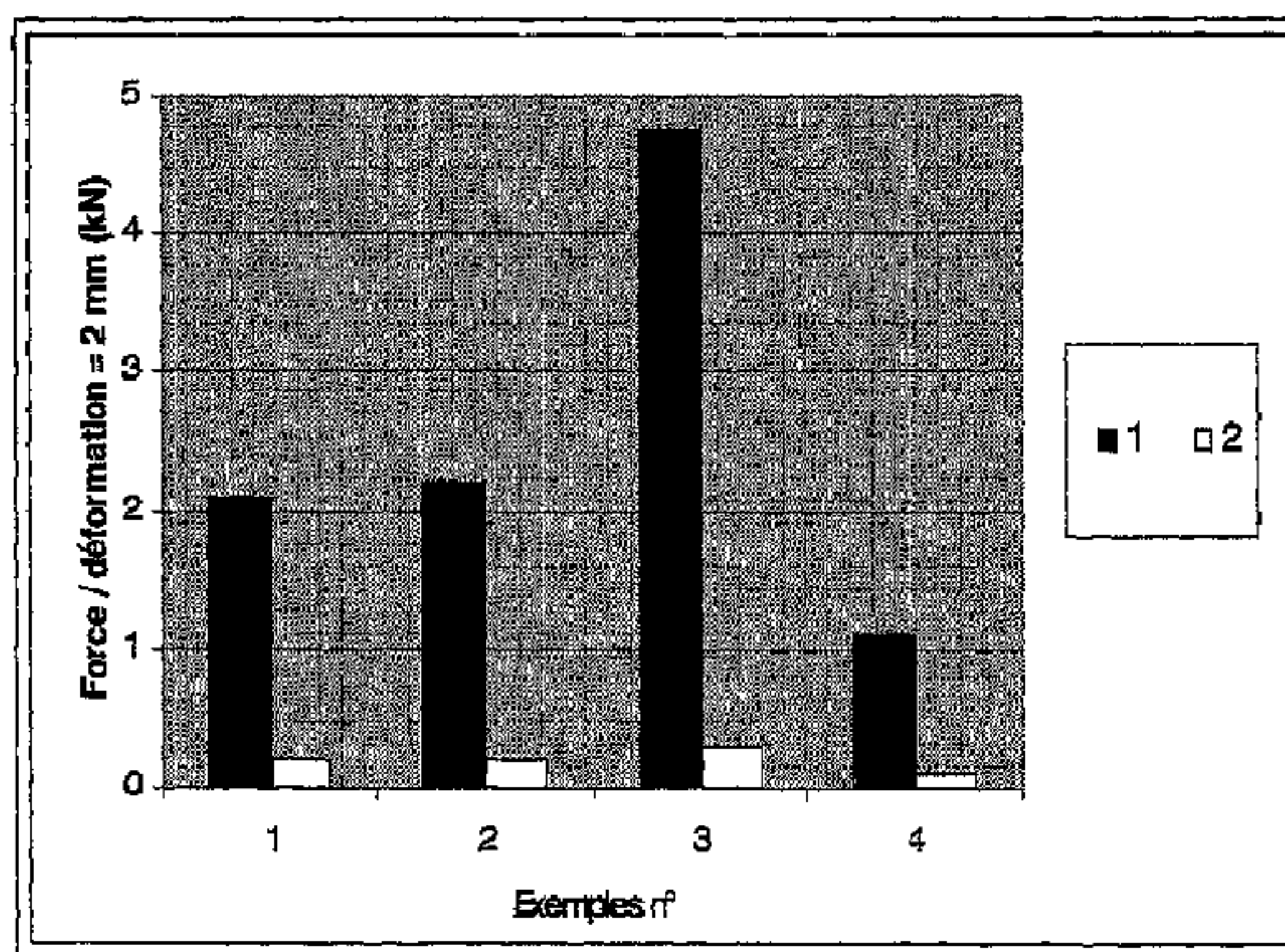
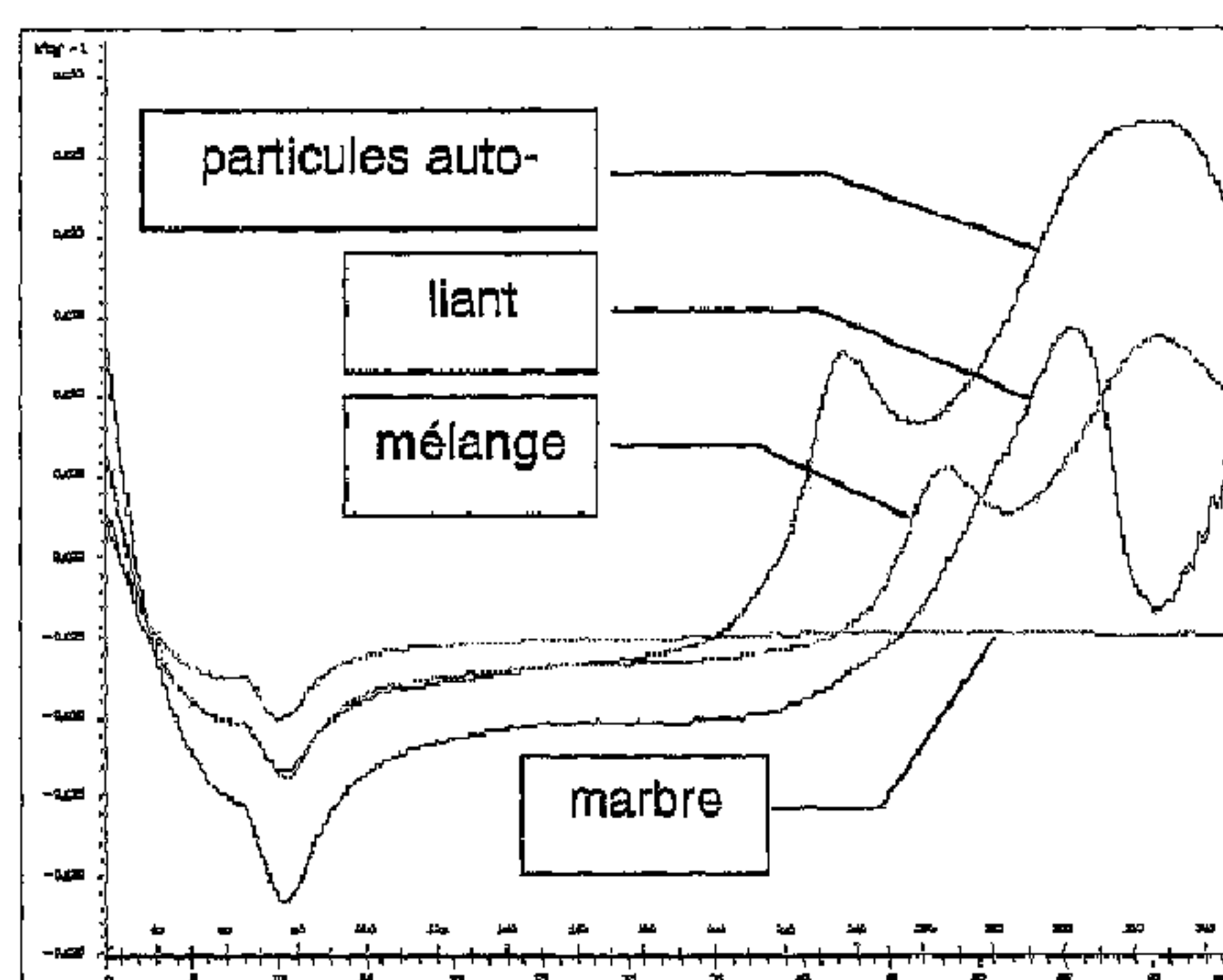




(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2005/07/12
 (87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2006/01/26
 (45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2015/03/31
 (85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2006/12/14
 (86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** IB 2005/002762
 (87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2006/008657
 (30) **Priorité/Priority:** 2004/07/13 (FR04/07806)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C09C 3/08** (2006.01),
C09C 1/02 (2006.01), **C09C 3/00** (2006.01)
 (72) **Inventeurs/Inventors:**
GANE, PATRICK, CH;
SCHOELKOPF, JOACHIM, CH
 (73) **Propriétaire/Owner:**
OMYA INTERNATIONAL AG, CH
 (74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE PARTICULES PIGMENTAIRES AUTO-LIANTES, SECHES OU EN SUSPENSION OU DISPERSION AQUEUSES, CONTENANT DES MATIERES INORGANQUES ET DES LIANTS**
 (54) **Title: METHOD FOR PRODUCING PIGMENTARY PARTICLES THAT ARE SELF-BINDING, DRY, OR IN AN AQUEOUS SUSPENSION OR DISPERSION, AND CONTAIN INORGANIC MATERIALS AND BINDING AGENTS**



(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de fabrication de particules pigmentaires auto-liantes, sèches ou en suspension ou dispersion aqueuses, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, ledit procédé comprend les étapes suivantes de: a)

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

former une ou plusieurs suspensions aqueuses d'au moins une matière inorganique et les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c), b) former ou prendre une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant et les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c), c) co-broyer la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) avec la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à l'étape b) de manière à obtenir une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes, d) éventuellement co-broyer la suspension ou la dispersion aqueuse obtenue à l'étape c) avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant, e) éventuellement sécher la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d). f) augmenter la concentration de la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou d) par une méthode de concentration thermique ou mécanique, g) disperser la suspension aqueuse obtenue à l'étape f) à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou au moins un agent mouillant.

(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
26 janvier 2006 (26.01.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/008657 A3(51) Classification internationale des brevets :
C09C 3/08 (2006.01) C09C 1/02 (2006.01)
C09C 3/00 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2005/002762

(22) Date de dépôt international : 12 juillet 2005 (12.07.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
04/07806 13 juillet 2004 (13.07.2004) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : OMYA
DEVELOPMENT AG [CH/CH]; 42 Baslerstrasse,
CH-4665 Oftringen (CH).

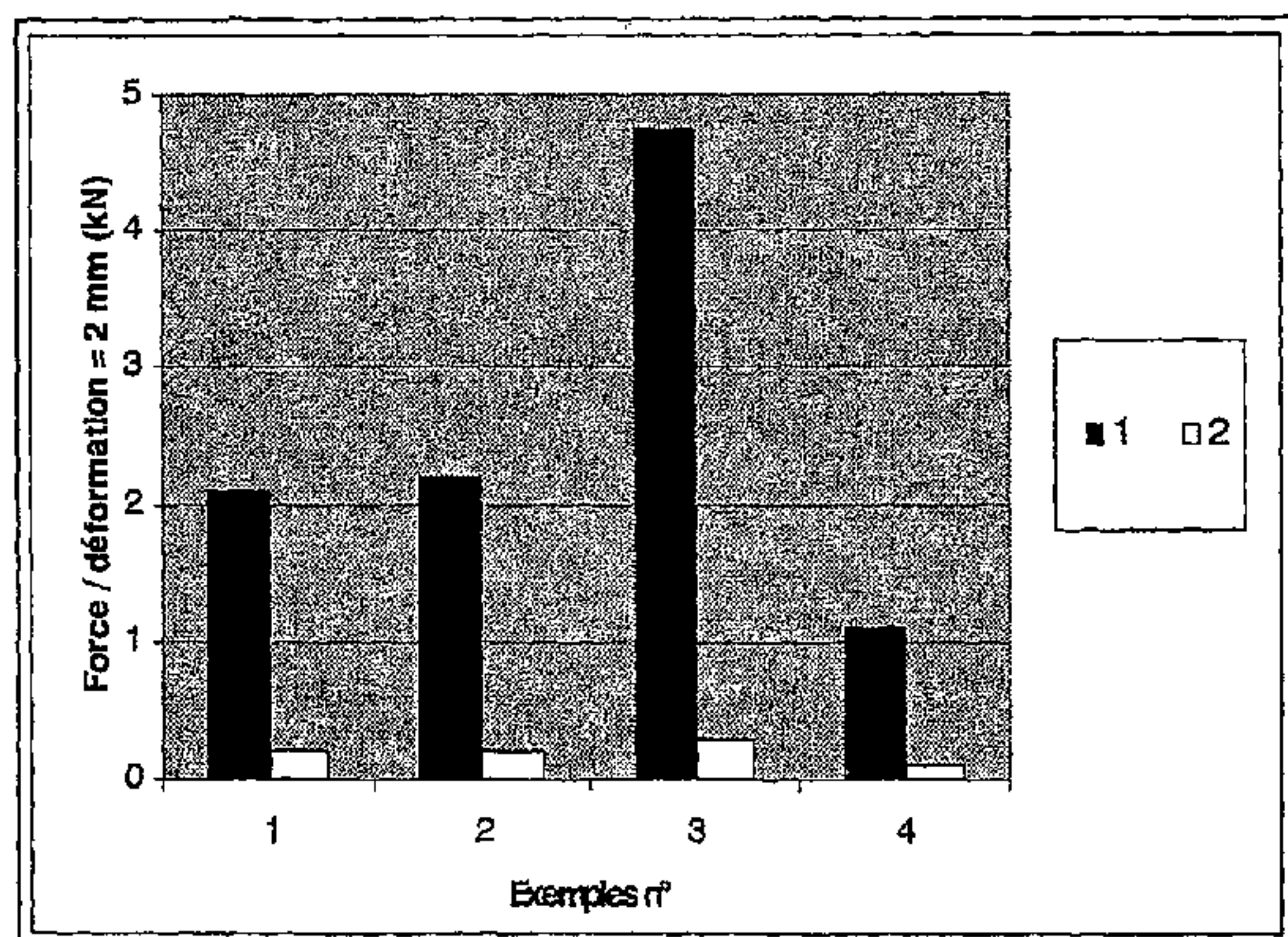
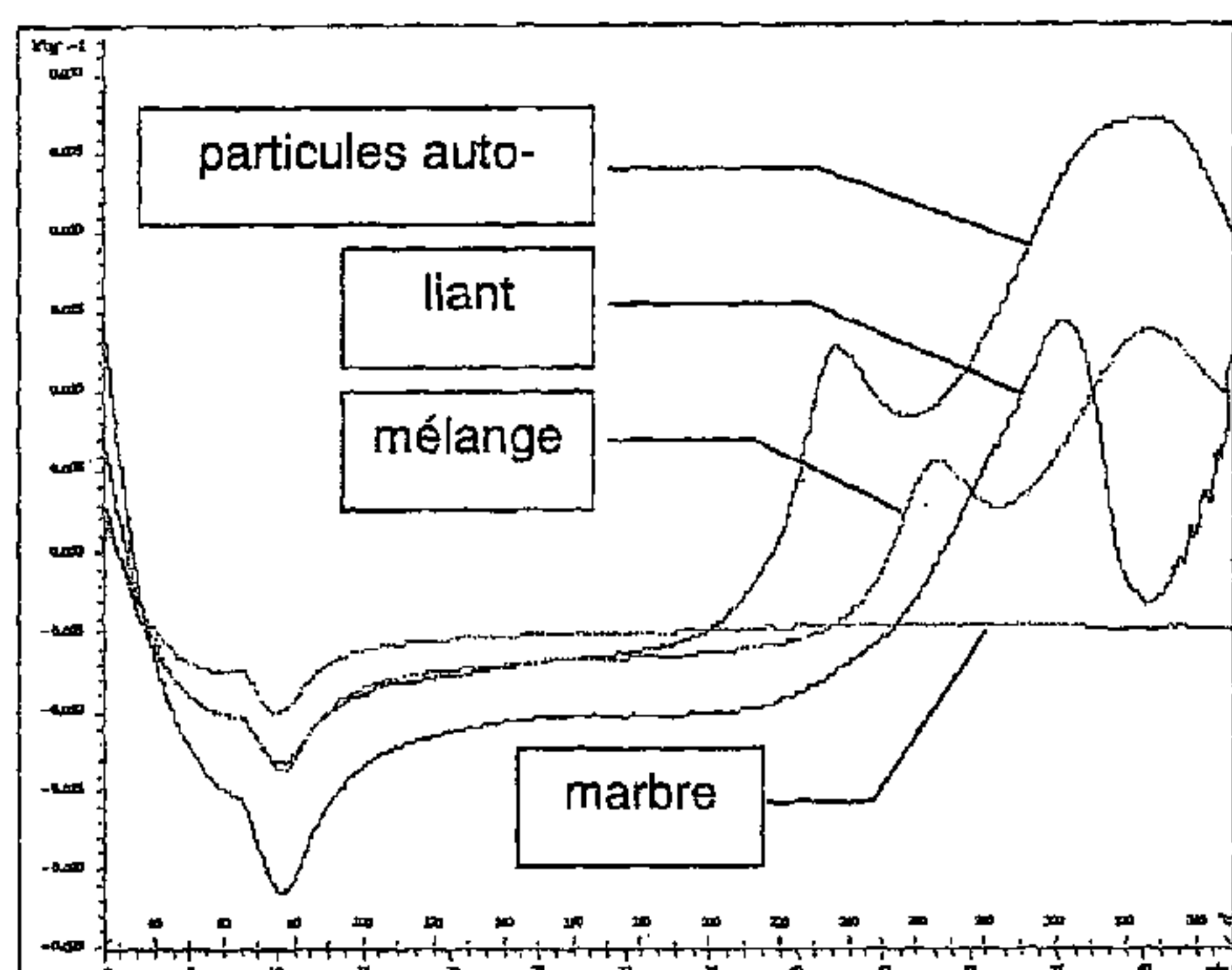
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GANE,
Patrick [GB/CH]; Studenweg 8, CH-4852 Rothrist (CH).
SCHOELKOPF, Joachim [DE/CH]; Buechbühlstrasse 3,
CH-8956 Killwangen (CH).(74) Mandataire : HESSANT, Eric; chez Coatex S.A.S., 35
rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PIGMENTARY PARTICLES THAT ARE SELF-BINDING, DRY, OR IN AN AQUEOUS SUSPENSION OR DISPERSION, AND CONTAIN INORGANIC MATERIALS AND BINDING AGENTS

(54) Titre : PROCÉDE DE FABRICATION DE PARTICULES PIGMENTAIRES AUTO-LIANTES, SECHES OU EN SUSPENSION OU DISPERSION AQUEUSES, CONTENANT DES MATIERES INORGANIQUES ET DES LIANTS



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing pigmentary particles that are self-binding, dry, or in an aqueous suspension or dispersion, and contain at least one inorganic material and at least one binding agent, said method comprising the following steps: a) at least one aqueous suspension of at least one inorganic material is formed and introduced into a grinder for step c), b) at least one aqueous solution or suspension or aqueous emulsion of at least one binding agent is formed or taken and introduced into a grinder for step c), c) the aqueous suspension(s) obtained in step a) are ground together with the at least one aqueous solution or suspension or emulsion obtained in step b) in such a way as to obtain an aqueous suspension of self-binding pigmentary particles, d) optionally the aqueous suspension or dispersion obtained in step c) can be ground with at least one aqueous solution or suspension or emulsion of at least one binding agent, e) optionally the aqueous suspension obtained in step c) or step d) can be dried, f) the concentration of the aqueous suspension obtained in step c) or d) is increased by a thermal or mechanical concentration method, and g) the aqueous suspension obtained in step f) is dispersed by means of at least one dispersant and/or at least one wetting agent.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication de particules pigmentaires auto-liantes, sèches ou en suspension ou dispersion aqueuses, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, ledit procédé comprend les étapes suivantes de: a) former une ou plusieurs suspensions aqueuses d'au

[Suite sur la page suivante]

WO 2006/008657 A3



SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

4 mai 2006

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.

moins une matière inorganique et les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c), b) former ou prendre une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant et les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c), c) co-broyer la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) avec la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à l'étape b) de manière à obtenir une suspension aqueuse de particules pigmentaires autoliantes, d) éventuellement co-broyer la suspension ou la dispersion aqueuse obtenue à l'étape c) avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant, e) éventuellement sécher la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d). f) augmenter la concentration de la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou d) par une méthode de concentration thermique ou mécanique, g) disperser la suspension aqueuse obtenue à l'étape f) à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou au moins un agent mouillant.

PROCEDE DE FABRICATION DE PARTICULES PIGMENTAIRES AUTO-LIANTES, SECHES OU EN SUSPENSION OU DISPERSION AQUEUSES, CONTENANT DES MATIERES INORGANIQUES ET DES LIANTS.

5

L'invention concerne un procédé de fabrication de particules pigmentaires auto-liantes, sèches ou en suspension ou dispersion aqueuses, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant.

10

Les particules inorganiques et les liants polymères sont deux des composants essentiels entrant dans la fabrication de divers revêtements; les particules inorganiques, en général du carbonate de calcium, apportent au produit final certaines propriétés telles que des propriétés optiques, et les liants, en général sous forme de suspensions ou de dispersions de latex, confèrent une cohésion globale à tous les constituants utilisés dans le procédé de fabrication des compositions de revêtements.

15

Néanmoins, il est bien connu depuis de nombreuses années que des interactions complexes peuvent se produire entre le carbonate de calcium et toutes les formes de liants, conduisant à la modification des propriétés finales des produits de revêtement. Par exemple, « Physical and chemical modifications in latex binders and their effect on the coating colour rheology » (Advanced Coating Fundamentals Symposium, San Diego, CA, United States, May 4-5, 2001, pp. 108-123) concerne l'influence des modifications physiques et chimiques dans une dispersion de liants styrène-butadiène sur le comportement rhéologique d'une composition de revêtement pigmentaire humide.

20

25

Depuis longtemps, on a cherché à obtenir le concept de particules pigmentaires auto-liantes: des particules solides contenant un liant polymérique et un pigment inorganique qui agissent comme un matériau unique, évitant ainsi à l'utilisateur final une perte de performances due aux interactions indésirables dans diverses applications. Il a tout d'abord été mis en avant que de tels pigments auto-liants diffèrent des granulés pigmentaires bien connus, de part la nature des forces qui assurent la cohésion de ces particules composites.

30

Par exemple, le document WO 01/00712 présente des granulés pigmentaires secs comprenant de 5 % à 99 % en poids de pigment polymère organique, de 0 % à 94,5 % en poids de pigment inorganique et de 0,5 % à 5 % en poids d'un liant ou d'un mélange de liants. De tels granulés sont fabriqués par mélange de tous les constituants en dispersion et par séchage par atomisation de ladite dispersion.

En outre, le document WO 01/00713 décrit des pigments polymères plastiques, applicables sous forme sèche, qui peuvent être creux ou solides, contenant un polymère, un liant et un pigment inorganique.

Comme les inventeurs le mentionnent eux-mêmes, les agglomérats obtenus consistent en des particules sphériques individuelles liées entre elles par des forces électrostatiques.

Selon un point de vue différent, le concept de pigments auto-liants doit être considéré dans ce document comme des particules individuelles reliées entre elles, où les mécanismes de liaison font intervenir non seulement des forces électrostatiques mais aussi des liaisons chimiques créées à travers des mécanismes de chimie sorption, ou des liaisons physiques comme des interactions acide base entre les matières inorganiques et les liants polymériques et des interactions de Lifshitz / van der Waals.

En accord avec ce concept, le document WO 93/11183 décrit un procédé pour préparer des dispersions aqueuses stables en formant deux suspensions aqueuses de matières inorganiques et de particules de latex polymérique, en ajustant le potentiel Zêta des suspensions, et finalement en mélangeant les deux suspensions. La modification du potentiel Zêta peut être réalisée par utilisation d'un additif permettant d'ajuster la charge de surface. Le liant latex polymérique est supposé s'adsorber fortement sur les particules de matière inorganique.

De plus, le document WO 93/12183 enseigne un procédé pour la préparation de dispersions aqueuses de particules composites comprenant un latex et une matière inorganique, utilisées dans les peintures et les revêtements. Lesdites particules de latex polymériques se comportent tel un liant, apportant l'espace nécessaire entre les particules inorganiques pour conférer de l'opacité et de la brillance au produit final. Le

procédé est caractérisé en ce que le latex préparé par polymérisation en émulsion est mélangé à une suspension aqueuse de matières inorganiques, ladite suspension de matières inorganiques étant pré dispersée avec l'acide poly(méth)acrylique ou ses sels, ou des polyélectrolytes copolymères de l'acide (méth)acrylique ou de ses sels. Les auteurs supposent que le dispersant du pigment ne recouvre pas toute la surface des matières inorganiques, et qu'au moins une portion de ladite surface est disponible pour l'adsorption des particules de latex polymériques.

Enfin, le document US 4 025 483 décrit un procédé pour augmenter la stabilité de suspensions aqueuses de dioxyde de titane, par mélange de celles-ci avec des particules de latex polymériques. Selon les exemples, les particules de latex polymériques augmentent l'efficacité de l'agent dispersant qui est contenu dans la suspension initiale de matière inorganique.

Au regard de l'art antérieur, les particules pigments-polymères peuvent être obtenues selon différents procédés qui font toujours référence à l'utilisation d'un troisième constituant, comme un agent dispersant ou un additif permettant d'ajuster la charge de surface, pour formuler les suspensions aqueuses initiales qui contiennent les matières inorganiques d'une part et les composés polymériques d'autre part, et qui sont plus tard mélangées. L'introduction d'un troisième constituant peut avoir pour résultat d'altérer de manière drastique les propriétés finales du revêtement dans lesquels sont incorporés les particules pigments-polymères.

Dans la présente invention, il a été découvert de manière surprenante un procédé pour la préparation de particules pigmentaires auto-liantes, sèches ou en suspension ou dispersion aqueuses, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant polymérique, utilisant un broyeur à billes.

Premièrement, ce procédé est différent du simple mélange écrit dans le document WO 03/74786.

Deuxièmement, le procédé selon l'invention évite à l'homme du métier d'avoir recours à un troisième constituant durant la préparation des suspensions aqueuses contenant les matières inorganiques et les liants, ainsi que pendant l'étape de co-broyage.

De plus et de manière surprenante, les liants ne collent pas et ne bloquent pas le broyeur, de telle façon que l'encrassement de l'équipement peut être correctement contrôlé.

Enfin, un autre objet de l'invention réside dans les particules pigmentaires auto-liantes sous forme sèche obtenues par le procédé selon l'invention, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant.

Le terme liant utilisé dans la présente demande fait référence à tout produit naturel ou synthétique de nature organique, possédant des propriétés liantes. Ces propriétés liantes, qui augmentent les forces de cohésion interparticulaires du minéral de départ, sont déterminées selon la méthode décrite dans l'exemple 1 de la présente demande.

Une réalisation de l'invention concerne un procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes, sous forme sèche ou sous forme d'une suspension ou une dispersion aqueuse, caractérisé en ce que ledit procédé consiste en les étapes suivantes:

- a) former une ou plusieurs suspensions aqueuses d'au moins une matière inorganique et la ou les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c) définie ci-après;
- b) former ou prendre une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant et la ou les introduire dans le broyeur défini à l'étape a) en vue de l'étape c) définie ci-après, cette ou ces solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses ne renfermant que ledit au moins un liant;
- c) co-broyer la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) avec la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à

l'étape b) de manière à obtenir une suspension ou dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes; et

- d) éventuellement pour l'obtention de particules pigmentaires auto-liantes en suspension ou dispersion aqueuses, co-broyer la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant; ou
- e) éventuellement pour obtenir les particules pigmentaires auto-liantes sèches, sécher la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d).

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que la ou les suspensions aqueuses de matières inorganiques formées à l'étape a) contiennent de 1 % à 80 % en poids sec de matières inorganiques, et plus préférentiellement de 15 % à 60 % en poids sec de matières inorganiques.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que la ou les suspensions aqueuses formées à l'étape a) peuvent contenir une ou plusieurs matières inorganiques, notamment des oxydes métalliques, des hydroxydes, des sulfites, des silicates et des carbonates, telles que le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, le dioxyde de titane, le blanc satin ou le trihydroxyde d'aluminium et leurs mélanges. Préférentiellement, ladite ou lesdites matières inorganiques peuvent être du carbonate de calcium, sous forme naturelle ou sous forme précipitée, plus préférentiellement du carbonate de calcium naturel, et très préférentiellement un carbonate de calcium naturel choisi parmi la craie, le marbre, la calcite, ou leurs mélanges.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisée en ce que la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant formées à l'étape b) contiennent de 1 % à 50 % en poids d'au moins un liant, et plus préférentiellement de 5 % à 20 % en poids d'au moins un liant.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le ou les liants de l'étape b) sont choisis parmi les latex semi-cristallins, préférentiellement parmi les émulsions de cires de polyéthylène ou les copolymères sous leur forme neutralisée du polyéthylène avec d'autres unités monomères tels que l'acide acrylique ou d'autres monomères ou leurs mélanges, ou parmi les latex en émulsion ou les solutions de liants solubles tels que l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle, l'amidon, la caséine, les protéines, la carboxyméthylcellulose (CMC), l'éthylhydroxyéthylcellulose (EHEC) ou autres, ou leurs mélanges.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que selon cette variante, les latex semi-cristallins sont choisis préférentiellement parmi les émulsions de cire de polyéthylène ou les copolymères sous leur forme neutralisée du polyéthylène avec d'autres unités monomères tels que l'acide acrylique ou d'autres monomères ou leurs mélanges, et les latex en émulsion sont choisis préférentiellement parmi les copolymères d'esters acryliques.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que selon l'étape c), la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) et la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à l'étape b) sont ensuite co broyées, afin d'obtenir une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes, comprenant au moins une matière inorganique et au moins un liant.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que selon l'étape d) la suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes obtenue à l'étape c) est ensuite co-broyée avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses comprenant au moins un liant.

La Demanderesse a pu observer que les liants s'adsorbent à la surface des matières minérales, créant ainsi des liaisons chimiques et physiques caractéristiques de particules auto-liantes, sans avoir recours à un agent dispersant ou un tiers additif, comme l'illustrent les figures des différents exemples.

Le procédé de co broyage est réalisé par toutes les techniques bien connues de l'homme du métier.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d) est caractérisée en ce que le ratio entre les matières inorganiques et les liants contenus dans la suspension obtenue est compris entre 99 et 1 exprimé en parts de poids, et plus préférentiellement entre 70 et 30 exprimé en parts de poids.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que d'une manière préférentielle, la composition de ladite suspension aqueuse est comprise entre 5 % et 80 % en poids de matières inorganiques, entre 1 % et 30 % en poids de liants, et entre 19 % et 94 % en poids d'eau. Plus préférentiellement, ladite suspension aqueuse contient entre 20 % et 40 % en poids de matières inorganiques, entre 5 % et 20 % en poids de liants, et entre 40 % et 75 % en poids d'eau.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que de plus, selon une variante, une forme préférentielle de la

suspension aqueuse formée à l'étape c) ou à l'étape d), est caractérisée en ce que les particules pigmentaires auto-liantes ont un diamètre moyen de particules compris entre 0,1 μm et 10 μm , et préférentiellement entre 0,1 μm et 2 μm , mesurée au moyen d'un granulomètre MasterSizerTM S commercialisé par la société MALVERN.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que cette suspension ou dispersion aqueuse obtenue à l'étape c) du procédé selon l'invention est auto-liante telle que le démontre l'exemple 1.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que selon une variante possible, après l'étape c) ou l'étape éventuelle d), suivent les deux étapes :

- f) d'augmentation de la concentration de la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou d) par concentration thermique ou mécanique ;
- g) de dispersion de la suspension aqueuse obtenue à l'étape f) par la mise en oeuvre d'au moins un agent dispersant et/ou d'au moins un agent mouillant.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes, sous forme sèche ou sous forme d'une suspension ou une dispersion aqueuse, caractérisé en ce que ledit procédé consiste en les étapes suivantes:

- a) former une ou plusieurs suspensions aqueuses d'au moins une matière inorganique et la ou les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c) définie ci-après;
- b) former ou prendre une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant et la ou les introduire dans le

8a

broyeur défini à l'étape a) en vue de l'étape c) définie ci-après, cette ou ces solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses ne renfermant que ledit au moins un liant;

- c) co-broyer la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) avec la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à l'étape b) de manière à obtenir une suspension ou dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes;
- d) éventuellement pour l'obtention de particules pigmentaires auto-liantes en suspension ou dispersion aqueuses, co-broyer la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant; ou
- e) éventuellement pour obtenir les particules pigmentaires auto-liantes sèches, sécher la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d);
- f) augmenter la concentration de la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou d) par une méthode de concentration thermique ou mécanique; et
- g) disperser la suspension aqueuse obtenue à l'étape f) à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou au moins un agent mouillant.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que selon cette variante, ledit ou lesdits agents dispersants sont sélectionnés parmi les polymères et/ou les copolymères acryliques ou vinyliques ou allyliques, tels que par exemple les homopolymères ou les copolymères, dans leur forme totalement acide ou partiellement neutralisés ou totalement neutralisés, par des agents de neutralisation contenant des cations monovalents ou polyvalents ou des amines ou leurs mélanges, d'au moins un des monomères tels que les

8b

acides acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, l'anhydride maléïque ou l'acide isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, l'acide angélique, et/ou leurs esters respectifs comme les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, d'aryle, d'alkylaryle, d'arylalkyle et en particulier comme l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acrylamide et/ou le méthacrylamide, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le chlorure ou le sulfate de méthacrylamido propyle triméthyle ammonium, le chlorure d'éthyle ou le sulfate de méthacrylate de triméthyle ammonium, ainsi que leurs homologues acrylate et acrylamide, quaternisés ou non, et/ou le chlorure de diméthylallyle, la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alpha-méthyl-styrène, le styrène sulfonate de sodium, le vinylméthylether, l'allylamine.

Ce ou ces agents dispersants peuvent aussi être choisis parmi au moins un desdits monomères ou leurs mélanges, polymérisés en présence d'au moins une matière minérale.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'à l'étape g) le ou les agents dispersants sont:

un ou des polymères et/ou copolymères acryliques ou vinyliques ou allyliques,

un ou des homopolymères ou copolymères, dans leur forme totalement acide ou partiellement neutralisés ou totalement neutralisés, par des agents de neutralisation contenant des cations monovalents ou polyvalents ou des amines ou leurs mélanges, d'au moins un des monomères choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'anhydride maléïque, l'acide isocrotonique, l'acide aconitique, l'acide mésaconique, l'acide sinapique, l'acide undécylénique, l'acide angélique, les

8c

acrylates d'alkyle, les acrylates d'aryle, les acrylates d'alkylaryle, les acrylates d'arylalkyles, les méthacrylates d'alkyle, les méthacrylate d'aryle, les méthacrylate d'alkylaryle, les méthacrylate d'arylalkyle, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le chlorure de méthacrylamido propyle triméthyle ammonium, le sulfate de méthacrylamido propyle triméthyle ammonium, le chlorure d'éthyle de méthacrylate de triméthyle ammonium, le sulfate de méthacrylate de triméthyle ammonium, leurs homologues acrylate et acrylamide, leurs homologues acrylate et acrylamide quaternisés, le chlorure de diméthylallyle, la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alpha-méthyl-styrène, le styrène sulfonate de sodium, le vinylméthylether, l'allylamine et leurs mélanges, éventuellement polymérisés en présence d'au moins une matière minérale.

En outre, il faut noter que l'optimisation du poids moléculaire de cet ou de ces agents dispersants dépend de leur nature chimique.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'à l'étape g) on ajoute de 0.01 % à 2 % en poids du ou des agents dispersants. De préférence, ladite dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes peut contenir entre 0,01 % et 2 % en poids d'agents dispersants.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'à l'étape g) on ajoute de 0,01 % à 5 % en poids d'au moins un agent mouillant. De préférence, selon cette variante, la dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes peut contenir entre 0,01 % et 5 % en poids d'agents de mouillage.

8d

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que dans une dernière étape e), la suspension ou la dispersion aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d) peut être séchée, de manière à obtenir des particules pigmentaires auto-liantes sous forme sèche, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, et éventuellement au moins un agent dispersant et au moins un agent de mouillage.

De préférence, cette étape est réalisée par toute méthode de séchage connue, et préférentiellement par une méthode de séchage par atomisation en milieu dilué.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le résultat de l'étape e) consiste en des particules pigmentaires auto-liantes sous forme sèche, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, caractérisées en ce qu'elles contiennent entre 70 % et 97,5 % en poids de matières inorganiques, et entre 2,5 % et 30 % en poids de liants, et plus préférentiellement entre 85 % et 95 % en poids de matières inorganiques et entre 5 % et 15 % en poids de liants.

Une autre réalisation de l'invention concerne un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que de plus, dans une variante et selon une forme préférée, le diamètre moyen desdites particules pigmentaires auto-liantes est compris entre 5 μm et 100 μm , et plus préférentiellement entre 10 μm et 30 μm , mesuré au moyen d'un granulomètre MasterSizerTM S commercialisé par la société MALVERN.

Une autre réalisation de l'invention concerne une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par un procédé tel que ci-dessus défini.

8e

Une autre réalisation de l'invention concerne une dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, telle qu'obtenue par un procédé tel que ci-dessus défini, caractérisée en ce qu'elle contient entre 5 % et 80 % en poids de matières inorganiques, entre 1 % et 30 % en poids de liants, entre 19 % et 94 % en poids d'eau, entre 0,01 % et 2 % en poids d'au moins un agent dispersant et/ou entre 0,01 % et 5 % en poids d'au moins un agent mouillant.

Une autre réalisation de l'invention concerne une dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, telle qu'obtenue par un procédé tel que ci-dessus défini, caractérisée en ce qu'elle contient entre 20 % et 40 % en poids de matières inorganiques, entre 5 % et 20 % en poids de liants, entre 40 % et 75 % en poids d'eau, entre 0,01 % et 2 % en poids d'au moins un agent dispersant et/ou entre 0,01 % et 5 % en poids d'au moins un agent mouillant.

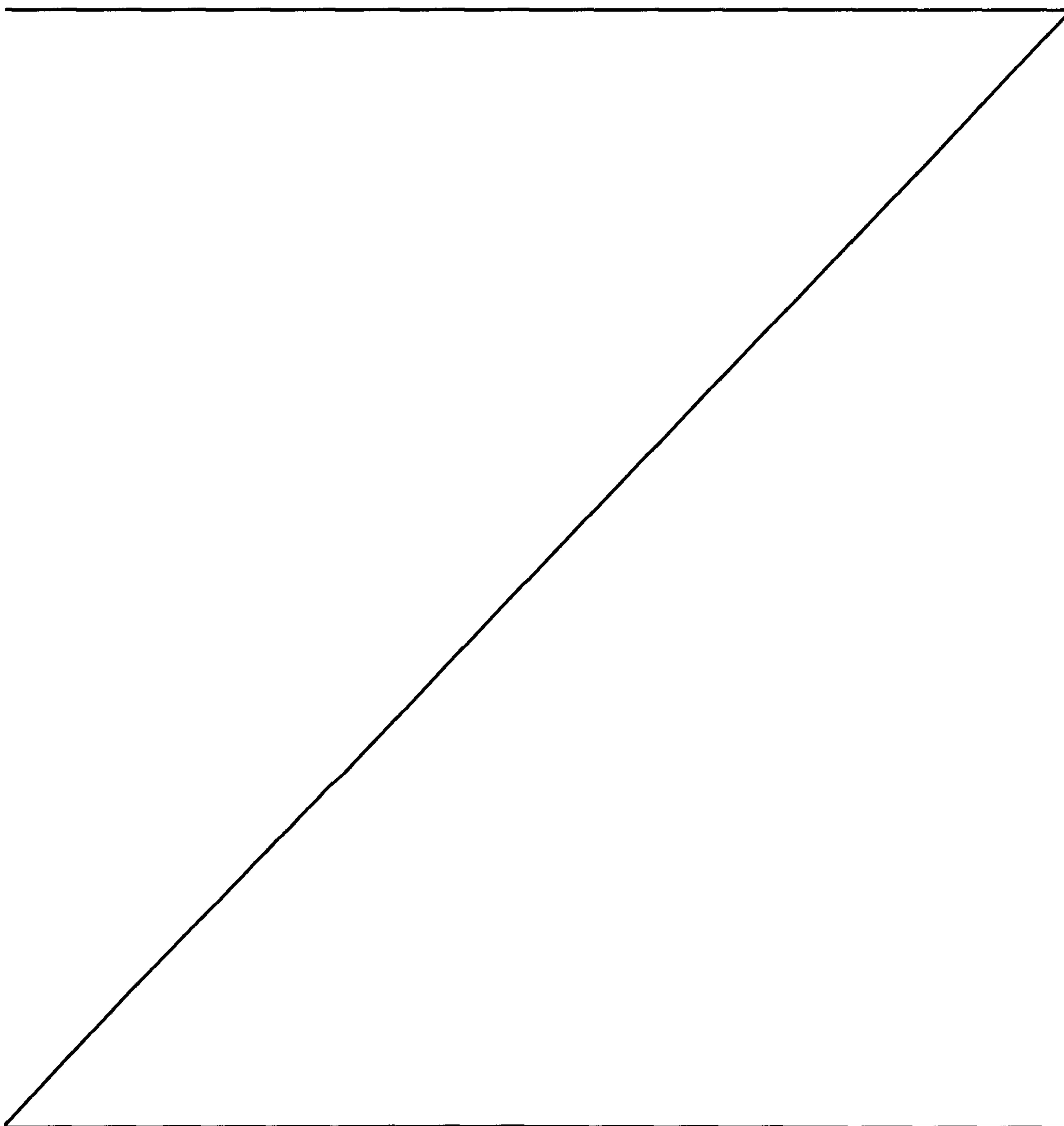
Une autre réalisation de l'invention concerne des particules pigmentaires auto-liantes, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, obtenues par un procédé tel que ci-dessus défini, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 70 % à 97,5 % en poids d'au moins une matière inorganique et de 2,5 % à 30 en poids d'au moins un liant.

Une autre réalisation de l'invention concerne des particules pigmentaires auto-liantes, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, obtenues par un procédé tel que ci-dessus défini, caractérisées en ce qu'elles contiennent entre 85 % et 95 % en poids d'au moins une matière inorganique et de 5 % à 15 % en poids d'au moins un liant

L'invention va maintenant être illustrée à travers des exemples qui ne sauraient en limiter la portée.

Exemple 1

Cet exemple concerne le procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes en suspension aqueuse à partir de marbre et de deux suspensions de liants.



Pour ce faire, la première étape a) du procédé consiste à former une suspension aqueuse de 1000 grammes en poids sec de marbre ayant un diamètre de particule moyen de 0,8 μm en mettant en suspension le marbre dans l'eau à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 %.

5

On effectue ensuite l'étape b) du procédé par dilution d'une suspension aqueuse de liant Acronal™ S728 commercialisé par la société BASF jusqu'à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 %.

10

L'étape c) est réalisée par introduction successive de la suspension de marbre et la suspension de liant dans un broyeur du type Dyno-Mill™ avec un cylindre fixe, un impulseur tournant, et dont le corps broyant consiste en des billes de verre avec un diamètre compris entre 1,0 mm et 1,4 mm.

15

Après 16 minutes de broyage, on procède ensuite à l'étape d) par ajout dans le broyeur d'une deuxième suspension aqueuse de liant obtenue par dilution, jusqu'à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 % du Polygen™ WE4 commercialisé par la société BASF.

20

Le volume total occupé par le corps broyant est égal à 460 cm^3 alors que son poids est égal à 820 g.

La chambre de broyage a un volume de 600 cm^3 .

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 m.s^{-1} .

25

La suspension de carbonate de calcium est recyclée à un taux de 33 litres / heure.

La température durant chaque test de broyage est maintenue approximativement à 25 C.

30

A la fin du broyage (85 minutes), un échantillon de la suspension obtenue de particules pigmentaires auto-liantes est retiré dans un flacon. La granulométrie de la suspension est mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et est telle que 85 % des particules ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 1 μm .

Le produit ainsi obtenu est une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes possédant une teneur en poids de matière sèche en carbonate de calcium égale à 20 %, un diamètre moyen de particules égal à 0,5 μm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S, et un ratio marbre / Acronal™ S728 / Polygen™ WE4
5 égal à 100 / 9,5 / 0,5 en parts en poids de matière sèche.

Dans cet exemple, l'illustration de la différence entre le couplage minéral-liant des particules pigmentaires auto-liantes d'une part, et pour un simple mélange d'autre part, est illustrée en utilisant un appareil d'analyse thermique différentielle (ATD)
10 TGA/SDTA 851e, commercialisé par la société METTLER TOLEDO™. Les conditions de chauffage étant : une montée en température de 5 °C par minute, de 25 C à 350 °C.

15 En comparaison, on a réalisé les mêmes mesures sur les produits purs (marbre et liant).

La figure 1 illustre la différence entre le couplage minéral-liant des particules pigmentaires auto-liantes selon l'invention, et un simple mélange minéral-liant.

20 Pour démontrer l'aptitude au caractère auto-liant des particules pigmentaires ainsi obtenues, des comprimés ont été formulés au moyen d'un procédé de filtration par membrane.

On utilise un appareil du type filtre-presse à haute pression, fabriqué à partir d'un tube creux en acier. Ledit tube est fermé en haut par un couvercle et contient en bas la
25 membrane de filtration.

On introduit alors un volume de 80 ml soit d'une suspension contenant uniquement la
30 matière inorganique (et qui sert à fabriquer les échantillons de référence) soit d'une suspension selon l'invention (et qui sert à fabriquer les échantillons à tester).

On applique alors une pression constante de 15 bars qui permet d'éliminer l'eau, jusqu'à obtenir un comprimé ayant une épaisseur de 20 mm.

Les échantillons sont ensuite séchés à l'air libre pendant 1 semaine.

Le dispositif et la méthode utilisés sont décrits en détails dans le document « Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity » (Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, pp. 91-102),

5 Les blocs solides quasi-cylindriques de particules pigmentaires ont été broyés en utilisant un broyeur à disque (Jean Wirtz, Phoenix 4000) sous forme d'échantillons à la forme de disques de diamètre 25 mm et d'épaisseur approximative 15 mm. La procédure est décrite dans le document « Fluid transport into porous coating structures : some novel findings » (Tappi Journal, 83 (5), 2000, pp. 77-78).

10

Les échantillons obtenus ont subi un test de résistance à l'écrasement sur une machine de tension Zwick-Roell avec une unité de contrôle WN158988 utilisant un système tige/plat (avec un bout semisphérique). La force de la cellule est de 20 kN.

15

Les échantillons sont écrasés à une vitesse de $3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ sur une longueur de 10 mm. Les valeurs de la force pour une déformation de 2 mm sont illustrées sur la figure 2 pour cet exemple et les exemples suivants.

20

La figure 2 illustre le pouvoir auto-liant pour les particules pigmentaires auto-liantes selon l'invention: mesure de la force lors du test à l'écrasement pour une déformation de 2 mm pour :

- des échantillons d'une suspension de particules pigmentaires auto-liantes selon l'invention,
- 25 - des échantillons formulés selon la méthode décrite dans l'exemple 1 à partir d'une suspension aqueuse contenant uniquement la matière minérale utilisée dans l'invention (2)

30

La figure 2 démontre clairement que le procédé selon l'invention permet d'obtenir des particules pigmentaires auto-liantes, où les forces de cohésion interparticulaires entre les particules minérales sont beaucoup plus élevées que dans le cas de la matière minérale initiale. On observe ce phénomène pour l'exemple 1, mais aussi pour les exemples 2 à 4 qui vont être décrits ultérieurement.

Les tableaux 1 et 1 bis indiquent la répartition granulométrique des particules selon l'invention, et des particules minérales initiales.

	Taille de particules (μm)	Quantité de particules en volume (%) (1)	Quantité de particules en volume (%) (2)
5	< 71	100	100
	< 45	100	100
10	< 25	100	100
	< 10	100	99
	< 5	100	96
15	< 2	98	84
	< 1	85	59
	< 0.7	71	
	< 0.5	52	24
20	< 0.2	4	6
	< 0.1	0	1

Tableau 1 : répartition granulométrique telle que mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ dans le cas de la suspension de particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1), à l'aide d'un Sedigraph™ 5100 commercialisé par la société MICROMERITICS dans le cas de la suspension de matière inorganique de départ (2).

30

	1	2
D ₅₀ (%)	0,48	0,85
D ₉₀ (%)	1,21	-

Tableau 1 bis : valeur des paramètres D_{50} (%) et D_{90} (%) (mesures du diamètre pour lequel respectivement 50 % et 90 % en volume des particules possèdent un diamètre inférieur ou égal à cette valeur pour :

- 5 - les particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1)
- la matière inorganique de départ (2)

10 Les tableaux 1 et 1 bis démontrent une réduction notable des tailles de particules, dans le cas des particules pigmentaires auto-liantes obtenues selon l'invention, par rapport à la matière inorganique initiale.

Exemple 2

15

Cet exemple concerne le procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes en suspension aqueuse à partir de marbre et d'un liant styrène-butadiène.

20 Pour cela, la première étape a) du procédé consiste à former une suspension aqueuse de marbre ayant un diamètre moyen de particules de $0,85 \mu\text{m}$, en mettant en suspension le marbre dans l'eau à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 %.

Pour la deuxième étape b) du procédé, on utilise une suspension aqueuse de liant DL 966 de DOW CHEMICALS à une teneur en poids de 50 %.

25

Ensuite, on procède à l'étape c) du procédé en co-broyant la suspension de marbre obtenue à l'étape a) avec la suspension de liant obtenue à l'étape b) avec le même matériel que celui utilisé dans l'exemple 1.

30

A la fin du broyage (30 minutes), un échantillon de la suspension obtenue de particules pigmentaires auto-liantes est retiré dans un flacon. La granulométrie de la suspension est mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et est telle que 75 % des particules ont un diamètre moyen inférieur ou égal à $1 \mu\text{m}$.

Le produit ainsi obtenu est une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes possédant une teneur en poids de matière sèche en carbonate de calcium égale à 21 %, un diamètre moyen de particules égale à 0,65 μm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et un ratio carbonate de calcium / liant égal à 100 / 10 en parties en poids.

Le pouvoir liant desdites particules a été mesuré par un test d'écrasement selon la méthode décrite dans l'exemple 1, et est illustré sur la figure 2. Celle-ci démontre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir des particules pigmentaires auto-liantes, où les forces de cohésion interparticulaires entre les particules minérales sont beaucoup plus élevées que dans le cas de la matière minérale initiale.

Les tableaux 2 et 2 bis indiquent la répartition granulométrique des particules selon l'invention, et des particules minérales initiales.

Taille de particules (μm)	Quantité de particules en volume (%) (1)	Quantité de particules en volume (%) (2)
< 71	100	100
< 45	100	100
< 25	100	100
< 10	100	99
< 5	100	96
< 2	98	84
< 1	75	59
< 0,7	54	
< 0,5	35	24
< 0,2	5	6
< 0,1	1	1

Tableau 2 : répartition granulométrique telle que mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ dans le cas de la suspension de particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon

l'invention (1), à l'aide d'un Sedigraph™ 5100 commercialisé par la société MICROMERITICS dans le cas de la suspension de matière inorganique de départ (2)

5

	1	2
D ₅₀ (%)	0,65	0,85
D ₉₀ (%)	2,00	

Tableau 2 bis : valeur des paramètres D₅₀ (%) et D₉₀ (%) (mesures du diamètre pour lequel respectivement 50 % et 90 % en volume des particules possèdent un diamètre inférieur ou égal à cette valeur) pour :

10

- les particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1)
- la matière inorganique de départ (2)

15

Les tableaux 2 et 2 bis démontrent une réduction notable des tailles de particules, dans le cas des particules pigmentaires auto-liantes obtenues selon l'invention, par rapport à la matière inorganique initiale.

20

Exemple 3

25

Cet exemple concerne le procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes en suspension aqueuse à partir de carbonate de calcium précipité (PCC) et de deux suspensions de liants.

30

Pour ce faire, la première étape du procédé a) consiste à réaliser une suspension aqueuse de carbonate de calcium précipité ayant un diamètre moyen de 1,8 µm, en mettant en suspension le carbonate de calcium précipité dans l'eau à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 %.

Pour la deuxième étape b) du procédé, on utilise une première suspension aqueuse de liant Acronal™ S728 commercialisé par la société BASF à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 % et une deuxième suspension aqueuse de liant Polygen™

WE4 commercialisé par la société BASF à une teneur en poids de matière sèche égale à 20 %.

5 Ensuite, les trois suspensions sont co-broyées avec le même matériel que celui de l'exemple 1.

10 A la fin du broyage (30 minutes), un échantillon de la suspension obtenue de particules pigmentaires auto-liantes est retiré dans un flacon. La granulométrie de la suspension est mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et est telle que 83 % des particules ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 1 µm.

15 Le produit ainsi obtenu est une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes possédant une teneur en poids de matière sèche en carbonate de calcium précipité égale à 20 %, un diamètre moyen de particules égale à 0,53 µm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et un ratio PCC / Acronal™ S728 / Polygen™ WE4 égal à 100 / 9,5 / 0,5 en parts en poids de matière sèche.

20 Le pouvoir liant desdites particules a été mesuré par un test d'écrasement selon la méthode décrite dans l'exemple 1, et est illustré sur la figure 2. Celle-ci démontre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir des particules pigmentaires auto-liantes, où les forces de cohésion interparticulaires entre les particules minérales sont beaucoup plus élevées que dans le cas de la matière minérale initiale.

25 Les tableaux 3 et 3 bis indiquent la répartition granulométrique des particules selon l'invention, et des particules minérales initiales.

Taille de particules (μm)	Quantité de particules en volume (%) (1)	Quantité de particules en volume (%) (2)
< 71	100	100
< 45	100	100
< 25	100	100
< 10	100	100
< 5	100	96
< 2	98	59
< 1	83	38
< 0,7	65	29
< 0,5	47	21
< 0,2	9	5
< 0,1	1	1

Tableau 3 : répartition granulométrique telle que mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ dans le cas de la suspension de particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1), à l'aide d'un Sedigraph™ 5100 commercialisé par la société MICROMERITICS dans le cas de la suspension de matière inorganique de départ (2)

10

	1	2
D ₅₀ (%)	0,53	1,57
D ₉₀ (%)	2,00	6,0

15

Tableau 3 bis : valeur des paramètres D₅₀ (%) et D₉₀ (%) (mesures du diamètre pour lequel respectivement 50 % et 90 % en volume des particules possèdent un diamètre inférieur ou égal à cette valeur) pour :

- les particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1)
- la matière inorganique de départ (2)

20

Les tableaux 3 et 3 bis démontrent une réduction notable des tailles de particules, dans le cas des particules pigmentaires auto-liantes obtenues selon l'invention, par rapport à la matière inorganique initiale.

5

Exemple 4

10 Cet exemple concerne le procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes en suspension aqueuse à partir d'un mélange de talc et de dioxyde de titane et d'une solution de liants obtenue par mélange d'amidon et d'alcool polyvinylique.

15 Pour ce faire, la première étape a) du procédé selon l'invention consiste à réaliser une suspension aqueuse de talc ayant un diamètre moyen de 13 μm et de dioxyde de titane ayant un diamètre moyen inférieur à 0,2 μm , en mettant en suspension le talc et le dioxyde de titane (dans un rapport 1:1 en poids sec) dans l'eau à une teneur en poids de matière sèche égale à 48 %.

20 L'étape b) du procédé selon l'invention est effectuée en diluant une suspension aqueuse d'alcool polyvinylique MowiolTM 4-88 commercialisé par la société OMYA Peralta jusqu'à une teneur en poids de matière sèche égale à 34 %, sous agitation pendant 20 minutes et à une température de 90 °C et en préparant une solution d'amidon à une teneur en matière sèche égale à 22 % sous agitation pendant 25 minutes et à une température de 90 °C.

Ensuite, la suspension résultante est co-broyée avec le même matériel que dans l'exemple 1.

30 A la fin du broyage (30 minutes), un échantillon de la suspension obtenue de particules pigmentaires auto-liantes est retiré dans un flacon. La granulométrie de la suspension est mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizerTM S commercialisé par la société MALVERNTM et est telle que 28 % des particules ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 1 μm .

Le produit ainsi obtenu est une suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes possédant une teneur en poids de matière sèche en talc et dioxyde de titane égale à 37 %, un diamètre moyen de particules égale à 46 μm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ et un ratio talc et dioxyde de titane / liants polymériques égal à 100 / 10 en parties en poids.

Le pouvoir liant desdites particules a été mesuré par un test d'écrasement selon la méthode décrite dans l'exemple 1, et est illustré sur la figure 2. Celle-ci démontre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir des particules pigmentaires auto-liantes, où les forces de cohésion interparticulaires entre les particules minérales sont beaucoup plus élevées que dans le cas de la matière minérale initiale.

Les tableaux 4 et 4 bis indiquent la répartition granulométrique des particules selon l'invention, et des particules minérales initiales.

Taille de particules (μm)	Quantité de particules en volume (%) (1)	Quantité de particules en volume (%) (2)
< 71	100	99
< 45	97	91
< 25	86	70
< 10	54	41
< 5	37	32
< 2	29	27
< 1	28	25
< 0,7	27	23
< 0,5	24	20
< 0,2	5	6
< 0,1		1

Tableau 4 : répartition granulométrique telle que mesurée à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN™ dans le cas de la suspension de particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon

l'invention (1), à l'aide d'un Sedigraph™ 5100 commercialisé par la société MICROMERITICS dans le cas de la suspension de matière inorganique de départ (2)

	1	2
D ₅₀ (%)	8,9	14,3
D ₉₀ (%)	9,0	15,0

Tableau 4 bis : valeur des paramètres D₅₀ (%) et D₉₀ (%) (mesures du diamètre pour lequel respectivement 50 % et 90 % en volume des particules possèdent un diamètre inférieur ou égal à cette valeur) pour :

- les particules pigmentaires auto-liantes obtenue à partir du procédé selon l'invention (1)
- la matière inorganique de départ (2)

Les tableaux 4 et 4 bis démontrent une réduction notable des tailles de particules, dans le cas des particules pigmentaires auto-liantes obtenues selon l'invention, par rapport à la matière inorganique initiale.

Exemple 5

Cet exemple illustre une variante du procédé de préparation selon l'invention de particules pigmentaires auto-liantes en suspension aqueuse à partir de marbre et de deux suspensions de liants.

Pour ce faire, on réalise avec le même matériel et les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1, la suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes de l'exemple 1, possédant une teneur en poids de matière sèche en carbonate de calcium égale à 20 %, un diamètre moyen de particules égal à 0,50 µm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizer™ S, et un ratio marbre /Acronal™ S728 / Polygen™ WE4 égal à 100/9,5/0,5 en parts en poids de matière sèche.

Une fois obtenue cette suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes, on introduit cette suspension dans une centrifugeuse de type Rouan YXY tournant à une vitesse de 5500 tour/min afin d'en augmenter sa concentration en matière sèche.

Après 6 minutes de centrifugation, la suspension aqueuse obtenue a une teneur en matière sèche égale à 58 %.

Une fois obtenue, cette suspension aqueuse concentrée de particules pigmentaires auto-liantes, on réalise la dispersion de cette suspension à l'aide d'un agitateur PendraulikTM tournant à une vitesse égale à 3000 tours/min et en ajoutant consécutivement 0,5 % en poids sec par rapport au poids sec de particules pigmentaires d'un agent de mouillage, copolymère styrène / acrylate de butyle / acide méthacrylique / acide acrylique et 0,1 % en poids sec par rapport au poids sec de particules pigmentaires d'un agent dispersant, copolymère acide acrylique / anhydride maléique, puis la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une concentration en matière sèche égale à 55 %.

La viscosité BrookfieldTM obtenue est alors égale à 106 mPa.s à 100 tours/min.

20

Exemple 6

Cet exemple illustre encore une autre variante du procédé selon l'invention.

Pour ce faire, on réalise avec le même matériel et les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1, la suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes de l'exemple 1, possédant une teneur en poids de matière sèche en carbonate de calcium égale à 20 %, un diamètre moyen de particules égal à 0,50 μm mesuré à l'aide d'un granulomètre MasterSizerTM S, et un ratio marbre /AcronalTM S728 / PolygenTM WE4 égal à 100/9,5/0,5 en parts en poids de matière sèche.

30

Une fois réalisée cette suspension de particules pigmentaires auto-liantes, on met en œuvre un filtre presse afin d'augmenter la concentration en matière sèche de la suspension jusqu'à une valeur égale à 65,4 %.

Une fois obtenue cette suspension aqueuse concentrée de particules pigmentaires auto-liantes, on réalise la dispersion de cette suspension à l'aide d'un agitateur Pendraulik™ tournant à une vitesse égale à 3000 tours/min et en ajoutant consécutivement 0,17 % en poids sec, par rapport au poids sec de particules pigmentaires, d'un agent mouillant (Tamol™ NN9104) et 0,59 % en poids sec, par rapport au poids sec de particules pigmentaires, d'un agent dispersant (Coatex P70).

La viscosité Brookfield™ mesurée après 14 jours de stockage, est égale à 1630 mPa.s à 100 tours/min.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes, sous forme sèche ou sous forme d'une suspension ou une dispersion aqueuse, caractérisé en ce que ledit procédé consiste en les étapes suivantes:

- a) former une ou plusieurs suspensions aqueuses d'au moins une matière inorganique et la ou les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c) définie ci-après;
- b) former ou prendre une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant et la ou les introduire dans le broyeur défini à l'étape a) en vue de l'étape c) définie ci-après, cette ou ces solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses ne renfermant que ledit au moins un liant;
- c) co-broyer la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) avec la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à l'étape b) de manière à obtenir une suspension ou dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes; et
- d) éventuellement pour l'obtention de particules pigmentaires auto-liantes en suspension ou dispersion aqueuses, co-broyer la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant; ou
- e) éventuellement pour obtenir les particules pigmentaires auto-liantes sèches, sécher la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d).

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la ou les suspensions aqueuses de matières inorganiques formées à l'étape a) contiennent de 1 % à 80 % en poids sec de matières inorganiques.
3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que la ou les suspensions aqueuses de matières inorganiques formées à l'étape a) contiennent de 15 % à 60 % en poids sec de matières inorganiques.
4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite ou lesdites matières inorganiques sont choisies dans le groupe constitué par les oxydes métalliques, les hydroxydes, les sulfites, les silicates, les carbonates, et leurs mélanges.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite ou lesdites matières inorganiques sont choisies dans le groupe constitué par le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, le dioxyde de titane, le blanc satin, le trihydroxyde d'aluminium et leurs mélanges.
6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que ladite ou lesdites matières inorganiques sont choisies dans le groupe constitué par des carbonates de calcium sous forme naturelle, des carbonates de calcium sous forme précipitée et leurs mélanges.
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que ladite ou lesdites matières inorganiques sont un carbonate de calcium naturel choisi dans le groupe constitué par la craie, le marbre, la calcite et leurs mélanges.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant formées à l'étape b) contiennent de 1 % à 50 % en poids d'au moins un liant.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant formées à l'étape b) contiennent de 5 % à 20 % en poids d'au moins un liant.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le ou les liants de l'étape b) sont choisis dans le groupe constitué par les latex semi-cristallins, les latex en émulsion et les solutions de liants solubles.
11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le ou les liants de l'étape b) sont choisis dans le groupe constitué par l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle, l'amidon, la caséine, les protéines, la carboxyméthylcellulose (CMC), l'éthylhydroxyéthylcellulose (EHEC), et leurs mélanges.
12. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que les latex semi-cristallins sont choisis dans le groupe constitué par les émulsions de cires de polyéthylène, les copolymères sous leur forme neutralisée du polyéthylène avec d'autres unités monomères et leurs mélanges.
13. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que les latex semi-cristallins sont choisis dans le groupe constitué par les émulsions de cires de polyéthylène, les copolymères sous leur forme neutralisée du polyéthylène avec d'autres unités monomères choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique et d'autres monomères, et leurs mélanges.
14. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que les latex en émulsion sont choisis dans le groupe constitué par les copolymères d'esters acryliques.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que la suspension formée à l'étape c) possède un ratio entre les matières inorganiques et les liants contenus dans la suspension obtenue compris entre 99 et 1 exprimé en parts de poids.

16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que le ratio entre les matières inorganiques et les liants contenus dans la suspension obtenue est compris entre 70 et 30 exprimé en parts de poids.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que les particules pigmentaires auto-liantes ainsi formées ont un diamètre moyen de particules compris entre 0,1 μm et 10 μm mesuré au moyen d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN.

18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que les particules pigmentaires auto-liantes ainsi formées ont un diamètre moyen de particules compris entre 0,1 μm et 2 μm , mesuré au moyen d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN.

19. Procédé de préparation de particules pigmentaires auto-liantes, sous forme sèche ou sous forme d'une suspension ou une dispersion aqueuse, caractérisé en ce que ledit procédé consiste en les étapes suivantes:

- a) former une ou plusieurs suspensions aqueuses d'au moins une matière inorganique et la ou les introduire dans un broyeur en vue de l'étape c) définie ci-après;
- b) former ou prendre une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant et la ou les introduire dans le broyeur défini à l'étape a) en vue de l'étape c) définie ci-après, cette ou ces solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses ne renfermant que ledit au moins un liant;
- c) co-broyer la ou les suspensions aqueuses obtenues à l'étape a) avec la ou les solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses obtenues à l'étape b) de manière à obtenir une suspension ou dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes;

- d) éventuellement pour l'obtention de particules pigmentaires auto-liantes en suspension ou dispersion aqueuses, co-broyer la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) avec une ou plusieurs solutions ou suspensions ou émulsions aqueuses d'au moins un liant; ou
- e) éventuellement pour obtenir les particules pigmentaires auto-liantes sèches, sécher la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou à l'étape d);
- f) augmenter la concentration de la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou d) par une méthode de concentration thermique ou mécanique; et
- g) disperser la suspension aqueuse obtenue à l'étape f) à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou au moins un agent mouillant.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 18 caractérisé en ce que ledit procédé consiste en outre en les étapes suivantes:

- f) augmenter la concentration de la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) ou d) par une méthode de concentration thermique ou mécanique; et
- g) disperser la suspension aqueuse obtenue à l'étape f) à l'aide d'au moins un agent dispersant et/ou au moins un agent mouillant.

21. Procédé selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce qu'à l'étape g) le ou les agents dispersants sont:

un ou des polymères et/ou copolymères acryliques ou vinyliques ou allyliques,

un ou des homopolymères ou copolymères, dans leur forme totalement acide ou partiellement neutralisés ou totalement neutralisés, par des agents de neutralisation

contenant des cations monovalents ou polyvalents ou des aminés ou leurs mélanges, d'au moins un des monomères choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'anhydride maléïque, l'acide isocrotonique, l'acide aconitique, l'acide mésaconique, l'acide sinapique, l'acide undécylénique, l'acide angélique, les acrylates d'alkyle, les acrylates d'aryle, les acrylates d'alkyllaryle, les acrylates d'arylalkyles, les méthacrylates d'alkyle, les méthacrylates d'aryle, les méthacrylate d'alkyllaryle, les méthacrylates d'arylalkyle, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le chlorure de méthacrylamido propyle triméthyle ammonium, le sulfate de méthacrylamido propyle triméthyle ammonium, le chlorure d'éthyle de méthacrylate de triméthyle ammonium, le sulfate de méthacrylate de triméthyle ammonium, leurs homologues acrylate et acrylamide, leurs homologues acrylate et acrylamide quaternisés, le chlorure de diméthylallyle, la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alpha-methyl-styrène, le styrène sulfonate de sodium, le vinylméthylether, l'allylamine et leurs mélanges, éventuellement polymérisés en présence d'au moins une matière minérale.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisé en ce qu'à l'étape g) on ajoute de 0,01 % à 2 % en poids du ou des agents dispersants.

23. Procédé selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce qu'à l'étape g) on ajoute de 0,01 % à 5 % en poids d'au moins un agent mouillant.

24. Suspension aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par le procédé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 23.

25. Dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, telle qu'obtenue à l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisée en ce qu'elle contient entre 5 % et 80 % en poids de matières inorganiques, entre 1 % et 30 % en poids de liants, entre 19 % et 94 % en poids d'eau, entre 0,01 % et 2 % en poids d'au moins un agent dispersant et/ou entre 0,01 % et 5 % en poids d'au moins un agent mouillant.

26. Dispersion aqueuse de particules pigmentaires auto-liantes contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, telle qu'obtenue à l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisée en ce qu'elle contient entre 20 % et 40 % en poids de matières inorganiques, entre 5 % et 20 % en poids de liants, entre 40 % et 75 % en poids d'eau, entre 0,01 % et 2 % en poids d'au moins un agent dispersant et/ou entre 0,01 % et 5 % en poids d'au moins un agent mouillant.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 caractérisé en ce que les particules pigmentaires auto-liantes formées à l'étape e) contiennent de 70 % à 97,5 % en poids d'au moins une matière inorganique et de 2,5 % à 30 % en poids d'au moins un liant.

28. Procédé selon la revendication 27 caractérisé en ce que les particules pigmentaires auto-liantes formées à l'étape e) contiennent de 85 % à 95 % en poids d'au moins une matière inorganique et de 5 % à 15 % en poids d'au moins un liant.

29. Procédé selon la revendication 27 ou 28 caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules pigmentaires auto-liantes formées à l'étape e) est compris entre 5 μm et 100 μm tel que mesuré à partir d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN.

30. Procédé selon la revendication 29 caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules pigmentaires auto-liantes formées à l'étape e) est compris entre 10 μm et

30 μm tel que mesuré à partir d'un granulomètre MasterSizer™ S commercialisé par la société MALVERN.

31. Particules pigmentaires auto-liantes, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, obtenues par le procédé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 23 et 27 à 30, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 70 % à 97,5 % en poids d'au moins une matière inorganique et de 2,5 % à 30 en poids d'au moins un liant.

32. Particules pigmentaires auto-liantes, contenant au moins une matière inorganique et au moins un liant, obtenues par le procédé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 23 et 27 à 30, caractérisées en ce qu'elles contiennent entre 85 % et 95 % en poids d'au moins une matière inorganique et de 5 % à 15 % en poids d'au moins un liant.

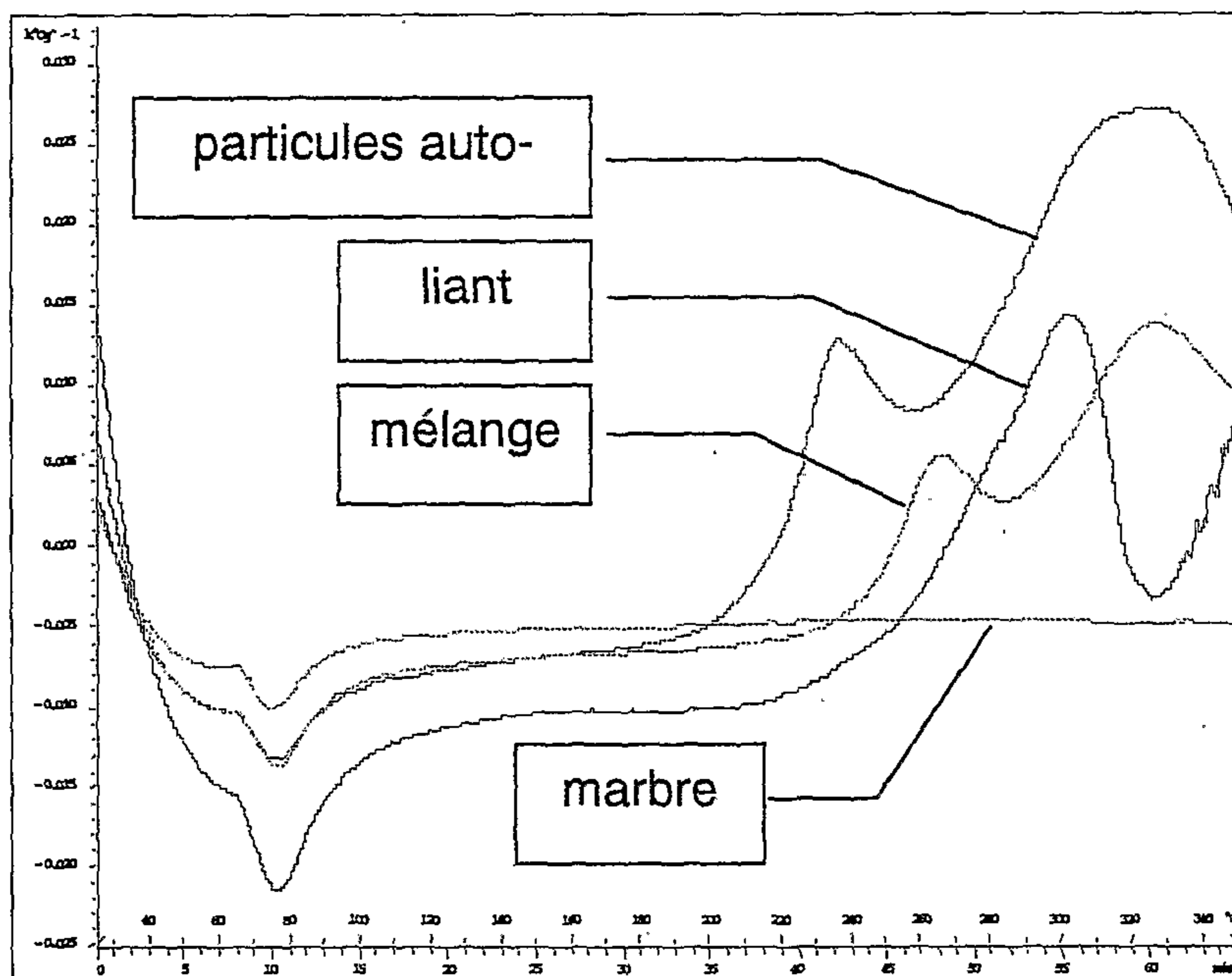


FIG. 1

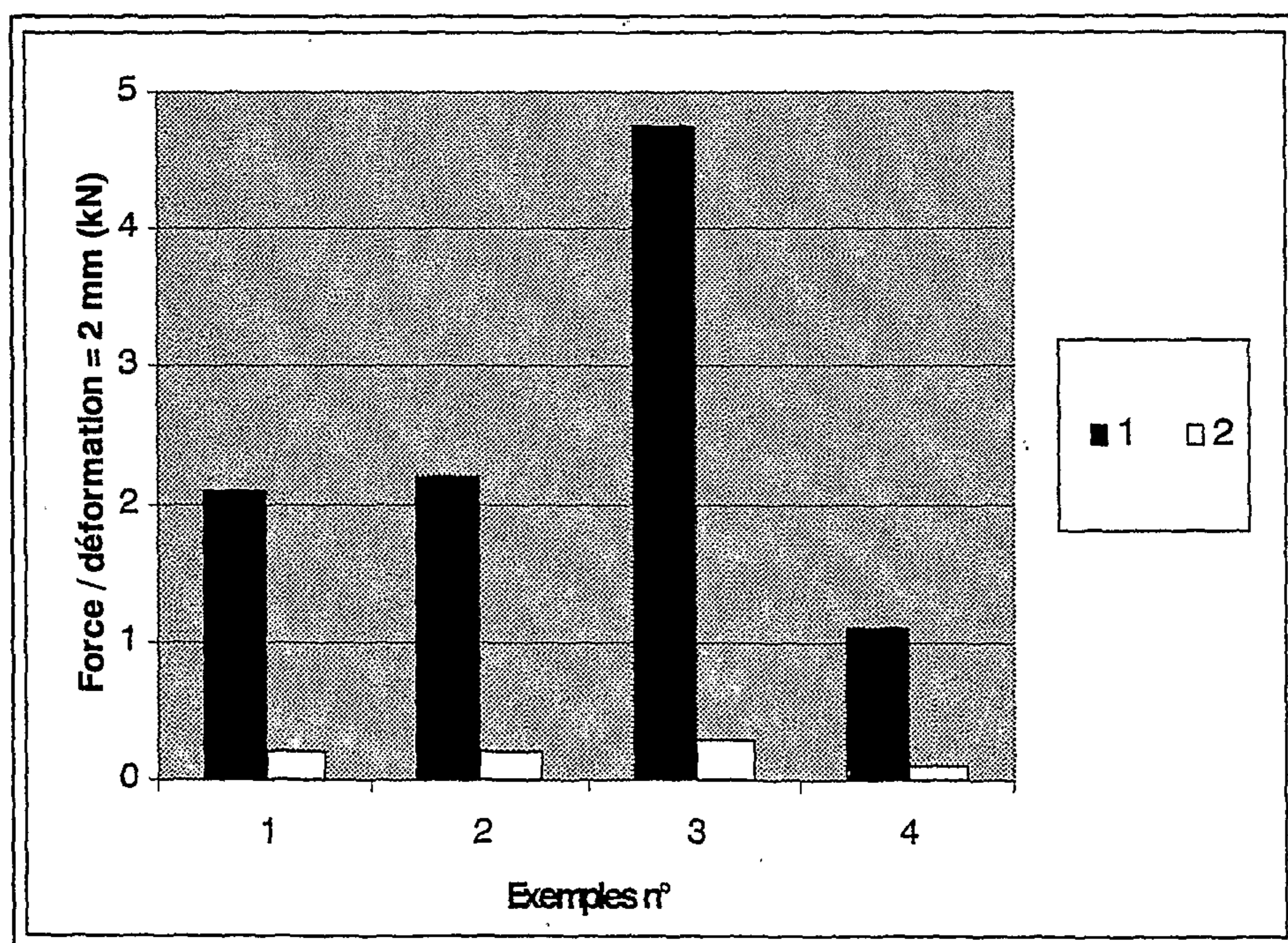


FIG.2

