le flacon non agité du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute (viscosité AVAG = avant agitation).

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Essai No.	AGENT DE BROYAGE UTILISE					Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
	NEUTRALISATION		Viscosité spécifique	Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/mn	8 jours A/VAG 10 T/mn	
	Taux de groupes acides neutralisés	Cation neutralisant					
Art	1	100	Na	0,54	1,04	1400	17000
	2	70/30	Na/Ca	0,54	1,09	1150	5160
antérieur	3	66	Na	0,54	1,13	1480	5050
Invention	4	50/50	Na/Mg	0,54	1,13	1500	3400

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

124
122

La lecture du tableau 1 permet de constater que seule la suspension de carbonate de calcium broyée par l'agent selon l'invention (essai n°4) a une viscosité Brookfield mesurée à 10 tours par minute après 8 jours au repos, et sans agitation préalable, nettement inférieure à 5000 mPa.s, alors que tous les essais des exemples effectués selon un procédé de l'art antérieur donnent des viscosités supérieures à 5000 mPa.s.

8 Ainsi, le procédé de broyage selon l'invention permet d'obtenir la stabilité de la viscosité des suspensions de carbonate de calcium avant même toute agitation.

Exemple 2

10 Un deuxième groupe d'essais (essais n°5 à n°13) concerne la préparation et le broyage de la suspension aqueuse du même carbonate de calcium, à la même concentration de matière sèche, en présence du même acide polyacrylique de viscosité spécifique 0,54 neutralisé par des taux variables de magnésium.

 Ces essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux que ceux de l'exemple 1.

 Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Essai No.	AGENT DE BROYAGE UTILISE					Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
	NEUTRALISATION		Viscosité spécifique	Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/min	8 jours AVAG 10 T/min	
	Taux de groupes acides neutralisés	Cation neutralisant					
5	70/30	Na/Mg	0,54	1,05	1570	5750	
6	60/40	Na/Mg	0,54	1,03	1120	4076	
7	55/45	Na/Mg	0,54	1,02	1250	3600	
8	50/50	Na/Mg	0,54	1,13	1500	3400	
9	45/55	Na/Mg	0,54	1,12	1480	3320	
10	40/60	Na/Mg	0,54	1,16	1390	1635	
11	30/70	Na/Mg	0,54	1,29	1160	1730	
12	20/80	Na/Mg	0,54	1,32	2000	2530	
13	40/50	Na/Mg	0,54	1,17	1250	1800	
Invention							
Invention							

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

La lecture du tableau 2 permet de constater les résultats rhéologiques de l'invention, ainsi que de constater que l'utilisation de l'agent selon l'invention permet de franchir un seuil de rentabilité lors d'essais pratiques.

En effet, deux critères sont pris en compte par l'utilisateur, l'aspect économique et l'aspect rhéologique. Un surdosage de l'agent de broyage et/ou de dispersion entraîne un surcoût dans la production de suspension affluée de carbonate de calcium.

5 Ainsi, la consommation d'agent de broyage et/ou de dispersion dans l'opération de broyage ne doit pas dépasser 1,2% d'agent dispersant sec par rapport au poids de carbonate de calcium sec pour l'obtention d'une suspension dont 80% des particules sont inférieures à 1 micron et de concentration en matière sèche de 76%. Les essais n°6 à n°10 délimitent alors les bornes de l'invention, ainsi que l'essai n°13.

10 Quant à l'aspect rhéologique, l'utilisateur ayant à manipuler des suspensions concentrées stockées depuis plusieurs jours sans agitation admet qu'une viscosité Brookfield inférieure à 5000 mPa.s, mesurée à 10T/ml-nute avant agitation, est acceptable.

Ces deux critères économique et rhéologique font que les suspensions de carbonate de calcium satisfaisant à ces conditions sont celles des essais n°6 à n°10 et n°13, c'est-à-dire celles obtenues par l'utilisation comme agent de broyage d'un acide polyacrylique totalement ou partiellement neutralisé par au moins un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que 40% à 60% des sites acides actifs sont neutralisés par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium et jusqu'à 60% des sites acides actifs sont neutralisés par un agent de neutralisation disposant d'un ion monovalent.

Exemple 3

20 Cet exemple (essais n°14 - 16) concerne la préparation et le broyage de la suspension aqueuse du même carbonate de calcium à la même concentration de matière sèche, en présence du même acide polyacrylique de viscosité spécifique 0,54 neutralisé par différents agents de neutralisation contenant des ions polyvalents autres que le magnésium.

25 Ainsi, le broyage de l'essai n°14 est effectué en utilisant l'acide polyacrylique précité et neutralisé par de la soude et de la chaux dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à raison de 55% par le sodium - 45% par le calcium, tandis que l'essai n°15 concerne ce même acide polyacrylique neutralisé par de la soude et de l'hydroxyde de zinc dans un rapport correspondant au maximum de solubilité de l'hydroxyde de zinc, soit un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à raison de 83% par le sodium - 17% par le zinc.

30 De même, l'essai n°16 correspond à l'agent de broyage obtenu par neutralisation par de la soude et de l'hydroxyde d'aluminium dans un rapport correspondant au maximum de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium, soit un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à raison de 90% par le sodium - 10% par l'aluminium.

35 Ces essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux que ceux de l'exemple 1. Tous les résultats sont consignés dans le tableau 3.

40

45

50

55

TABLEAU 3

Essai No.	AGENT DE BROYAGE UTILISE					Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
	NEUTRALISATION		Viscosité spécifique	Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/mm	8 jours AVAG 10 T/mm	
	Taux de groupes acides neutralisés	Cation neutralisant					
14	55/45	Na/Ca	0,54	1,38	1350	5700	
15	83/17	Na/Zn	0,54	1,16	1400	6200	
16	90/10	Na/Al	0,54	1,08	1550	11000	
7	55/45	Na/Mg	0,54	1,02	1250	3600	

AVAG : Meure de la viscosité avant agitation de la suspension

La lecture du tableau 3 permet de constater que l'utilisation d'autres agents de neutralisation tels que le calcium (essai n°14), le zinc (essai n°15), l'aluminium (essai n°16) aboutit à des suspensions de carbonate de calcium dont la viscosité Brookfield mesurée à 10 tours par minute après 8 jours de repos, et sans agitation

426
124

préalable, est supérieure à 5000 mPa.s, alors que l'usage d'un agent neutralisant tel que le magnésium conduit à une suspension de viscosité nettement inférieure à 5000 mPa.s (essai n°7).

Ainsi, la lecture du tableau 3 permet de constater que l'utilisation d'autres agents de neutralisation polyvalents autres que le magnésium ne permet pas d'obtenir des suspensions stables sans effet de gel.

8

Exemple 4

10

Cet exemple (essais n° 17 - 19) concerne la préparation et le broyage de la suspension aqueuse du même carbonate de calcium à la même concentration de matière sèche, en présence du même acide polyacrylique de viscosité spécifique 0,54 neutralisé à 50% par l'ion magnésium et à 50% par différents agents de neutralisation contenant un cation monovalent.

Ces différents agents de neutralisation contenant un cation monovalent sont l'ammonium pour l'essai n°17, le lithium pour l'essai n°18, le potassium pour l'essai n°19.

15

Ces essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux que ceux de l'exemple 1.
Tous les résultats sont consignés dans le tableau 4.

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU 4

Essai No.	AGENT DE BROUAGE UTILISE					Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
	NEUTRALISATION		Viscosité spécifique	Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/min		8 jours AVAG 10 T/min
	Taux de groupes acides neutralisés	Cation neutralisant					
17	50/50	NH ₄ /Mg	0,54	0,92	1040	4780	
18	50/50	Li/Mg	0,54	1,17	2850	3600	
19	50/50	K/Mg	0,54	1,08	1300	5475	

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

La lecture du tableau 4 permet de constater que l'ion sodium peut être efficacement remplacé par des agents de neutralisation monovalents tel que l'ion ammonium ou l'ion lithium.

423
125

EP 0 542 844 A1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 92 42 0402

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Classement du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 5)
A D	EP-A-0 100 947 (COATEX) & FR-A-2 539 137 ----		C09C3/04 C09C1/02
A,D	EP-A-0 185 458 (ALLIED COLLOIDS) ----		
A,D	EP-A-0 127 388 (ALLIED COLLOIDS) ----		
A D	EP-A-0 261 039 (COATEX) & FR-A-2 603 042 ----		
A	EP-A-0 380 430 (COATEX) ----- -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 5)
			C09C C08F D21H
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 DECEMBRE 1992	Examinateur VAN BELLINGEN I.
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : article-plein technologique O : divulgation non-écrite P : document prioritaire T : théorie en principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EP 0 542 844 A1 (1992)

Revendications

- 1) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers destinée à des applications pigmentaires, constitué par les polymères et/ou copolymères acryliques et/ou vinyliques comportant des groupes acides partiellement ou totalement neutralisés résultant de la polymérisation et/ou copolymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques, caractérisé en ce que les sites acides actifs dudit agent sont totalement ou partiellement neutralisés par au moins un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium varie entre 40 et 80%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation disposant d'un ion monovalent pouvant neutraliser jusqu'à 80% des sites acides actifs dudit agent.
- 2) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que les sites acides actifs dudit agent sont totalement neutralisés par au moins un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium varie entre 40% et 80%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation contenant un ion monovalent neutralisant les 80% à 40% des sites acides actifs restants.
- 3) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que les sites acides actifs dudit agent sont partiellement neutralisés par au moins un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium varie entre 40% et 80%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation contenant un ion monovalent pouvant neutraliser jusqu'à 80% des sites acides actifs.
- 4) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'ion monovalent de l'agent de neutralisation est choisi parmi l'ion sodium, l'ion lithium, l'ammonium et les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques.
- 5) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit agent a une viscosité spécifique au plus égale à 25, et de préférence au plus égale à 10.
- 6) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est une solution.
- 7) Agent de broyage et/ou de dispersion en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est une poudre.
- 8) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers destinés à des applications pigmentaires consistant à préparer une suspension aqueuse de ces matériaux, à introduire un agent de broyage constitué des polymères et/ou copolymères acryliques et/ou vinyliques comportant des groupes acides partiellement ou totalement neutralisés résultant de la polymérisation et/ou copolymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques, à ajouter à la suspension un corps broyant et à soumettre le mélange ainsi réalisé à une action de broyage, caractérisé en ce que ledit agent de broyage est tel que décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 9) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent de broyage est introduit au sein de la suspension à raison de 0,2% à 2% en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec de la substance minérale à broyer.
- 10) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de matériaux minéraux à broyer comporte au moins 70% en poids de matières sèches.
- 11) Suspension aqueuse de matériaux minéraux affinés à l'aide du procédé de broyage selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que au moins 90% des particules de la substance broyée ont une dimension inférieure à deux microns.
- 12) Suspension aqueuse de matériaux minéraux affinés selon la revendication 11, caractérisée en ce que la viscosité Brookfield de ladite suspension mesurée sans agitation après au moins 8 jours de stockage à 10 tours par minute ne dépasse pas 5000 mPa.s.
- 13) Application de la suspension aqueuse de matériaux minéraux affinés selon les revendications 11 et 12 au domaine de la charge de masse, du couchage du papier, de la peinture et du plastique.

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación

Junio 27 de 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional

WO 02/49766 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: B02C 23/06

(84) Estados Designados (regionales): Patente Europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(21) Número de Solicitud Internacional: PCT/FR01/04025

Declaraciones en virtud de la Regla 4.17:

(22) Fecha de Registro Internacional: Diciembre 18 de 2001
(18.12.2001)

- relativo a la identidad del inventor (Regla 4.17.i)) para las siguientes designaciones BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX, NO, PL, patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

(25) Idioma de registro: Francés

- relativo al derecho del solicitante de solicitar y obtener una patente (regla 4.17.ii)) para las siguientes designaciones BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX, NO, PL, patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

(26) Idioma de Publicación: Francés

(30) Información de Prioridad:

- relativo al derecho del solicitante de reivindicar la prioridad de la solicitud anterior (Regla 4.17 (iii)) para las siguientes designaciones BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX, NO, PL, patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

00/16680 Diciembre 20 de 2000 (20.12.2000) FR

(71) Solicitante: (para todos los Estados designados excepto Estados Unidos de América) COATEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

- relativo a la calidad de inventor (Regla 4.17 (iv)) para Estados Unidos de América solamente

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para Estados Unidos de América solamente): QIU, Xueping [CN/US]; 22 Laverne Drive, Rutland, Vt 05701 (US). MONGOIN, Jacques [FR/FR]; Enchuel, F-69550 Quincieux (FR). JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24, allée Henriette, F-69005 Lyon (FR).

Publicado:

- sin reporte de búsqueda internacional, y para ser republicado a la recepción de ese reporte

(74) Agente: HESSANT, Eric; Coatex S.A.S., 35, RUE Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase a "Las Notas Gúlas sobre Códigos y Abreviaturas" que aparecen al comienzo de cada emisión regular de la Gaceta PCT.

(81) Estados Designados (nacionales): BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX, NO, PL, US.

(54) Título: "AGENTE DE AYUDA A LA MOLIENDA DE MATERIALES MINERALES EN SUSPENSIÓN ACUOSA. SUSPENSIONES ACUOSAS OBTENIDAS Y SUS UTILIZACIONES"

(57) Resumen: El invento se refiere a la utilización de homopolímeros y/o copolímeros hidrosolubles del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos como agente de ayuda a la molienda de partículas minerales en suspensión acuosa, que les confieren propiedades ópticas particulares. El invento también se refiere a las mencionadas suspensiones acuosas así como a sus utilizaciones en los ámbitos del papel y de la pintura.

(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
27 juin 2002 (27.06.2002)

PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 02/49766 A2

(51) Classification internationale des brevets: B02C 23/06

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/04025

(22) Date de dépôt international : 18 décembre 2001 (18.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 00/16680 20 décembre 2000 (20.12.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COA-
TEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord,
F-69730 Genay (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : QIU,
Xueping [CN/US]; 22 Laverné Drive, Rutland, Vt 05701
(US). MONGOIN, Jacques [FR/FR]; Enchuel, F-69550
Quincieux (FR). JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24,
allée Henriette, F-69005 Lyon (FR).

(74) Mandataire : HESSANT, Eric; Coatex S.A.S., 35, rue
Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(81) États désignés (national) : BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR,
MX, NO, PL, US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative à l'identité de l'inventeur (règle 4.17.i) pour les
designations suivantes BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX,
NO, PL, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les designations suivantes BR,
CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX, NO, PL, brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour les désigna-
tions suivantes BR, CA, CN, CO, HU, ID, KR, MX, NO,
PL, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Titre: GRINDING AID OF MINERAL MATERIALS IN AQUEOUS SUSPENSION, RESULTING AQUEOUS SUSPENSIONS AND USES THEREOF

(54) Titre : AGENT D'AIDE AU BROYAGE DE MATERIAUX MINERAUX EN SUSPENSION AQUEUSE. SUSPENSIONS AQUEUSES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns the use of water-soluble homopolymers and/or copolymers of acrylic and/or methacrylic acid with one or several acrylic, vinyl or allyl monomers as grinding aid of mineral particles in aqueous solution, providing them through their use particular optical properties. The invention also concerns said aqueous suspensions and their uses in paper and paint production.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'homopolymères et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique et/ou méthacrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent d'aide au broyage de particules minérales en suspension aqueuse, leur conférant par leur utilisation des propriétés optiques particulières. L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses ainsi que leurs utilisations dans les domaines du papier et de la peinture.

WO 02/49766 A2

**CAPITULO REIVINDICATORIO COMO FUE
PRESENTADO ORIGINALMENTE EN FASE
INTERNACIONAL**

REIVINDICACIONES

- 1- Utilización de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos como agente de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa caracterizada porque los mencionados homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos son neutralizados de forma que el porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion calcio esté comprendido entre el 15% y el 40% con una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por uno o varios agentes de neutralización monofuncionales que contengan, muy especialmente, el ion sodio comprendido entre el 7% y el 70%, una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio, bario, cinc, aluminio o una amina difuncional o sus mezclas y, en particular, por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio comprendido entre el 0% y el 30%, y una tasa molar de los sitios ácidos activos no neutralizados comprendida entre el 15 % y el 78 %.
- 2- Utilización de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico según la reivindicación 1 caracterizada porque los mencionados homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos son neutralizados de forma que el porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion calcio esté comprendido entre el 15% y el 40% con una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por uno o varios agentes de neutralización monofuncionales comprendida entre el 20% y el 50%, una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio, bario, cinc, aluminio o una amina difuncional o sus mezclas y, en particular, por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio comprendida entre el 0% y el 30%, y una tasa molar de los sitios ácidos activos no neutralizados comprendida entre el 20% y el 40%.

- 3- Utilización de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico según una de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizada porque el o los agentes de neutralización monofuncionales se seleccionan entre los hidróxidos de los cationes alcalinos, en particular el sodio y el potasio, o incluso el litio, el amoníaco, o bien las aminas primarias o secundarias alifáticas y/o cíclicas como las etanolaminas, la mono y dietilamina o incluso la ciclohexilamina y se seleccionan especialmente entre los compuestos que contengan el ion sodio.
- 5
- 4- Utilización de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizada porque los mencionados homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos tienen un peso molecular medio en peso M_w comprendido entre 1.500 y 50.000, preferentemente entre 5.000 y 25.000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares utilizados como patrones pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.
- 10
- 15
- 5- Utilización de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico según una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizada porque el mencionado agente es un homopolímero del ácido acrílico o metacrílico.
- 20
- 6- Utilización de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico según una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizada porque el mencionado agente es un copolímero hidrosoluble del ácido acrílico o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos seleccionado entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido crotonico, el ácido fumárico, el anhídrido maléico y/o el ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, el ácido 2-metacrilamida-2-metil-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, el ácido 3-metacrilamida-2-hidroxi-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido aliloxibenceno sulfónico, el ácido metaliloxibenceno sulfónico, el ácido 2-
- 25
- 30

- 5 hidroxí-3-(2-propenilo)propano sulfónico, el ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, el ácido etileno sulfónico, el ácido propeno sulfónico, el ácido 2-metil sulfónico, el ácido estireno sulfónico y/o sus sales, el ácido vinil sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el acrilato o metacrilato de sulfopropilo, la sulfometilacrilamida, la sulfometilmetacrilamida o incluso entre la acrilamida, la metacrilamida y los ésteres de los ácidos acrílicos o metacrílicos como el acrilato de etilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de metilo, el fosfato de acrilato o metacrilato de etilen o propilen glicol o incluso entre la vinilpirrolidona, el vinilcaprolactamo, el isobutileno, el diisobutileno, el acetato de vinilo, el 10 estireno, el alifametil estireno, el vinilmetileter, los alifáticos como la alilamina y sus derivados.
- 15 7- Utilización de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico según una de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizada porque el homopolímero o el copolímero resultante de la reacción de polimerización puede ser tratado y separado en varias fases, eventualmente, antes o después de la reacción de neutralización, según procedimientos estáticos o dinámicos conocidos por el profesional mediante uno o varios disolventes polares pertenecientes, en particular, al grupo constituido por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el 20 isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas.
- 25 8- Utilización de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico según una de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizada porque el mencionado agente está en forma de polvo.
- 30 9- Utilización de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico según una de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizada porque el mencionado agente es introducido a razón del 0,05% al 5% en peso seco, preferentemente del 0,3% al 1,0% en peso seco respecto al peso seco de materia mineral.
- 10- Suspensión acuosa de partículas minerales caracterizada porque contiene el mencionado agente de ayuda a la molienda utilizado según cualquiera de las

reivindicaciones de 1 a 9 y porque tiene una capacidad de difusión de la luz visible medida por el valor del coeficiente de difusión de la luz S superior a $100 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

- 5 11- Suspensión acuosa de partículas minerales según la reivindicación 10
caracterizada porque contiene del 0,05% al 5% en peso seco, respecto al peso
seco de materia mineral, del agente de ayuda a la molienda utilizado según
cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9 preferentemente del 0,3% al 1,0% en
peso seco, respecto al peso seco de materia mineral y porque tiene una capacidad
10 de difusión de la luz visible medida por el valor del coeficiente de difusión de la
luz S superior a $100 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .
- 15 12- Suspensión acuosa de partículas minerales según una de las reivindicaciones 10 u
11 caracterizada porque las partículas minerales se seleccionan entre el carbonato
de calcio natural como la calcita, la creta o incluso el mármol, el carbonato de
calcio sintético también denominado carbonato de calcio precipitado, las
dolomías, el hidróxido de magnesio, el yeso o incluso el hidróxido de aluminio o
sus mezclas.
- 20 13- Utilización de la suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 10 a
12 en los ámbitos de la carga de masa y del estucado del papel así como de la
pintura.
- 25 14- Salsa de estucado papelera caracterizada porque contiene la suspensión acuosa
según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 y porque tiene una capacidad de
difusión de la luz visible medida por el valor del coeficiente de difusión de la luz
S superior a $100 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .
- 30 15- Papel fabricado y/o estucado mediante la utilización de la suspensión acuosa
según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.
- 16- Papel estucado mediante la utilización de la salsa de estucado según la
reivindicación 14 caracterizado porque tiene una mayor opacidad.

- 17- Pintura obtenida mediante la utilización de la suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.

436
134

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

(PCT Artículo 36 y Regla 70)

Registro de referencia del solicitante o agente BR0091/PCT	PARA FUTURAS ACCIONES Ver Notificación o Transmisión del Reporte de Examen Preliminar Internacional (Formato PCT/IPEA/416)	
Solicitud Internacional No. PCT/FR01/04025	Fecha de registro internacional (día/mes/año) 18 de Diciembre de 2001 (18.12.01)	Fecha de prioridad (día/mes/año) 20 de Diciembre de 2000 (20.12.00)
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC 7 B02C 23/06		
Solicitante COATEX S.A.S.		

1. Este informe de examen preliminar internacional ha sido preparado por esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional y se transmite al solicitante de conformidad con el Artículo 36. 2. Este REPORTE consta de un total de <u>2</u> páginas, incluyendo la carátula. ☐ Este reporte también está acompañado de ANEXOS, es decir, páginas de descripción, reivindicaciones y/o dibujos que han sido modificados y son la base de este informe y/o páginas que contienen rectificaciones hechas ante esta Autoridad (ver Regla 70.16 y la Sección 607 de las Instrucciones Administrativas de conformidad con el PCT). Estos anexos constan de un total de _____ páginas.	
3. Este informe contiene indicaciones relacionadas con los siguientes ítems: - I ☒ Bases del Reporte - II ☐ Prioridad - III ☐ No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad Industrial. - IV ☐ Falta de unidad de invención - V ☒ Afirmación razonada de conformidad con el Artículo 35(2) con respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación. - VI ☐ Ciertos documentos citados - VII ☐ Ciertos defectos en la solicitud internacional - VIII ☐ Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional	
Fecha de presentación de la demanda Julio 11 de 2002 (11.07.02)	Fecha de terminación de este reporte 16 de Octubre de 2002 (16.10.2002)
Nombre y dirección de la autoridad internacional de examen preliminar: Fax No.	Funcionario autorizado Teléfono No.

I. Bases del reporte

La base de este reporte de examen preliminar internacional es la solicitud como fue originalmente presentada.

V. Declaración razonada según la Regla 66.2(a)(II) con respecto a la novedad, nivel inventivo o aplicación industrial

A la luz de los documentos citados en el reporte de búsqueda internacional, se considera que la invención según lo definido en por lo menos algunas de las reivindicaciones no parece cumplir con los criterios mencionados en el Artículo 33(1) del PCT, esto es no parece ser novedosa y/o involucrar un nivel inventivo (ver el reporte de búsqueda internacional, en particular los documentos citados X y/o Y y las referencias correspondientes de la reivindicación).

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Translation

498
136

Applicant's or agent's file reference BR0091/PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR01/04025	International filing date (day/month/year) 18 December 2001 (18.12.01)	Priority date (day/month/year) 20 December 2000 (20.12.00)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B02C 23/06		
Applicant COATEX S.A.S.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 2 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 11 July 2002 (11.07.02)	Date of completion of this report 16 October 2002 (16.10.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

2

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/FR01/04025

I. Basis of the report

The basis of international preliminary examination report is the application as originally filed.

**V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or
Industrial applicability**

In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as defined in at least some of the claims does not appear to meet the criteria mentioned in Article 33(1) PCT, i.e. does not appear to be novel and/or to involve an inventive step (see international search report, in particular the documents cited X and/or Y and corresponding claim references).

ANEXO EXPLICATIVO DE MODIFICACIONES A LAS REIVINDICACIONES

En ejercicio del derecho conferido por el Artículo 28 numeral 1 del Tratado de Cooperación en materia de Patentes PCT, atentamente me permito informar a ese Despacho que el capítulo reivindicatorio tal como fue presentado originalmente en Fase Internacional ha sido modificado.

Las modificaciones realizadas se encuentran plenamente sustentadas en la descripción de la presente invención y en este sentido, no configuran una ampliación del invento o de la divulgación contenida en la solicitud presentada.

**“AGENTE DE AYUDA A LA MOLIENDA DE MATERIALES MINERALES EN
SUSPENSIÓN ACUOSA. SUSENSIONES ACUOSAS OBTENIDAS Y SUS
UTILIZACIONES”**

5

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

El invento se refiere a la utilización de homopolímeros y/o copolímeros hidrosolubles del
10 ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos
como agente de ayuda a la molienda de partículas minerales en suspensión acuosa, que les
confieren propiedades ópticas particulares.

El invento también se refiere a las mencionadas suspensiones acuosas así como a sus
15 utilizaciones en los ámbitos del papel y de la pintura.

**AGENTE DE AYUDA A LA MOLIENDA DE MATERIALES MINERALES EN
SUSPENSIÓN ACUOSA. SUSENSIONES ACUOSAS OBTENIDAS Y SUS
UTILIZACIONES**

5 El presente invento se refiere al sector técnico de las cargas minerales, en especial para las aplicaciones papeleras, y sus tratamientos adecuados, con objeto de mejorar el procedimiento de fabricación de la hoja de papel o sus propiedades.

10 El invento se refiere a la utilización de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos como agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa.

15 El invento también se refiere a las mencionadas suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales y sus utilizaciones, en especial en los ámbitos del papel como, por ejemplo, en la fabricación o el estucado del papel, especialmente con obtención de propiedades iguales o mejores del pigmento y/o de la carga y, en especial, su capacidad para difundir la luz visible, expresada por el coeficiente de difusión de la luz, S.

20 Por último, el invento se refiere a los papeles fabricados y/o estucados mediante la aplicación de las mencionadas suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales.

25 El invento también se refiere a las pinturas obtenidas mediante la aplicación de las mencionadas suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales.

30 Desde hace ya mucho tiempo, el profesional conoce la utilización de agentes de molienda de partículas minerales en suspensión acuosa constituidos por polímeros y/o copolímeros acrílicos, de bajo peso molecular, total o parcialmente neutralizados por varios agentes de neutralización (FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 127 388, EP 0 129 329, EP 0 542 644).

El profesional también conoce la utilización de agentes de molienda constituidos por la fracción de polímeros y/o copolímeros acrílicos cuya viscosidad específica está comprendida entre 0,3 y 0,8 (patentes FR 2 488 814, EP 0 100 948, EP 0 542 643).

5 Pero estos tipos diversos de agentes de molienda de bajo peso molecular, con los que se obtienen suspensiones acuosas de partículas minerales afinadas, fluidas y estables en el tiempo, no permiten conseguir suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, especialmente de carbonato de calcio, afinadas que dispongan de una capacidad de difusión de la luz visible, expresada por el coeficiente de difusión de la luz, S, suficiente y requerida por el usuario final.

10

En efecto, este usuario final dispone de papeles más blancos que antaño gracias a la utilización de carbonato de calcio en sustitución del caolín; pero este carbonato de calcio presenta el inconveniente, respecto al caolín utilizado anteriormente, de dar como resultado hojas de papel con menores propiedades ópticas, lo que es una
15 desventaja. Por este motivo, el usuario tiene la necesidad de aumentar estas propiedades ópticas conservando la blancura adquirida mediante la utilización del carbonato de calcio.

Enfrentada a este problema de la mejora de las propiedades ópticas, la Solicitante ha
20 descubierto, de forma sorprendente, que la selección de la neutralización de los homopolímeros y/o de los copolímeros hidrosolubles del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos permite obtener suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, en especial del carbonato de calcio, afinadas, que disponen de capacidad para difundir la luz visible suficiente y
25 requerida por el usuario final, para obtener formulaciones papeleras como, en particular, las salsas de estucado papeleras, o incluso la carga de masa del papel, que presentan propiedades de opacidad mejoradas para obtener formulaciones de pinturas que presenten propiedades de opacidad mejoradas.

30 Así pues, uno de los objetivos del invento es la utilización de homopolímeros y/o copolímeros hidrosolubles del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos específicamente neutralizado, como agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa que

5 permita obtener suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales, especialmente de carbonato de calcio, afinadas, que dispongan de capacidad para difundir la luz visible suficiente y requerida por el usuario final, para obtener formulaciones papeleras como, en especial, las salsas de estucado papeleras o incluso la carga de masa de papel, que presenten propiedades de opacidad mejoradas.

10 Otra finalidad del invento, además de las ya mencionadas, es obtener suspensiones acuosas de materias minerales afinadas, obtenidas por molienda y caracterizadas por disponer de una mayor capacidad para difundir la luz visible y por contener del 0,05 al 5% en peso seco y, preferentemente, del 0,3 al 1,0% en peso seco respecto al peso seco de material mineral, de agente de ayuda a la molienda de suspensión acuosa utilizado según el invento.

15 Por último, una finalidad suplementaria del invento se refiere a la utilización de estas suspensiones acuosas minerales en los ámbitos de la pintura, la carga de masa y el estucado del papel, así como en las salsas de estucado papeleras que contienen las mencionadas suspensiones acuosas minerales.

20 Contrariamente a la enseñanza del arte anterior (EP 0 542 643 – EP 0 542 644), que indica que el porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio está comprendido entre el 40 y el 60% para obtener un agente de molienda mejorado. La Solicitante ha descubierto, de forma sorprendente, que la selección del porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contiene el ion calcio debe estar comprendido entre el 15 y el 40% para obtener las propiedades anteriormente citadas, la tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por uno o varios agentes monofuncionales, está comprendida entre el 7 y el 70%, la tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contiene el ion magnesio, bario, cinc, aluminio o una amina disfuncional o sus mezclas y, en particular, por un agente de neutralización que contiene el ion magnesio, está comprendida entre el 0 y el 30%, y una tasa molar de los sitios ácidos activos no neutralizados, está comprendida entre el 15 y el 78%.

Los agentes de neutralización monofuncionales han sido seleccionados entre los hidróxidos de los cationes alcalinos, especialmente el sodio, el potasio, o incluso el litio y el amoníaco, o también entre las aminas primarias o secundarias alifáticas y/o cíclicas como, por ejemplo, las etanolaminas, la mono y la dietilamina, o incluso la ciclohexilamina, y han sido especialmente seleccionados entre los compuestos que contienen el ion sodio.

Estos homopolímeros y/o copolímeros resultan de los diversos procedimientos conocidos de la polimerización de radicales que utilizan los iniciadores de polimerización bien conocidos por el profesional como, por ejemplo, compuestos a base de hidroxilamina, o incluso que utilizan los iniciadores de polimerización como los peróxidos y, en especial, el agua oxigenada, el hidroperóxido de terciobutilo o las persales como, en especial, el persulfato de sodio, el persulfato de amonio, el persulfato de potasio o análogos, o incluso el hipofosfito de sodio, el ácido hipofosforoso o también el ácido fosforoso y/o sus sales, en presencia eventualmente de sales metálicas como, por ejemplo, de hierro o de cobre, en un medio de polimerización que puede ser el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, los butanoles o sus mezclas, o incluso la dimetilformamida, el dimetilsulfóxido, el tetrahidrofurano, la acetona, la metiletilcetona, el acetato de etilo, el acetato de butilo, el hexano, el heptano, el benceno, el tolueno, el xileno y, en presencia, eventualmente, de reguladores de masa molecular también denominados agentes de transferencia como, especialmente, el mercaptoetanol, el ácido tioglicólico y sus ésteres, el n-dodecilmercaptán, los ácidos acético, tártrico, láctico, cítrico, glucónico, glucoheptónico, el ácido 2-mercaptopropiónico, el tiodietanol, los disolventes halogenados, como el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el cloruro de metileno, los éteres de monopropilenglicol, o sus mezclas y análogos.

Estos homopolímeros, utilizados como agente de ayuda a la molienda, según el invento, resultan de los diferentes procedimientos de polimerización de radicales anteriormente citados del ácido acrílico o metacrílico.

Los copolímeros utilizados como agente de ayuda a la molienda, según el invento, resultan de los diversos procedimientos de copolimerización de radicales anteriormente citados, del ácido acrílico o metacrílico con, al menos, uno de los monómeros

seleccionados entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido crotónico, el ácido fumárico, el anhídrido maléico y/o el ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, el ácido 2-metacrilamida-2-metil-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, el ácido 3-metacrilamida-2-hidroxi-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido aliloxibenceno sulfónico, el ácido metaliloxibenceno sulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxy)propano sulfónico, el ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, el ácido etileno sulfónico, el ácido propeno sulfónico, el ácido 2-metil sulfónico, el ácido estireno sulfónico y/o sus sales, el ácido vinyl sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el acrilato o metacrilato de sulfopropilo, la sulfometilacrilamida, la sulfometilmetacrilamida, o incluso entre la acrilamida, la metilacrilamida, los ésteres de los ácidos acrílicos o metacrílicos como, por ejemplo el acrilato de etilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de metilo, el fosfato de acrilato o metacrilato de etileno o propilenglicol, o incluso entre la vinilpirrolidona, el vinilcaprolactamo, el isobutileno, el diisobutileno, el acetato de vinilo, el estireno, el alfametilestireno, el vinilmetiléter, los alílicos como, especialmente, la alilamina y sus derivados.

Estos homopolímeros y/o copolímeros utilizados como agente de ayuda a la molienda, según el invento, que resultan de los diversos procedimientos de polimerización de los radicales anteriormente citados, también se pueden tratar por cualquier medio conocido para aislarlo en forma de polvo y utilizarlo en dicha forma.

Según otra variante, el homopolímero o el copolímero resultante de la reacción de polimerización se puede tratar y separar en varias fases, eventualmente antes o después de la reacción de neutralización, según procedimientos estáticos o dinámicos conocidos por el profesional, mediante uno o varios disolventes polares pertenecientes en especial al grupo constituido por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas, en cuyo caso, una fase corresponde al polímero utilizado, según el invento, como agente de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa.

Estos homopolímeros y/o copolímeros utilizados como agente de ayuda a la molienda, según el invento, son neutralizados selectivamente de forma que el porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion calcio está comprendido entre el 15 y el 40%, con una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero mediante uno o varios agentes de neutralización monofuncionales y, especialmente, mediante un agente de neutralización que contenga el ion sodio, comprendido entre el 7 y el 70%, una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero mediante un agente de neutralización que contenga el ion magnesio, bario, cinc, aluminio o amina difuncional o sus mezclas, en especial mediante un agente de neutralización que contenga el ion magnesio comprendido entre el 0 y el 30%, y una tasa molar de los sitios ácidos activos no neutralizados comprendida entre el 15 y el 78%.

Este porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion calcio está comprendido entre el 15 y el 40%, con una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero, por uno o varios agentes de neutralización monofuncionales, especialmente por un agente de neutralización que contenga el ion sodio, preferentemente comprendido entre el 20 y el 50%, una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio, bario, cinc, aluminio o una amina difuncional o sus mezclas, especialmente mediante un agente de neutralización que contenga el ion magnesio, comprendido entre el 0 y el 30%, y una tasa molar de los sitios ácidos activos no neutralizados preferentemente comprendida entre el 20 y el 40%.

Así pues, según el invento, la utilización de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos como agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa se caracteriza porque los mencionados homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico, con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos, son neutralizados de forma que el porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion calcio esté comprendido entre el 15 y el 40%, con una tasa molar de neutralización de

- los sitios ácidos activos del polímero por uno o varios agentes de neutralización monofuncionales, especialmente por un agente de neutralización que contenga el ion sodio, comprendido entre el 7 y el 70%, una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio, bario, cinc, aluminio o una amina difuncional o sus mezclas, en especial por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio, comprendido entre el 0 y el 30%, y una tasa molar de sitios ácidos activos no neutralizados, comprendida entre el 15 y el 78%.
- 5
- 10 Preferentemente, la utilización según el invento de homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos, como agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa se caracteriza porque los mencionados homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos, son neutralizados de tal forma que el porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion calcio, está comprendido entre el 15 y el 40%, con una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero, por uno o varios agentes de neutralización monofuncionales, especialmente por un agente de neutralización que contenga el ion sodio, preferentemente comprendido entre el 20 y el 50%, una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio, bario, cinc, aluminio o una amina difuncional o sus mezclas y, especialmente, por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio comprendido entre el 0 y el 30%, y una tasa molar de sitios ácidos activos no neutralizados preferentemente comprendida entre el 20 y el 40%.
- 15
- 20
- 25
- 30 Los homopolímeros y/o copolímeros destinados a ser utilizados según el invento, como agente de ayuda a la molienda en el agua de partículas minerales, se seleccionan entre los homopolímeros o copolímeros que tengan un peso molecular medio en peso M_w , comprendido entre 1.500 y 50.000, preferentemente entre 5.000 y 25.000, determinado por cromatografía, por permeación de gel (GPC) acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio,

comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18 K a 2 K.

5 Por otra parte, la utilización según el invento de una selección de homopolímeros y/o copolímeros hidrosolubles del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos, permite la molienda de sustancias minerales, especialmente de carbonato de calcio, para obtener suspensiones acuosas de materias minerales afinadas, con capacidad para difundir la luz visible suficiente y requerida por el usuario final, con objeto de obtener formulaciones papeleras o de pintura, como por
10 ejemplo las salsas de estucado papeleras o incluso la carga de masa del papel, que presenten mejores propiedades de opacidad.

De este modo, según el invento, las suspensiones acuosas de pigmentos y/o cargas minerales se caracterizan porque contienen el mencionado agente de ayuda a la
15 molienda y porque tienen una capacidad de difusión de la luz visible expresada por un coeficiente de difusión de la luz, S, superior a $100 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Esta capacidad de difusión de la luz está expresa por el coeficiente de Kubelka-Munk de difusión de la luz, determinado por el método bien conocido por el profesional, descrito en las publicaciones de Kubelka y Munk (Zeitschrift für Technische Physik 12,539, (1931)), de Kubelka (J.Optical Soc.Am. 38(5),448, (1948) y J.Optical Soc.Am. 44(4),330,(1954)).

25 Para llevarlos a cabo y para cada ensayo, se dispone de una hoja de papel sintético, vendido por la sociedad Arjo Wiggins Teape con el nombre de Synteape.

Antes de ser estucada con una estucadora del tipo Hand Coater, modelo KC202, y para cada ensayo, esta hoja de papel, con una dimensión de 26 x 18 cm y un peso
30 específico de $60 \text{ a } 65 \text{ g/m}^2$, se pesa y, después se somete a una radiación luminosa, con una longitud de onda igual a 457 nm, sobre una placa negra, por medio de un

espectrofotómetro Elrepho™ 3000 de Datacolor (Suiza), para determinar el factor de reflectancia R_b del papel no estucado sobre fondo negro.

5 Cada una de las suspensiones que se van a probar, formulada con un aglutinante (12 partes de aglutinante estireno-acrílico (Acronal™ S360D) por 100 g seco de carga mineral a probar), se aplica sobre esta hoja de papel pesada previamente mediante una estucadora de tipo Hand Coater, modelo KC202.

10 Cada hoja de papel estucada de este modo, con diferentes pesos de capa, comprendidos entre 5 y 50 g/m², se somete entonces a una radiación luminosa, con una longitud de onda igual a 457 nm, por medio de un espectrofotómetro Elrepho™ 3000 de Datacolor (Suiza), sobre placa negra, para determinar el factor de reflectancia del papel sobre fondo negro R_0 y sobre una pila de al menos 10 hojas de papel no
15 estucado, para determinar el factor de reflectancia de los papeles estucados sobre fondo blanco R_1 , siendo r el factor de reflectancia de la pila de hojas de papel no estucado.

Entonces, se determina el factor de reflectancia R_{sc} de la capa, únicamente sobre fondo negro, con la fórmula:

20

$$R_{sc} = \frac{R_1 \cdot R_b - R_0 \cdot r}{(R_1 - R_0) \cdot r R_b + R_b - r} \quad (1)$$

25

así como la transmisión T_{sc} de la capa

$$T_{sc}^2 = \frac{(R_0 - R_{sc})(1 - R_{sc} R_b)}{R_b} \quad (2)$$

30

De estas dos cantidades, se puede calcular un valor teórico de reflectancia R_∞ para una capa de espesor infinito, determinada por la fórmula:

$$\frac{1 - T_{sc}^2 + R_{sc}^2}{R_c} = \frac{1 + R_{sc}^2}{R_{sc}} \quad (3)$$

5 De esta fórmula se puede calcular el coeficiente de difusión de la luz, S, de cada pigmento estudiado para cada peso de capa, teniendo en cuenta que para un peso de capa P,

$$10 \quad S.P. = \frac{1}{b} \coth^{-1} \frac{(1 - a R_{sc})}{b R_{sc}}$$

$$\text{en donde } a = 0,5 \left(\frac{1}{R_{sc}} + R_{sc} \right)$$

$$15 \quad \text{y } b = 0,5 \left(\frac{1}{R_{sc}} - R_{sc} \right)$$

20 Este coeficiente de difusión de la luz, S, se traza en función del peso de capa, y el valor S para un peso de capa igual a 20 g/m², se determina por interpolación.

25 También se caracterizan porque la carga y/o pigmento se selecciona entre el carbonato de calcio natural, como, especialmente, la calcita, la creta o incluso el mármol, el carbonato de calcio sintético, también denominado carbonato de calcio precipitado, las dolomías, el hidróxido de magnesio, el yeso, o incluso el hidróxido de aluminio o sus mezclas, y cualquier otra carga y/o pigmento habitualmente utilizado en el ámbito papelerero y de la pintura.

30 Las suspensiones acuosas de cargas y/o pigmentos según el invento, se caracterizan más especialmente porque contienen del 0,05 al 5% en peso seco del mencionado agente, respecto al peso seco total de las cargas y/o pigmentos, e incluso más especialmente del 0,3 al 1,0% en peso seco del mencionado agente respecto al peso

seco total de las cargas y/o pigmentos, y porque tienen una capacidad de difusión de la luz visible medida por el valor del coeficiente de difusión de la luz, S, superior a $100 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 , medida según el método anteriormente citado.

5

En la práctica, la operación de molienda de la sustancia mineral que se va a afinar, consiste en moler la sustancia mineral con un cuerpo molidor de partículas muy finas, en un medio acuoso que contenga, total o parcialmente, la cantidad del agente de ayuda a la molienda. Se forma una suspensión acuosa de la sustancia mineral que se va a moler.

10

Durante la utilización de una parte de la cantidad del agente de ayuda a la molienda, el complemento se añade paralelamente durante la operación mecánica de molienda.

15

A la suspensión de la sustancia mineral que se va a moler, se añade el cuerpo molidor de granulometría comprendida, preferentemente entre 0,20 y 4 milímetros. Generalmente, el cuerpo molidor se presenta en forma de partículas materiales tan diversas como el óxido de silicio, el óxido de aluminio, el óxido de circonio o de sus mezclas, así como las resinas sintéticas de gran dureza, los aceros u otros. Un ejemplo de composición de tales cuerpos molidores se presenta en la patente FR 2 303 681 que describe los elementos molidores formados del 30 al 70% en peso de óxido de circonio, del 0,1 al 5% de óxido de aluminio y del 5 al 20% de óxido de silicio. El cuerpo molidor se añade preferentemente a la suspensión en una cantidad tal que la relación en peso entre este material de molienda y la sustancia mineral que se va a moler, sea de al menos 2/1, estando esta relación comprendida, preferentemente, entre los límites 3/1 y 5/1.

20

25

30

Entonces, la mezcla de la suspensión y del cuerpo molidor se somete a la acción mecánica de agitación, tal como se produce en un molino convencional de microelementos.

El agente de ayuda a la molienda según el invento también se introduce en el seno de la mezcla formada por la suspensión acuosa de sustancias minerales y por el cuerpo

moledor, a razón del 0,05 al 5% en peso, y preferentemente del 0,3 al 1,0% en peso de la fracción seca de los mencionados polímeros respecto a la masa seca de la sustancia mineral que se va a afinar.

5

El tiempo necesario para obtener una excelente finura de la sustancia mineral, después de la molienda, varía según la naturaleza y la cantidad de las sustancias minerales que se vayan a moler, y según el modo de agitación utilizado y la temperatura del medio durante la operación de molienda.

10

Las suspensiones acuosas obtenidas de este modo se pueden utilizar en el ámbito del papel en carga de masa o en estucado.

15

Las composiciones de estucado según el invento se caracterizan porque contienen las suspensiones acuosas de materias minerales según el invento, y porque tienen una capacidad de difusión de la luz visible medida por el valor del coeficiente de difusión de la luz, S, superior a $100 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 , medida según el método anteriormente citado.

20

Los papeles fabricados y/o estucados se caracterizan porque contienen las mencionadas suspensiones acuosas de cargas y/o pigmentos según el invento.

25

Los papeles estucados mediante la utilización de la salsa de estucado según el invento, se caracterizan porque tienen una mayor opacidad, es decir, una opacidad superior a la de los papeles estucados del arte anterior.

El alcance y el interés del invento se percibirán mejor gracias a los siguientes ejemplos, que no pueden considerarse como limitativos.

30

EJEMPLO 1:

Este ejemplo se refiere a la selección del agente que neutraliza el homopolímero y/o copolímero, destinado según el invento, a ser utilizado como agente de ayuda a la molienda para obtener una suspensión acuosa de carbonato de calcio natural con una mayor capacidad de difusión de la luz visible.

5

Este carbonato de calcio natural es un mármol.

Para cada ensayo, se prueban los diferentes agentes de ayuda a la molienda mediante introducción, según las cantidades indicadas en cada uno de los ensayos, expresadas en porcentaje en peso seco respecto a la masa de carbonato de calcio seco a moler, del agente de ayuda a la molienda en una suspensión de carbonato de calcio a moler.

10

Este carbonato de calcio natural, a moler, es un mármol de granulometría tal que el diámetro mediano es igual a 20 micrómetros, aproximadamente.

La suspensión circula en un molino del tipo Dyno-Mill™ de cilindro fijo e impulsor giratorio, cuyo cuerpo moledor está constituido por bolas de corindón, con un diámetro comprendido en el intervalo de 0,6 a 1,0 milímetro.

15

El volumen total ocupado por el cuerpo moledor, es de 1.150 centímetros cúbicos, mientras que su masa es de 2.900 g.

20

La cámara de molienda tiene un volumen de 1.400 centímetros cúbicos.

La velocidad circunferencial del molino es de 10 metros por segundo.

25

La suspensión de carbonato de calcio se recicla a razón de 18 litros por hora.

La salida del molino Dyno-Mill™ está provista de un separador de mallas de 200 micrones que permite separar la suspensión resultante de la molienda y el cuerpo moledor. La temperatura durante cada ensayo de molienda se mantiene a 60°C, aproximadamente.

30

Al final de la molienda (To), se recupera una muestra de la suspensión pigmentaria en un frasco. La granulometría de esta suspensión, igual al 72% de las partículas, con un diámetro inferior a 1 micrómetro, se mide con un granulómetro Sédigraph™ 5100 de la sociedad Micromeritics.

5

La concentración final de la suspensión acuosa se ajusta al 71% en materia seca mediante la utilización de métodos y medios de aumento de la concentración bien conocidos por el especialista en la materia.

10 Se mide entonces el coeficiente de difusión de la luz S según el método anteriormente descrito.

Ensayo n° 1:

15 Este ensayo, que ilustra el arte anterior, utiliza el 0,50% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un poliacrilato de sodio totalmente neutralizado de peso seco molecular medio en peso M_w igual a 7.000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

20

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $92 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 2:

25 Ese ensayo, que ilustra el arte anterior, utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco de un poliacrilato mixto de magnesio y de sodio (50% de magnesio - 50% de sodio en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 5.500, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad
30 Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $87 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 3:

- 5 Ese ensayo, que ilustra el arte anterior, utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco de un poliacrilato mixto de sodio y de calcio (70% de sodio – 30% de calcio en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 4.500, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.
- 10

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $95 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

15 **Ensayo n° 4:**

- Este ensayo, que ilustra un ámbito fuera del invento, utiliza el 0,60 % en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un poliacrilato de sodio (5% sodio - 95% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 6.500 determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.
- 20

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método precedente descrito es igual a $93 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

25

Ensayo n° 5:

- Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco de un poliacrilato mixto de sodio-calcio-magnesio (7% sodio - 30% calcio – 15% magnesio – 48% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 5.500, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio
- 30

comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

5 El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $132 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 6:

10 Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un poliacrilato mixto de sodio-calcio-magnesio (15% sodio - 30% calcio - 15% magnesio - 40% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 5.500, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

15

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $130 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 7:

20 Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco de un poliacrilato mixto de sodio-calcio-magnesio (25% sodio - 30% calcio - 15% magnesio - 30% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 5.500, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio
25 comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

30

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $145 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 8:

Este ensayo, que ilustra un ámbito fuera del invento, utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco de un poliacrilato mixto de sodio y de calcio (7% sodio - 7% calcio - 86% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 5.500, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $95 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 9:

Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco de un poliacrilato mixto de sodio y de calcio (7% sodio - 15% calcio - 78% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 5.500, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $125 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 10:

Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco de un poliacrilato mixto de sodio y de calcio (7% sodio - 40% calcio - 53% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 5.500, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $140 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 11:

- 5 Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un poliacrilato mixto de sodio y de calcio (15% sodio - 30% calcio - 55% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 5.500, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la
- 10 sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $140 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

15

Ensayo n° 12:

- Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un poliacrilato mixto de sodio-calcio-magnesio (15% sodio - 30% calcio - 15% magnesio - 40% carboxílico libre en mol) de peso
- 20 molecular medio en peso M_w igual a 5.500, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

- 25 El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $130 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 13:

- Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,65% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un poliacrilato mixto de sodio-calcio-magnesio (15% sodio - 30% calcio - 30% magnesio - 25% carboxílico libre en mol) de peso
- 30

molecular medio en peso M_w igual a 5.500, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

5

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $143 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

10

La lectura de los diferentes resultados permite constatar que, para obtener las propiedades anteriormente citadas, la selección del porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion calcio debe estar comprendido entre el 15% y 40%, la tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por uno o varios agentes monofuncionales esté comprendida entre el 7% y el 70%, la tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio esté comprendida entre el 0 % y el 30 % y la tasa molar de los sitios ácidos activos no neutralizados esté comprendida entre el 15% y el 78%.

15

EJEMPLO 2:

20

Este ejemplo se refiere al peso molecular del homopolímero y/o copolímero, destinado según el invento, a ser utilizado como agente de ayuda a la molienda para obtener una suspensión acuosa de carbonato de calcio natural con una mayor capacidad de difusión de la luz visible.

25

En cada ensayo, se prueban los distintos agentes de ayuda a la molienda con el mismo modo operatorio y el mismo material que en el ejemplo 1.

Ensayo n° 14:

30

Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,35% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco de un poliacrilato mixto de sodio y de calcio (50% sodio - 30% calcio - 20% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual

a 7 000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

- 5 El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $145 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 15:

- 10 Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,23% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un poliacrilato mixto de sodio y de calcio (55% sodio - 30% calcio - 15% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 7 750, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

- 15 El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $145 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 16:

- 20 Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,23% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un poliacrilato mixto de sodio-calcio-magnesio (50% sodio - 15% calcio - 15% magnesio - 20% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 10 000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.
- 25

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $155 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

30

Ensayo n° 17:

5 Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,45% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un poliacrilato mixto de sodio y de calcio y de magnesio (25% sodio - 35% calcio - 10% magnesio - 30% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 6 000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

10 El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $145 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 18:

15 Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,30% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un poliacrilato mixto de sodio y de calcio (50% sodio - 30% calcio - 20% carboxílico libre en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 17 000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

20 El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $125 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 19:

25 Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,50% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un copolímero ácido acrílico-ácido acrilamido metil propano sulfónico (respectivamente 95% - 5% en peso) mixto de sodio y de calcio y de magnesio (25% carboxílico libre - 35% sodio - 25% calcio - 15% magnesio en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 10 000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio
30 comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $135 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

5 Ensayo n° 20:

Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,50% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un copolímero ácido acrílico-acrílamido (respectivamente 90% - 10% en peso) mixto de sodio y de calcio y de magnesio (25 carboxílico libre - 35% sodio - 25% calcio - 15% magnesio en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 10 000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service, con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

15 El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $150 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 21:

20 Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un copolímero ácido acrílico-ácido metacrílico (respectivamente 85% - 15% en peso) mixto de sodio y de calcio y de magnesio (25% carboxílico libre - 35% sodio - 25% calcio - 15% magnesio en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 10 000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

25 El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $137 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

30

Ensayo n° 22:

Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un copolímero ácido acrílico-acrilato de etilo (respectivamente 95% - 5% en peso) mixto de sodio y de calcio y de magnesio (25% carboxílico libre - 35% sodio - 25% calcio - 15 magnesio en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 10 000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $129 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 23:

Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un copolímero ácido acrílico-acrilato de butilo (respectivamente 95% - 5% en peso) mixto de sodio y de calcio y de magnesio (25% carboxílico libre - 35% sodio - 25% calcio - 15 magnesio en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 10 000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $123 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

Ensayo n° 24:

Este ensayo que ilustra el invento utiliza el 0,55% en peso seco respecto al peso seco de carbonato de calcio seco, de un copolímero ácido acrílico-fosfato de metacrilato de etileno glico (respectivamente 95% - 5% en peso) mixto de sodio y de calcio y de magnesio (25% carboxílico libre - 35% sodio - 25% calcio - 15 magnesio en mol) de peso molecular medio en peso M_w igual a 10 000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio

comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

5 El coeficiente de difusión de la luz S obtenido según el método anteriormente descrito es igual a $128 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .

10 La lectura de los diferentes resultados permite comprobar que, para obtener las propiedades susodichas, el peso molecular medio en peso M_w de los homopolímeros o copolímeros utilizados según el invención debe estar comprendido entre 1 500 y 50 000, preferentemente entre 5 000 y 25 000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares, utilizados como patrones, pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.

15

20

25

REIVINDICACIONES

- 1- Agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa caracterizado porque está constituido por homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos los cuales son neutralizados de forma que el porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion calcio esté comprendido entre el 15% y el 40% con una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por uno o varios agentes de neutralización monofuncionales que contengan, muy especialmente, el ion sodio comprendido entre el 7% y el 70%, una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio, bario, cinc, aluminio o una amina difuncional o sus mezclas y, en particular, por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio comprendido entre el 0% y el 30%, y una tasa molar de los sitios ácidos activos no neutralizados comprendida entre el 15 % y el 78 %.
- 2- Agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según la reivindicación 1 caracterizada porque está constituido por homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos los cuales son neutralizados de forma que el porcentaje molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion calcio esté comprendido entre el 15% y el 40% con una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por uno o varios agentes de neutralización monofuncionales comprendida entre el 20% y el 50%, una tasa molar de neutralización de los sitios ácidos activos del polímero por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio, bario, cinc, aluminio o una amina difuncional o sus mezclas y, en particular, por un agente de neutralización que contenga el ion magnesio comprendida entre el 0% y el 30%, y una tasa molar de los sitios ácidos activos no neutralizados comprendida entre el 20% y el 40%.

- 3- Agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado porque el o los agentes de neutralización monofuncionales se seleccionan entre los hidróxidos de los cationes alcalinos, en particular el sodio y el potasio, o incluso el litio, el amoníaco, o bien las aminas primarias o secundarias alifáticas y/o cíclicas como las etanolaminas, la mono y dietilamina o incluso la ciclohexilamina y se seleccionan especialmente entre los compuestos que contengan el ion sodio.
- 5
- 4- Agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque los mencionados homopolímeros y/o copolímeros del ácido acrílico y/o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos tienen un peso molecular medio en peso M_w comprendido entre 1.500 y 50.000, preferentemente entre 5.000 y 25.000, determinado por GPC acuosa cuyos estándares utilizados como patrones pertenecen a una serie de poliacrilatos de sodio comercializada por la sociedad Polymer Standards Service con los nombres de PSS-PAA y que varía de 18K a 2K.
- 10
- 15
- 5- Agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque el mencionado agente es un homopolímero del ácido acrílico o metacrílico.
- 20
- 6- Agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque el mencionado agente es un copolímero hidrosoluble del ácido acrílico o metacrílico con uno o varios monómeros acrílicos, vinílicos o alílicos seleccionado entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido crotonico, el ácido fumárico, el anhídrido maléico y/o el ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, el ácido 2-metacrilamida-2-metil-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, el ácido 3-metacrilamida-2-hidroxi-1-propano sulfónico en forma ácida o parcialmente neutralizada, el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido aliloxibenceno sulfónico, el ácido
- 25
- 30

- 5 metaliloxibenceno sulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propano sulfónico, el ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, el ácido etileno sulfónico, el ácido propeno sulfónico, el ácido 2-metil sulfónico, el ácido estireno sulfónico y/o sus sales, el ácido vinyl sulfónico, el metalilsulfonato de sodio, el acrilato o metacrilato de sulfopropilo, la sulfometilacrilamida, la sulfometilmetacrilamida o incluso entre la acrilamida, la metacrilamida y los ésteres de los ácidos acrílicos o metacrílicos como el acrilato de etilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de metilo, el fosfato de acrilato o metacrilato de etilen o propilen glicol o incluso entre la vinilpirrolidona, el vinilcaprolactamo, el isobutileno, el diisobutileno, el acetato de vinilo, el estireno, el alfametilestireno, el vinilmetileter, los alílicos como la alilamina y sus derivados.
- 10
- 7- Agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque el
- 15 homopolímero o el copolímero resultante de la reacción de polimerización puede ser tratado y separado en varias fases, eventualmente, antes o después de la reacción de neutralización, según procedimientos estáticos o dinámicos conocidos por el profesional mediante uno o varios disolventes polares pertenecientes, en particular, al grupo constituido por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas.
- 20
- 8- Agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque el
- 25 mencionado agente está en forma de polvo.
- 9- Agente de ayuda a la molienda de pigmentos y/o cargas minerales en suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque el
- 30 mencionado agente es introducido a razón del 0,05% al 5% en peso seco, preferentemente del 0,3% al 1,0% en peso seco respecto al peso seco de materia mineral.

- 5 10- Suspensión acuosa de partículas minerales caracterizada porque contiene el mencionado agente de ayuda a la molienda utilizado según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9 y porque tiene una capacidad de difusión de la luz visible medida por el valor del coeficiente de difusión de la luz S superior a $100 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .
- 10 11- Suspensión acuosa de partículas minerales según la reivindicación 10 caracterizada porque contiene del 0,05% al 5% en peso seco, respecto al peso seco de materia mineral, del agente de ayuda a la molienda utilizado según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9 preferentemente del 0,3% al 1,0% en peso seco, respecto al peso seco de materia mineral y porque tiene una capacidad de difusión de la luz visible medida por el valor del coeficiente de difusión de la luz S superior a $100 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .
- 15 12- Suspensión acuosa de partículas minerales según una de las reivindicaciones 10 u 11 caracterizada porque las partículas minerales se seleccionan entre el carbonato de calcio natural como la calcita, la creta o incluso el mármol, el carbonato de calcio sintético también denominado carbonato de calcio precipitado, las dolomías, el hidróxido de magnesio, el yeso o incluso el hidróxido de aluminio o sus mezclas.
- 20
- 13- Composición para la fabricación y/o el estucado de papel y/o pintura, caracterizada porque contiene la suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.
- 25
- 14- Salsa de estucado papelera caracterizada porque contiene la suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 y porque tiene una capacidad de difusión de la luz visible medida por el valor del coeficiente de difusión de la luz S superior a $100 \text{ m}^2/\text{kg}$ para un peso de capa de 20 g/m^2 .
- 30
- 15- Papel fabricado y/o estucado mediante la utilización de la suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.

- 16- Papel estucado mediante la utilización de la salsa de estucado según la reivindicación 14 caracterizado porque tiene una mayor opacidad.
- 17- Pintura obtenida mediante la utilización de la suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.
- 5

TRADUCCIÓN OFICIAL NO. 134-2003

del documento anexo a un documento de traspaso, escrito simultáneamente en español y en inglés, suscrito por los señores QIU Xueping, MONGOIN Jacques, JACQUEMET Christian a favor de COATEX S.A.S.

Certificación Notarial de 25 de Abril de 2003, escrita simultáneamente en español y en inglés firmada por el Notario Terri Ballou del Estado de Vermont.

Sello: TERRI BALLOU * NOTARIO PÚBLICO * CONDADO DE BUTLAND

APOSTILLA

(Convención de La Haya de 5 de Octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América
2. Este documento público ha sido firmado por Terri Ballou
3. actuando en su capacidad de Notario Público
4. posee el sello/estampilla del Estado de Vermont
5. Certificado en Montpelier, Vermont
6. El 5 de Junio de 2003
7. Por el Secretario de Estado, Estado de Vermont
8. No. 25048

(Sello Dorado): SECRETARIO DE ESTADO * VERMONT

Angela M. Pulecio
ANGELA M. PULECIO MAYORGA
Traductor e Intérprete Oficial
Resol No. 0177 del/37 MinJusticia

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

454872

Angela Pizarro
BOYAHUELA APARECE EN EL
DOCUMENTO QUE SE ENCUENTRA
LAS FUENTES POR LO QUE

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 JUN 20 A 11:31

ELAB
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

*Dado bajo mi firma y sello del Estado de Vermont, en
Montpelier, la Capital del Estado*

(Firma)

Deborah L. Markowitz

Secretaria de Estado

Certificación Notarial de 20 de Mayo de 2003, escrita simultáneamente en español y en
inglés, firmada por el Notario Daniel Mollard, de Neuville S'Saone (Rhone)

A continuación se encuentra Apostilla en francés No. 1225 de 23 de Mayo de 2003,
respecto de la firma anterior.

Es traducción fiel y completa, de la cual queda copia en el archivo del Traductor
para su confrontación, a la cual me remito.

Bogotá, D.C. 19 de junio de 2003


ANGELA A. PULECIO MAYORGA
Traductor é Intérprete Oficial
Resol No. 0177 del/97 MinJusticia

73
171

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 343/03 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN FRANCÉS, EL CUAL PARA SU IDENTIFICACIÓN SE SELLA CON EL SELLO DEL TRADUCTOR. ESTA ES UNA TRADUCCIÓN OFICIAL EFECTUADA EL DIA 24 DE JUNIO DEL AÑO 2003 POR JEAN-JACQUES TURPIN, C.E.: 193849 DE BOGOTÁ, TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL SEGÚN RESOLUCIÓN No. 2680/91 DEL 19 DE DICIEMBRE DE 1991, EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA.

ADICIÓN A LA TRADUCCIÓN OFICIAL No. 134-2003 REALIZADA POR ANGELA A. PULECIO MAYORGA, EL 19 DE JUNIO DE 2003.

Autenticaciones que hallan a continuación de un documento de traspaso a nombre de
COATEX S.A.S. Sello: Daniel MOLLARD – Notario Asociado – Neuville sur Saône
(Rhône) – República Francesa.

APOSTILLA
(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)
Colombia

1. - República Francesa

El presente acto público

2. - ha sido firmado por MOLLARD Daniel

3. - obrando en calidad de Notario

4. - con sello de su Notaría en Neuville Sur Saône (Rhône)

CERTIFICADO

5. - En Lyon

6. - El 23 de mayo del 2003

7. - Por el Procurador General ante el Tribunal Superior

8. - Bajo el número 1225

9. - Sello: Tribunal Superior – El Procurador General - República Francesa.

10. - Firma ilegible.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para confrontación y a la cual me remito.

Traducción oficial No.343/03.

Traductor: Jean-Jacques Turpin.

Bogotá, D.C., 24 de junio de 2003

Traducción Oficial No. 343/03
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCÉS - ESPAÑOL
Res. Minjusticia No. 2680/91



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Alfonso Barrantes

640036

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FIRMAS DE LOS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 JUN 26 A 11:32

[Signature]
JEFE DE LEGALIZACIONES
SECRETARÍA DE BOGOTÁ D.C.

**APOSTILLE**

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. *Country: United States of America*
2. *This public document has been signed by Terri Ballou*
3. *acting in the capacity of Notary Public*
4. *bears the seal of the State of Vermont*
5. **CERTIFIED** *at Montpelier, Vermont*
6. *the 5th day of June, 2003*
7. *by the Secretary of State, State of Vermont*
8. **No. 25048**

*Given under my hand and the seal
of the State of Vermont, at
Montpelier, the State Capital*

Deborah L. Markowitz
Secretary of State



475
173

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 25 días del mes de Abril
de 2003, compareció personalmente ante mí,

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 25th day of April, 2003
2 personally appeared before me, a Notary Public,

Jeri Ballan

*Notary Expires
on February 10
2007*

a quien doy fé de conocer y me consta que
la persona descrita y firmante
del documento que precede, declarando ante mí que otor-
ga el mismo para los fines y propósitos que en él se
expresan.

to me known and known to me to be the person
described in and who executed the foregoing document,
and duly acknowledged to me that
Xueping Qiu executed the same for the uses and purposes
therein expressed.

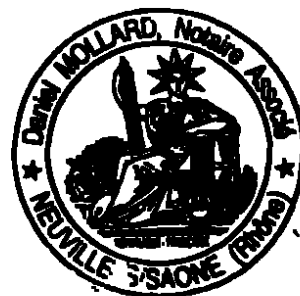
NOTARY PUBLIC (Notario Público)

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 20 días del mes de Mayo
de 2003, compareció personalmente ante mí,

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 20 day of May 2003
2 personally appeared before me, a Notary Public,



a quien doy fé de conocer y me consta que
la persona descrita y firmante
del documento que precede, declarando ante mí que otor-
ga el mismo para los fines y propósitos que en él se
expresan.

to me known and known to me to be the person
described in and who executed the foregoing document,
and duly acknowledged to me that
Jaques L. Bergerin executed the same for the uses and purposes
therein expressed.

NOTARY PUBLIC (Notario Público)

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

Colombie

1. — République française

Le présent acte public

2. — a été fait par M. ROUARD Daniel

3. — en sa qualité de Notaire

4. — est revêtu de son sceau de son étude

0. NEUVILLE sur SAONE (Rhône)

Attesté

5. — à apn 6. — le 23.11.1993

7. — Par le Procureur général près la cour d'appel

8. — sous n° 1225

9. — 10. — Signature [Signature]



ASSIGNMENT

TRASPASO

The undersign,

abajo firmado

- (1) QIU Xueping
(2) MONGOIN Jacques
(3) JACQUEMET Christian

- (1) QIU Xueping
(2) MONGOIN Jacques
(3) JACQUEMET CHRISTIAN

796
174

domiciled in

domiciliado en

- (1) 22 Laverne Drive, 05701 RUTLAND VT, U.S.A.
(2) Enchuel, 69550 Quincieux, FRANCE.
(3) 24 allée Henriette, 69005 LYON, FRANCE.

hereby state under oath to be sole and true inventor
of

declaramos bajo juramento ser único y verda-
dero inventor/es de

Grinding aid of mineral materials in aqueous suspension, resulting
aqueous suspensions and uses thereof.

"AGENTE DE AYUDA A LA MOLINDA DE MATERIALES
MINERALES EN SUSPENSIÓN ACUOSA, SUSPENSIÓNES
ACUOSAS OBTENIDAS Y SUS UTILIZACIONES".

state as well that we assign, without reserva-
tions or limitation, in favor of

Declaramos asimismo que cedemos y
transferimos sin reserva ni limitación, a favor de la
sociedad

COATEX S.A.S.

COATEX S.A.S.

a corporation organized and existing under the laws of

organizada y existente de conformidad con las leyes de

France

Francia

domiciled in

domiciliada en

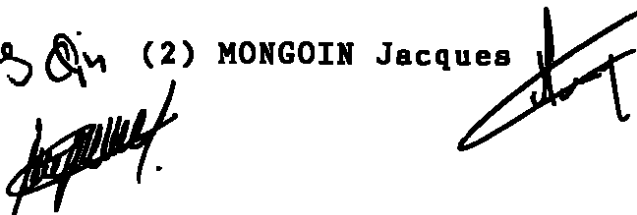
35 rue Ampère
Z.I. Lyon-Nord
69730 Genay, FRANCE.

35 rue Ampère
Z.I. Lyon-Nord
69730 Genay, FRANCE.

all rights inherent to said invention, and that the above
mentioned corporation hereby is enabled to apply, in its
name, for the corresponding patent in the Republic of
Colombia.

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada sociedad queda facultada para solicitar en su nombre
la patente correspondiente en la República de Colombia.

- (1) QIU Xueping Xueping Qin (2) MONGOIN Jacques
(3) JACQUEMET Christian



177
175

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 03039797 00000000
Fecha (AMD): 2003-07-15 16:29:49
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA
Denominación: 2020 DIVISION DE NUEVOS CEFATONES
Folios: 176
Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- Indicacion de que se solicita la concesión de una patente ☒ 1
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒ 1
- Descripción de la invención ☒ 141
- Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas ☒ 2

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial. ☐
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. ☐
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño. ☐
- Comprobante de pago de las tasas establecidas. ☐

COMPLETA ☐

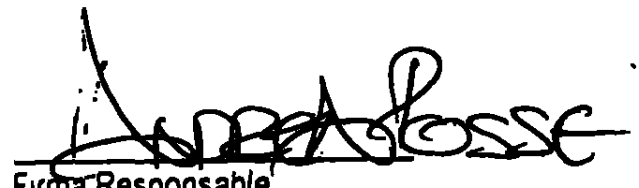
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de trazado. ☐
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. ☐
- Representación gráfica del esquema de trazado ☐
- Comprobante de pago de las tasas establecidas. ☐

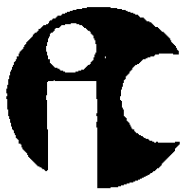
COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

Fecha. _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Commutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co



2020
Bogotá DC

Doctor(a)
JOSE ANTONIO LLOREDA
Apoderado(a)
COATEX S.A.S.

REFERENCIA:	Radicación No.	03-59797
	Solicitud Internacional	PCT/FR2001/04025
	Fecha Inicio fase nacional	20/07/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	1136
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Unica de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

11 SET. 2003


ALIX CARMEN CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

202058