

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-505477

(P2016-505477A)

(43) 公表日 平成28年2月25日 (2016. 2. 25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1F 11/02 (2006.01)	CO1F 11/02 A	4D002
BO1F 3/12 (2006.01)	BO1F 3/12 ZAB	4D077
BO1D 53/50 (2006.01)	BO1D 53/50 245	4G035
BO1D 53/64 (2006.01)	BO1D 53/64	4G076
BO1D 53/68 (2006.01)	BO1D 53/64 100	4J002
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-542346 (P2015-542346)	(71) 出願人	513197585
(86) (22) 出願日	平成25年11月18日 (2013. 11. 18)		コアテックス
(85) 翻訳文提出日	平成27年6月11日 (2015. 6. 11)		フランス国、エフー69730・ジュネ、
(86) 国際出願番号	PCT/FR2013/052765		リュ・アンペール・35
(87) 国際公開番号	W02014/076436	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開日	平成26年5月22日 (2014. 5. 22)		特許業務法人川口国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	1260968	(72) 発明者	ベッリ、ファブリツィオ
(32) 優先日	平成24年11月19日 (2012. 11. 19)		イタリア国、24010・セドリーナ・ベルガモ、
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		ピア・レブプブリカ・3
(31) 優先権主張番号	61/738, 516	(72) 発明者	モンゴワン、ジャック
(32) 優先日	平成24年12月18日 (2012. 12. 18)		フランス国、69650・カンシュエ、
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ンシュエル
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 水系石灰スラリー、調製方法および使用方法

(57) 【要約】

本発明は、新規添加剤を含む石灰系スラリー、およびこのようなスラリーを調製するための方法に関する。このようなスラリーは、家庭用の方法または産業的な方法において、特に化学中和剤として使用される。

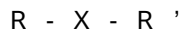
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸化カルシウム水系スラリーを調製するための方法であって、乾燥含有量が少なくとも 40 重量%であり、Brookfield DVIII 粘度計によって 10 RPM で測定した前記水系スラリーの粘度が、20 から 25 mPa・s から 1,000 mPa・s であり、

- (a) 所定体積の水溶液を利用できること、
- (b) 所定量の粉末化した水酸化カルシウムを利用できること、
- (c)

- メタクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、
- 可能ならば、アクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、
- 式 (I) を有するモノマー：



(I)

〔式中、

R は、重合可能な不飽和基、特に、アクリレート、メタクリレート、メタクリルウレタン、ビニルまたはアリルを表し、

R' は、水素または 1 個から 4 個の炭素原子を含むアルキル基を表し、

X は、ランダムに、または規則的に並んだ n 単位のエチレンオキシド EO および m 単位のプロピレンオキシド PO を有する構造を表し、

m および n は、2 つとも 0 ではない整数であり、1 から 150 である。〕

からなる所定量のコポリマーを利用できること、

(d) 前記水溶液の少なくとも一部分に、前記コポリマーの量の少なくとも一部分を攪拌下で加え、

(e) 工程 (d) の水溶液に、前記水酸化カルシウムの前記量の少なくとも一部分を攪拌下で加え、

(f) 50,000 s⁻¹ より大きな均一な剪断レベルを、工程 (e) から得られる混合物に加え、

(g) 可能ならば、一連の工程 (f) 中に、前記コポリマーの残りの量および/または前記水酸化カルシウムの残りの量を加えることからなる工程を含む、方法。

【請求項 2】

コポリマーは、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) によって決定される場合、分子量が 30,000 g/mol から 200,000 g/mol である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記式 (I) のモノマーが、n および m が 2 つとも 0 ではない整数であり、n + m > 17 である、請求項 1 から 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4】

前記式 (I) のモノマーの R 基がメタクリレート基を表す、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記式 (I) のモノマーの R' 基が H または CH₃ を表す、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法であって、

前記式 (I) のモノマーが、この成分のそれぞれの重量%として、

- 5 重量% から 30 重量% のメタクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、
- 0 重量% から 10 重量% のアクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、
- 70 重量% から 95 重量% の式 (I) のモノマー

で表されるものからなる、方法。

【請求項 7】

ローター - ステーター型のミキサーを工程 (f) に使用する、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

工程 (f) を行うために用いられるデバイスに再循環ループが設置されている、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも $1,000\text{ W/m}^3$ の有用な出力を運ぶように構成されたデバイスが、工程 (f) を行うために用いられる、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

水酸化カルシウム水系スラリーであって、乾燥含有量が少なくとも 40 重量%であり、Brookfield DVIII 粘度計によって 10 RPM で測定した水系スラリーの粘度が、20 から $25\text{ mPa}\cdot\text{s}$ から $1,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、スラリーが、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られるようである、水酸化カルシウム水系スラリー。

【請求項 11】

煙の脱硫を含む産業により発生する煙の処理のため、飲料水を含む家庭排水の処理のため、または産業排水の処理のための、請求項 10 に記載の消石灰水系スラリーの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二水酸化カルシウム水系スラリーを調製する技術分野に関する。具体的には、本発明は、新規添加剤を含む石灰系スラリー、およびこのようなスラリーを調製するための方法に関する。このようなスラリーは、家庭用の方法または産業的な方法において、特に化学中和剤として使用される。

【背景技術】

【0002】

二水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、消石灰または水和石灰としても知られており、以下の発熱反応に従って、酸化カルシウム CaO (生石灰としても知られる。) の水和によって得られる。



【0003】

本発明の観点で、「水酸化カルシウム」という用語または「二水酸化カルシウム」という用語は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の粒子を指し示すために等価な様式で用いられる。

【0004】

水酸化カルシウムに由来する生成物は、種々の形態で、即ち、粉末 (粉状の形態での乾燥生成物) の形態で、プラスチックペーストの形態で、または水系スラリー / 分散物 (石灰乳) の形態で売られている。

【0005】

本発明は、さらに具体的には、水系スラリーの形態である水酸化カルシウムに由来する生成物に関する。消石灰のこのような水系スラリーは、多くの産業的な方法において化学中和剤として使用することができる。引用可能な例は、産業排水、例えば、酸性の煙のような気体の処理である。携帯用水、排水または産業用水の処理も一例である。

【0006】

消石灰水系スラリーは、特に、乾燥固形分含有量 (重量%) を特徴とする。当業者は、典型的には、主に経済的な理由によって、消石灰水系スラリーの乾燥固形分含有量を上げようとし、消石灰水系スラリーの乾燥固形分含有量を上げることによって、生成物 1 トンあたりの輸送および取り扱いにかかる相対的な費用が安くなる。これに加え、粉末の取り扱いに起因する問題 (衛生、取り扱い) が減り、実行が容易になる。

【0007】

消石灰の水系スラリーの乾燥固形分含有量を上げるために、分散剤を使用してもよい。

【0008】

「分散剤」とは、水系スラリー中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子の分散状態を高める能力を有する薬剤を意味する。

【0009】

具体的には、これらの薬剤を鉱物材料の水系スラリーに使用すると、これらの薬剤は、粘度低下を誘発する。従って、分散剤を含有する鉱物材料の水系スラリーは、この分散剤を含有しない鉱物材料の同じ水系スラリーの粘度よりも低い粘度を有するだろう。

【0010】

かなりの数の従来技術文献が、分散剤の使用を記載している。

10

【0011】

文献EP0061354(Blue Circle)は、消石灰の水系分散物を製造するためのアニオン性オリゴマー高分子電解質、例えば、(メタ)アクリル酸、カルボキシメチルセルロースまたはスルホネートのホモポリマーの実施を記載する。

【0012】

文献FR2677351(Italcementi)は、粉末化した水和石灰、消石灰または生石灰から得られた少なくとも40%の固体水和石灰と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のポリアクリル酸塩であってもよい水溶性ポリマーとを含有するカルシウム水和物の濃縮した水系スラリーを記載する。

20

【0013】

文献EP0594332(Rohm&Haas)は、生石灰または消石灰の水系分散物を得るためのアニオン性ポリマー分散剤の使用を記載する。これらの分散剤は、カルボン酸官能基、スルホン酸官能基またはホスホン酸官能基を有するホモポリマー、コポリマーおよびターポリマーから選択される。このような酸官能性を与えるモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、シトラコン酸、ビニル酢酸、アクリルオキシプロピオン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸およびビニルスルホン酸が挙げられる。

30

【0014】

文献US2008/0011201(Ultimate Nominees)は、食品および携帯用水の分野に応用するための石灰乳を調製するためのポリカルボキシレート分散剤と炭水化物分散剤とを組み合わせた使用を記載する。特に、この文献によれば、炭水化物分散剤は糖であり、特に、アルドース、単糖類、二糖類および多糖類から選択される。また、ポリカルボキシレート分散剤の例は、特に、スチレン無水マレイン酸コポリマー塩またはポリエーテルポリカルボキシレート塩である。特に、この文献は、50%水和石灰スラリー/分散物を調製するための、櫛形コポリマー、即ち、Ethacryl(R)G(Coatex company製のポリカルボキシレート分散剤)と、グルコースシロップ(炭水化物分散剤)とを組み合わせた使用を記載する。

40

【0015】

文献EP0848647(Chemical Lime Company)は、生石灰または消石灰を含んでもよい石灰スラリーを調製するための、アルカリ金属水酸化物と組み合わせたアニオン性高分子電解質型の分散剤の使用を記載する。このアニオン性高分子電解質は、ポリアクリル酸、ポリカルボン酸およびポリリン酸、ポリアクリル酸、ポリカルボン酸およびポリリン酸のコポリマーおよびこれらのアルカリ金属塩の中から選択される。

【0016】

文献FR6687396(Lhoist)は、 SO_3^- イオン、 SO_4^{2-} イオンまたは Cl^- イオン存在下で起こり、一連の反応中に、または反応終了時に、アクリル酸およびこの塩、メタクリル酸およびこの塩、ビニルベンジルスルホン酸およびこの塩、アクリ

50

ルアミド - 2 - メチルプロパン - スルホン酸およびこの塩、2 - スルホエチルのメタクリレートおよびこの塩から選択されるモノマーを含むポリマーまたはコポリマーを加える、酸化カルシウムまたは酸化マグネシウムのクエンチング方法を記載する。

【0017】

文献JP09122471（日本触媒）は、低粘度の消石灰の水系分散物を得るために、分散剤としてカルボン酸モノマーおよびポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート型モノマーからなるコポリマーの使用を記載する。

【0018】

この文献は、この目的のための分子量が20,000g/molより小さいコポリマーの使用を記載する。

10

【0019】

文献WO2010/106111（Lhoist）は、消石灰および/または生石灰と、消石灰の固相に組み込まれた有機ポリマーとを含む組成物を指す。この文献に記載されるポリマーは、非イオン性、アニオン性、カチオン性または両性であってもよく、非常にさまざまな性質を有していてもよい。これらのポリマーは、可能ならば、アルキル、アリールアルキルおよび/またはエトキシ化鎖との（メタ）アクリル酸エステル、このアリルカチオン性誘導体、このアニオン性またはカチオン性の疎水性（メタ）アクリロイル誘導体、または疎水性鎖を有するアニオン性および/またはカチオン性のモノマー（メタ）アクリルアミド誘導体を含む群から優先的に選択される1つ以上の疎水性モノマーと組み合わせ、カルボン酸基またはスルホン酸基を有するアニオン性モノマー、非イオン性モノマー（アクリルアミド、メタクリルアミド、N - ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ビニルアルコール、アクリル酸エステル、アリールアルコール、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルホルムアミド）、カチオン性モノマー（ADAME、四級化または塩化したMADAME、DADMAC、APTAC、MAPTAC）から選択されるモノマーから得ることができる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】欧州特許第0061354号明細書

【特許文献2】仏国特許第2677351号明細書

30

【特許文献3】欧州特許第0594332号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2008/0011201号明細書

【特許文献5】欧州特許第0848647号明細書

【特許文献6】仏国特許第6687396号明細書

【特許文献7】特開平09 - 122471号公報

【特許文献8】国際公開2010/106111号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

従来技術のポリマーを用いる場合は、本願発明者らは、特に、輸送中に、スラリーを攪拌せずに3日間を超える期間保存すると、沈降の問題が起こることを発見している。

40

【0022】

この後、このスラリーを含有するタンク底部でペーストが作成されるということは、圧送が困難であるか、または不可能な場合さえある。

【0023】

これに加え、本願発明者らは、この沈降の問題が、現在入手可能なスラリーの改変されたレオロジーが良くないこと、石灰粒子の解凝集が悪いことに起因していることも示している。

【0024】

現時点で利用可能な方法および分散剤からは、特に、沈降およびレオロジーの特性とい

50

う観点で、全体的に満足のいく石灰の水系スラリーを得ることができない。

【0025】

本発明の目的は、石灰スラリーを攪拌せずに貯蔵したときに沈降の問題を回避することである。

【0026】

本発明の別の目的は、可能な限り濃縮されており、産業的な方法での使用に合うレオロジーを示す水系石灰スラリーを提供することである。

【0027】

本発明の目的は、容易に実施可能な消石灰の水系スラリーを調製するための方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0028】

本願発明者らは、特定の構造を有するポリマー存在下、特定の条件で、濃縮した水系石灰スラリーに剪断操作を行うことによって、長期間にわたって安定して濃縮した水系スラリーを得ることができることを、予想外に明らかにした。

【発明を実施するための形態】

【0029】

さらに具体的には、本発明の目的は、水酸化カルシウムの水系スラリーを調製する方法であって、乾燥含有量が少なくとも40重量%であり、Brookfield D V I I I 粘度計によって10RPMで測定した水系スラリーの粘度が、20で25mPa・sから1,000mPa・sであり、

(a) 所定体積の水溶液を利用できること、

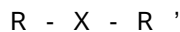
(b) 所定量の粉末化した水酸化カルシウムを利用できること、

(c)

- メタクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、

- 可能ならば、アクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、

- 式(I)を有するモノマー：



(I)

〔式中、

Rは、重合可能な不飽和基、特に、アクリレート、メタクリレート、メタクリルウレタン、ビニルまたはアリルを表し、

R'は、水素または1個から4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、

Xは、ランダムに、または規則的に並んだn単位のエチレンオキシドEOおよびm単位のプロピレンオキシドPOを有する構造を表し、

mおよびnは、2つとも0ではない整数であり、1から150である。〕

からなる所定量のコポリマーを利用できること、

(d) 前記水溶液の少なくとも一部分に、前記コポリマーの量の少なくとも一部分を攪拌下に加え、

(e) 工程(d)の水溶液に、前記水酸化カルシウムの量の少なくとも一部分を攪拌下で加え、

(f) 50,000s⁻¹より大きな均一な剪断レベルを、工程(e)から得られる混合物に加え、

(g) 可能ならば、一連の工程(f)中に、前記コポリマーの残りの量および/または前記水酸化カルシウムの残りの量を加えることからなる工程を含む、方法である。

【0030】

実際に、本願発明者らは、水系スラリーが長期間にわたって安定であるという特性を有し、予想された濃度を有するために、以下のことが必要であることを明らかにした。

- (メタ)アクリル酸骨格と特定の構造を有するポリ(アルキレングリコール)側鎖とを有する櫛形の水溶性コポリマー存在下、水酸化カルシウム粒子を分散させること、

10

20

30

40

50

- 臨界剪断閾値より大きなレベルで剪断を加えること、
- 水系スラリー全体が臨界剪断閾値を受けるような剪断デバイスを使用すること、
- 前記水系スラリーは、剪断中に水酸化カルシウム粒子を解凝集させるのに十分な機械応力を適用することができるような水酸化カルシウムおよびコポリマーの濃度を有すること。

【0031】

さらに正確にいうと、前記水系スラリーに均一な剪断を加える。「均一な剪断」とは、このようにして処理される水系スラリーのすべての部分に同じ機械応力を加える効果を有する剪断を意味する。

【0032】

実際に、幾つかの剪断デバイスは、水系石灰スラリー全体に予想される剪断の機械応力を与えることができるような構造を有する。

【0033】

本発明は、特定の方法と、特定の（メタ）アクリルコポリマーの組み合わせに基づく。

【0034】

なお、一般的に、本発明の観点において、本発明の実施形態のすべての方法を組み合わせることができる。

【0035】

本発明によれば、「スラリー」という用語、または、等価な様式で、「分散物」という用語は、固体および少なくとも1つの添加剤を含有する水系スラリーを意味する。

【0036】

本発明によれば、水系スラリーは、Brookfield DVIII粘度計によって10RPMで測定した粘度が、20で25mPa・sから1,000mPa・sである。

【0037】

なお、1,000mPa・sより大きな粘度値では、スラリーは、取り扱い時に困難が存在するようである（例えば、スラリーの圧送および濾過）。

【0038】

さらに、本発明の目的は、攪拌後にBrookfield DVIII粘度計によって100RPMで測定された場合、長期間にわたって、例えば、7日間、20日間または1ヶ月間貯蔵した後、スラリーの粘度を1,000mPa・s未満に維持することである。

【0039】

「安定な水系スラリー」とは、攪拌後にBrookfield DVIII粘度計によって100RPMで測定された場合、7日後、20日後または1ヶ月後に1,000mPa・s未満の粘度を有する水系スラリーを意味する。

【0040】

「水溶液」とは、優先的には、本発明の水を意味する。この溶液は、可能ならば、水に混和性の他の液体または水に可溶性の固体を含んでもよい。

【0041】

「粉末化した水酸化カルシウム」とは、消石灰の粒子を意味する。消石灰は、固体粒子（主に、水和またはクエンチングと呼ばれる生石灰粒子と水との反応の結果物である二水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の集合体からなる石灰である。消石灰は、水和石灰とも呼ばれる。一般的に、消石灰は、生石灰からの主な問題である不純物、例えば、マグネシア、酸化マグネシウム、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 S 、 SiO_2 、 Mn_3O_4 、シリケートなどを含有していてもよい。消石灰は、粉末形態で生じてよく、または石灰乳と呼ばれる水系スラリーの形態で生じてよい。

【0042】

本発明の観点で、長期間にわたって安定な濃縮された石灰乳を得るために、消石灰を粉末として水溶液に分散させる。例えば、市販の粉末形態の消石灰を出発物質の鉱物材料として使用する。例えば、Supercalco(R) 97、Supercalco(R)

10

20

30

40

50

97/20、Sorbacal(R)SP、Standard Hydrated Lime、MicroCal(R)HFという名称で販売される消石灰が引用される。

【0043】

本発明の特定の(メタ)アクリルコポリマーは、メタクリル酸および可能ならばアクリル酸の骨格と、ポリ(アルキレングリコール)側鎖とを有する水溶性の櫛形コポリマーである。

【0044】

「ポリ(アルキレングリコール)」とは、オレフィン性オキシドから誘導されるアルキレングリコールポリマーを意味する。

【0045】

本発明のコポリマーのポリ(アルキレングリコール)は、所定割合のオキシエチレン基と所定割合のオキシプロピレン基を含有する。

【0046】

本発明のポリ(アルキレングリコール)鎖は、例えば、主要な割合のオキシエチレン基を、第2の割合のオキシプロピレン基と合わせて含んでいてもよい。アルキレングリコールポリマーの幾つかの具体例としては、平均分子量が1,000、4,000、6,000、10,000および20,000 g/molのポリ(アルキレングリコール)；エチレンオキシドの割合が20重量%から80重量%であり、プロピレンオキシドの割合が20重量%から80重量%であるポリエチレンポリプロピレングリコールが挙げられる。

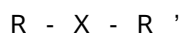
【0047】

なお、コポリマー側鎖のオキシエチレン基およびオキシプロピレン基は、ランダムに並んでいてもよく、規則的な原則で、またはブロック状に並んでいてもよい。

【0048】

もっと正確にいうと、本発明のポリマーは、

- メタクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、
- 可能ならば、アクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、
- 式(I)を有するモノマー：



(I)

〔式中、

Rは、重合可能な不飽和基、特に、アクリレート、メタクリレート、メタクリルウレタン、ビニルまたはアリルを表し、

R'は、水素または1個から4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、

Xは、ランダムに、または規則的に並んだn単位のエチレンオキシドEOおよびm単位のプロピレンオキシドPOを有する構造を表し、

mおよびnは、2つとも0ではない整数であり、1から150である。〕

からなる。

【0049】

従って、本発明のコポリマーは、メタクリル酸モノマーおよび可能ならばアクリル酸モノマーからなる骨格を有する。実際に、本願発明者らは、本発明の基礎となる技術的な問題を解決するために、本発明のコポリマーの骨格にメタクリル酸モノマーが存在することが不可欠であることを理解した。

【0050】

本発明の実施形態の一方法によれば、コポリマーは、排他的にメタクリル酸モノマーからなる骨格を有する。

【0051】

本発明の実施形態の別の方法によれば、コポリマーは、メタクリル酸モノマーおよびアクリル酸モノマーからなる骨格を有する。

【0052】

従って、本発明の内容から除外されるのは、排他的にアクリル酸モノマーからなる骨格

10

20

30

40

50

を有するコポリマーの使用である。

【 0 0 5 3 】

本願発明者らは、E t h a c r y l (R) G (C o a t e x c o m p a n y のポリカルボキシレート分散剤、メタクリル酸モノマーを含有しない。)という名称で上市される櫛形コポリマーの本発明の観点での使用は、本発明の基礎となる技術的な問題を解決するのに適していないことも発見した。

【 0 0 5 4 】

前記コポリマーは、溶液中、塊中、順相乳化物または逆相乳化物中、懸濁物中、または適切な溶媒中の沈殿によって、既知の触媒系および連鎖移動剤存在下、既知の遊離ラジカル共重合方法、または、ここでも、制御されたラジカル重合方法、例えば、可逆的付加開裂連鎖移動 (R A F T) として知られる方法、原子移動ラジカル重合 (A T R P) として知られる方法、ニトロキシドが介在する重合 (N M P) として知られる方法、またはここでも、コバルト - オキシムが介在するラジカル重合として知られる方法から得られる。

【 0 0 5 5 】

前記コポリマーは、酸の中、および可能ならば蒸留した形態で得られる。前記コポリマーは、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムおよびカリウムの水酸化物およびこれらの混合物、またはアミンから選択される 1 つ以上の中和剤によって部分的または完全に中和されてもよい。

【 0 0 5 6 】

本発明の実施形態の一方法によれば、前記コポリマーは、水酸化ナトリウムで 1 0 0 % 中和されている。

【 0 0 5 7 】

本発明の実施形態の別の方法によれば、前記コポリマーは、水酸化ナトリウムで部分的に中和されている。

【 0 0 5 8 】

本発明の方法の工程 (a)、(b) および (c) によれば、それぞれ、上述のような所定体積の水溶液、所定量の粉末化した水酸化カルシウムおよび所定量のコポリマーが存在する。

【 0 0 5 9 】

この方法の工程 (d) によれば、前記水溶液の少なくとも一部分に、前記コポリマーの量の少なくとも一部分を攪拌下で加える。

【 0 0 6 0 】

この記載において、一般的に、「部」とは、必要な合計量の割合を意味するか、または必要な合計体積の割合を意味する。

【 0 0 6 1 】

一例として、水溶液の一部は、例えば、最終的な希釈に必要な水の合計量の 4 0 % に対応する。

【 0 0 6 2 】

この方法の工程 (d) 終了時に、全体的な水溶液または主な水溶液が得られる。

【 0 0 6 3 】

「全体的な水溶液」とは、水溶液全体が以下の方法の工程を受けることを意味する。

【 0 0 6 4 】

「主な水溶液」とは、第 1 の工程として、水溶液の一部のみが剪断を受け、水溶液の残りの部分が剪断中に実施されるか、および / または最終段階中に実施されることを意味する。

【 0 0 6 5 】

実施形態の一方法によれば、この方法の工程 (d) は、攪拌下、前記コポリマーの量の少なくとも一部分を前記水溶液全体 (全体的な水溶液) に加えることからなる。

【 0 0 6 6 】

実施形態の別の方法によれば、この方法の工程 (d) は、攪拌下、前記コポリマーの全

10

20

30

40

50

体量を前記水溶液全体（全体的な水溶液）に加えることからなる。

【0067】

実施形態のさらに別の方法によれば、この方法の工程（d）は、攪拌下、前記コポリマーの必要な合計量を前記水溶液の合計体積（主な水溶液）に加えることからなる。

【0068】

実施形態のさらに別の方法によれば、この方法の工程（d）は、攪拌下、前記コポリマーの必要な合計量の全体を前記水溶液の合計体積（主な水溶液）に加えることからなる。

【0069】

この方法の工程（e）によれば、攪拌下、前記水酸化カルシウムの量の少なくとも一部分を工程（d）の水溶液に加える。

10

【0070】

従って、消石灰の合計量を1工程で、または徐々に増加させつつ加えてもよい。

【0071】

連続的な様式で、即ち、一定速度または変動する速度で、しかし、導入を止めることなく、消石灰を水溶液に導入してもよい。

【0072】

実施形態の一方法によれば、攪拌下、水酸化カルシウムの量のすべてを工程（d）の水溶液に加える。

【0073】

実施形態の一方法によれば、攪拌下、前記水酸化カルシウムの必要な量の合計の一部分を工程（d）の水溶液に加える。実施形態のこの方法は、石灰の添加を2つの工程（前分散、次いで、剪断中の最終的な分散）に分けることによって、装置の流れを増やすという利点を有する。

20

【0074】

本発明の方法の工程（f）によれば、 $50,000\text{ s}^{-1}$ より大きな均一な剪断レベルを、工程（e）から得られる混合物に加える。

【0075】

本願発明者らは、実際に、本発明の目的（即ち、スラリーの消石灰の含有量を上げ、長期間にわたって沈降が存在せず、安定である。）を達成するのに必要な臨界均一剪断閾値が存在することを示す。特定の化学構造を有する水溶性コポリマーの使用と組み合わせて、消石灰スラリーにこのような剪断レベルを加えると、これらの目的が達成される。従って、得られる分散物のレオロジー特性は、長期間にわたって顕著に最適化される。

30

【0076】

実施形態の一方法によれば、 $60,000\text{ s}^{-1}$ より大きな剪断レベル、特に、 $70,000\text{ s}^{-1}$ より大きな剪断レベルを有する均一な剪断を、工程（e）から得られる混合物に加える。

【0077】

本発明の方法によれば、このようにして処理される水系スラリーのすべての部分に同じ最低限の機械応力を加えるという効果を有する均一な剪断を前記水系スラリーに加える。

【0078】

本発明に必要な均一な剪断は、幾つかの変形例に従って得ることができる。

40

【0079】

第1の変形例によれば、工程（e）から得られる混合物に一定の剪断速度を加えることが想定されるだろう。

【0080】

しかし、本発明は、本発明のこの具体的な方法に限定されない。

【0081】

例えば、剪断速度は、スラリー中の2つの点で、所与の時間に別個であってもよい。従って、剪断力を発生させるために使用されるデバイスの幾何形状を変えることによって、長期間にわたっておよび／または空間的に加えられる剪断速度を調整することができる。

50

【0082】

剪断を受けるとき、分散物は流体であり、従って、それぞれの部分が、時間経過に伴って変化する剪断速度を受けてもよい。時間経過に伴う剪断速度の変動にもかかわらず、分散物のそれぞれの位置で異なっているとしてもよいが、所与の時間で、分散物のすべての部分について同じである最低値を合格する場合、剪断は、均一であるといわれる。

【0083】

本発明の観点で、均一な剪断を作り出すために、全体的な水系スラリーまたは主な水系スラリーを適切なデバイスに導入する。

【0084】

このデバイスは、さまざまな形状を有していてもよい。このデバイスを出るときに、分散物全体が同じ最低剪断を受けるのであれば、実際の形状は、本発明に必須ではない。

【0085】

均一な剪断を加えるために本発明で使用可能なデバイスの実例として、しかし、非限定的な例として、I K A (R) M a g i c L a b ミキサーおよび D i s p a x R e a c t o r (R) D R 2 0 0 0 ミキサーを特に引用することができる。

【0086】

本発明の実施形態の一方法によれば、ローター - ステーター型のミキサーを工程 (f) に使用する。

【0087】

実施形態の別の方法によれば、直列に並んだ幾つかのローター - ステーター対からなるミキサーが、本発明の方法の工程 (f) に使用される。

【0088】

本発明の実施形態の一方法によれば、接線速度が 40 m/s より大きな円筒形部品からなるミキサーを工程 (f) に使用する。

【0089】

ローター - ステーター型ミキサーは、一般的に、主な分散物が循環するチャンバを作り出す2つの同軸円板からなる。円板の1つは、固定であり (ステーター)、他方は、この軸に沿って均一な回転で動く (ローター)。このようなデバイスは、上側の円板を通してチャンバの中央部に移動させる生成物 (今回の場合には、石灰スラリー) の供給ラインを備える。スラリーは、ステーターとローターとの間のギャップを通過する。ローター (モーターによって動くデバイスの一部) およびステーター (固定した部分) が、それぞれ、剪断される石灰スラリーを循環させるスロットを有する外側のクラウンに設置される。このようなデバイスは、このようにして剪断されるスラリーを受け入れるように設計されたタンクに接続する出口管も備える。

【0090】

剪断デバイスは、剪断デバイス中を複数回通過させる再循環ループを備えていてもよい。

【0091】

従って、実施形態の一方法によれば、工程 (f) を行うために使用されるデバイスに、再循環ループが設置されている。

【0092】

従って、実施形態の一方法によれば、少なくとも $1,000 \text{ W/m}^3$ の有用な出力を運ぶように構成されたデバイスが、工程 (f) を行うために用いられる。

【0093】

本発明の方法の任意要素の工程 (g) によれば、前記コポリマーの残りの量および / または前記水酸化カルシウムの残りの量を加える。

【0094】

前記コポリマーの残りの量および / または前記水酸化カルシウムの残りの量を、前記水溶液の残りの部分 (またはこの少なくとも一部分) を用いて作られた希釈物またはスラリーの形態で加えてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 5 】

この添加は、例えば、一連の工程（ f ）中、即ち、剪断工程に行われてもよい。前記添加は、工程（ f ）の全持続期間に連続して行われてもよく、単にこの一部の間に、または 1 工程で、例えば、剪断工程開始時に、一連の工程（ f ）中に、または工程（ f ）の終了時に行われてもよい。

【 0 0 9 6 】

本発明の実施形態の一方法によれば、本発明の方法は、アルカリ金属水酸化物を水溶液またはスラリーに添加することからなる工程を含む。アルカリ金属水酸化物によって部分的または完全に中和される本発明のコポリマーを配置することができる。これにもかかわらず、実施形態のこの方法によれば、アルカリ金属水酸化物自体を石灰の水溶液または水系スラリーに加えることは除外される。

10

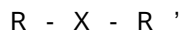
【 0 0 9 7 】

本発明の実施形態の一方法によれば、水酸化カルシウム水系スラリーを調製するための方法であって、乾燥含有量が少なくとも 40 重量％であり、 Brookfield DVIII 粘度計によって 10 RPM で測定した水系スラリーの粘度が、 20 で 25 mPa・s から 1,000 mPa・s である方法は、

- （ a ）所定体積の水溶液を利用できること、
- （ b ）所定量の粉末化した水酸化カルシウムを利用できること、
- （ c ）

- メタクリル酸モノマーおよび / またはこの塩のいずれか、
- 可能ならば、アクリル酸モノマーおよび / またはこの塩のいずれか、
- 式（ I ）を有するモノマー：

20



（ I ）

〔 式中、

R は、重合可能な不飽和基、特に、アクリレート、メタクリレート、メタクリルウレタン、ビニルまたはアリルを表し、

R' は、水素または 1 個から 4 個の炭素原子を含むアルキル基を表し、

X は、ランダムに、または規則的に並んだ n 単位のエチレンオキシド EO および m 単位のプロピレンオキシド PO を有する構造を表し、

30

m および n は、2 つとも 0 ではない整数であり、1 から 150 である。〕

からなる所定量のコポリマーを利用できること、

（ d ）前記水溶液に、前記コポリマーの量の少なくとも一部分を攪拌下に加え、

（ e ）工程（ d ）の水溶液に、前記水酸化カルシウムの量の少なくとも一部分を攪拌下で加え、

（ f ） 50,000 s⁻¹ より大きな均一な剪断レベルを、工程（ e ）から得られる混合物に加えることからなる工程を含む。

【 0 0 9 8 】

本発明の方法のすべての工程は、室温で、即ち、約 20 で、または室温より低い温度で、例えば、10 で行うことができる。加熱は、外部の熱源から導入してもよい。消石灰の導入および / または工程（ e ）の剪断は、多かれ少なかれ、スラリーの温度を顕著に上げるようである。必要な場合、スラリー温度を冷却するためのデバイスを与えてもよい。

40

【 0 0 9 9 】

実施形態の一方法によれば、前記所定量のコポリマーは、スラリー中の水酸化カルシウム粒子の合計重量を基準として、0.01 重量％から 10 重量％まで変動する。

【 0 1 0 0 】

実施形態の別の方法によれば、前記所定量のコポリマーは、スラリー中の水酸化カルシウム粒子の合計重量を基準として、0.05 重量％から 5 重量％まで変動する。

【 0 1 0 1 】

50

実施形態のさらに別の方法によれば、前記所定量のコポリマーは、スラリー中の水酸化カルシウム粒子の合計重量を基準として、0.1重量%から3.0重量%まで変動する。

【0102】

実施形態の別の方法によれば、前記所定量のコポリマーは、スラリー中の水酸化カルシウム粒子の合計重量を基準として、0.2重量%から2.0重量%まで変動する。

【0103】

実施形態の別の方法によれば、本発明の水系スラリーは、水、水酸化カルシウムの粒子、本発明のコポリマーからなる。実施形態のこの方法によれば、水系スラリーは、本出願に記載するコポリマー以外の添加剤を含有せず、即ち、例えば、別のポリマーまたは分散剤を含有しない。

【0104】

実施形態の一方法によれば、水系スラリーは、水系スラリーの合計重量を基準として乾燥粒子含有量が少なくとも40重量%の水酸化カルシウムを含有する水系スラリーである。

【0105】

実施形態の別の方法によれば、本発明の水系スラリーは、水酸化カルシウム粒子含有量が、水系スラリーの合計重量を基準として40重量%から60重量%である。

【0106】

実施形態の別の方法によれば、本発明の水系スラリーは、水酸化カルシウム粒子含有量が、水系スラリーの合計重量を基準として45重量%から55重量%である。

【0107】

本発明の実施形態の一方法によれば、前記コポリマーは、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって決定される場合、分子量が30,000g/molから200,000g/molである。

【0108】

本発明の実施形態の別の方法によれば、コポリマーは、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって決定される場合、分子量が30,000g/molから160,000g/molである。

【0109】

本発明の実施形態の一方法によれば、前記水溶性コポリマーにおいて、式(I)の前記モノマーは、nおよびmが2つとも0ではない整数であり、 $n + m > 17$ である。

【0110】

本発明の実施形態の一方法によれば、前記水溶性コポリマーにおいて、式(I)の前記モノマーのR基は、メタクリレート基を表す。

【0111】

本発明の実施形態の一方法によれば、前記コポリマーにおいて、式(I)の前記モノマーのR'基は、HまたはCH₃を表す。

【0112】

本発明の実施形態の一方法によれば、前記コポリマーにおいて、式(I)の前記モノマーは、この成分のそれぞれの重量%として、

- 5重量%から30重量%のメタクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、
 - 0重量%から10重量%のアクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、
 - 70重量%から95重量%の式(I)のモノマー
- で表されるものからなる。

【0113】

本発明の実施形態の一方法によれば、前記コポリマーにおいて、式(I)の前記モノマーは、この成分のそれぞれの重量%として、

- 7重量%から22重量%のメタクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、
- 0重量%から5重量%のアクリル酸モノマーおよび/またはこの塩のいずれか、
- 78重量%から93重量%の式(I)のモノマー

10

20

30

40

50

で表されるものからなる。

【0114】

本発明は、さらに、乾燥含有量が少なくとも40重量%であり、Brookfield DVIII粘度計によって10RPMで測定した水系スラリーの粘度が、20で25 mPa・sから1,000 mPa・sであり、前記スラリーが、本発明の方法によって得られるようである、水酸化カルシウム水系スラリーにも関する。

【0115】

本発明は、さらに、以下に示す本出願の発明に従う消石灰水系スラリーの使用に関する。

【0116】

スラリーは、例えば、酸性分子（二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫酸、塩酸、フッ化水素酸など）または汚染物質（水銀、重金属など）を発生する硫黄および他の不純物を含有する可燃物（石炭を含む。）を使用するエネルギー製造プラントからの煙の処理に使用することができる。

【0117】

スラリーは、同様にジオキシンと共に同じ種類の汚染物質を発生する家庭廃棄物または産業廃棄物の焼却プラントに使用することもできる。

【0118】

濃縮した水系スラリー中の石灰を使用し、煙に噴霧すると、汚染物質を捕捉し、次いで、石灰との反応によって作られる固体残渣を除去し、反応生成物を部分的または完全に乾燥させる。

【0119】

スラリーを酸性反応生成物の中和剤として使用することができ、固体および/または中和した形態でこれらを除去することができ、またはカルシウム塩（例えば、潤滑生成物の添加剤として中和されたスルホン酸塩および石炭酸塩）の形態で使用することができる。非限定的な様式で、二酸化チタンの製造からの酸性スラッジの中和、化学物質製造方法中に生成する酸性溶液の中和を引用することができる。

【0120】

本発明の水系スラリーを、天然の環境または渦に流体を放出する前に、酸性物を中和するため、および/または溶液中の重金属を分離するために、鉱物流出物の中和剤として使用することができる。

【0121】

スラリーを、水の硬度を一時的に減らすための方法（アルカリ土類金属炭酸水素酸塩の部分的または全体的な除去）である水脱炭酸方法に使用してもよい。このようにして処理された水は、可能ならば、二酸化炭素または最終的な用途に適した任意の他の酸を用いてpHを再調整した後、飲料水または産業用水として使用することを意図している。

【0122】

飲料水、排水または産業用水の精製処理は、スラッジと呼ばれる残渣を生成する。まず、これらのスラッジを精製水から分離し、次いで、安定化し、濃縮するために処理する。スラッジの処理方法は、通常は、コンディショニングと呼ばれ、有機物および/または鉱物添加剤を使用する。

【0123】

本発明は、排水処理プラントからのスラッジを封じ込めるための本発明の消石灰水系スラリーの使用にも関する。スラリー化した石灰を第1の工程として使用し、スラッジの凝集を促進し、前記スラッジのpHを24時間から72時間、またはもっと長い時間、12以上に維持することによってpH滅菌するための第2の工程で使用する。

【0124】

スラリーを、瀝青コーティング製造方法に使用する凝集物の処理に使用してもよい。凝集物へのピチューメンエマルジョンの付着は、これらの凝集物が事前に石灰で処理されていると、大きく向上する。この良好な付着によって、耐摩耗性が高く、耐変形性が大きく

10

20

30

40

50

、長期的な物理的一体性を有する瀝青コーティングが得られる。

【0125】

本発明の水系スラリーを、発泡コンクリート型建築材料の製造に使用してもよい。石灰をセメント、砂およびアルミニウム粉末と混合する。混合物のpHを上げると、アルミニウムの攻撃によって水素が気体になって放出され、得られる生成発泡ペーストを型に入れ、次いで、オートクレーブに入れ、発泡コンクリート部品を製造する。

【0126】

本発明の水系スラリーを、汚染した土の酸生物を中和するために、汚染した土の処理に使用してもよく、中和または凝集によって汚染物質を固定し、これによって、このような汚染物質が地下水に入り込むのを回避する。

10

【0127】

本発明の水系スラリーを、ドロマイト石灰の場合には、カルシウム源またはカルシウム源とマグネシウム源を与えることによって、土のpHを修正し、土を向上させ、含まれる粘土を凝集させることによって、土を不浸透性にするために農業での土の処理に使用してもよい。

【0128】

本発明の水系スラリーを、水のpHを調節し、水の酸性化、雨または漁業の場合には動物由来の酸性化の影響を減らすために、表流水、湖、池および川の処理に使用してもよい。

【0129】

本発明の水系スラリーを、特に、カルシウム源またはカルシウム源およびマグネシウム源として、家畜または家禽動物のための食品の製造に使用してもよい。

20

【0130】

本発明の水系スラリーを、例えば、紙を生成するパルプの構成要素として、紙産業に使用してもよい。

【0131】

これに加え、本発明の水系スラリーを糖の精製に使用してもよい。

【0132】

また、本発明の水系スラリーを、沈降炭酸カルシウム（PCC）の製造に使用してもよい。

30

【0133】

本発明は、さらに、煙の脱硫を含む産業により発生する煙の処理のため、飲料水を含む家庭排水の処理のため、または産業排水の処理のための本発明の消石灰水系スラリーの使用にも関する。

【0134】

本発明は、さらに、酸性化合物、硫黄酸化物、硫酸などを除去するために、本発明の消石灰の水系スラリーを、処理される気体または煙に注入／噴霧することからなる工程を含む、気体または煙を処理するための方法に関する。

【実施例】

【0135】

以下に示すすべての試験において、以下に記載するパラメータを用いてスラリーを評価する。

40

【0136】

各スラリーの粘度（mPa・sで表現される。）は、Brookfield DVII型粘度計を用い、20で測定される。示した粘度値は、10RPMおよび100RPMの速度で攪拌前または攪拌後に、異なる貯蔵時間に測定される。1ヶ月貯蔵した後に、スラリーを攪拌した後（例えば、Rayneri型装置を用いる。）の粘度値は、本発明の特徴を評価するときに、産業的な方法でのスラリーの使用に関し、すべて特定のに関連する（ポリマーの影響、装置の影響、最低限の剪断度の影響）。

【0137】

50

各スラリーの沈降は、容器中の堆積物の高さの測定によって評価される。沈降値は、%で表され、即ち、容器中のスラリーの高さ全体と比較した堆積物の高さに100を掛け算して表される。

【0138】

[実施例1]

この実施例は、本発明の水酸化カルシウム（消石灰）の水系スラリーを調製するための方法における異なるポリマー（従来技術、本発明、本発明の外側）の使用を示す。

【0139】

それぞれ固形分含有量が $48 \pm 1\%$ の水酸化カルシウムの幾つかの水系スラリーをこの実施例で調製する。乾燥重量で 1.41% （スラリー中の固形分の合計重量を基準とする。）に対応する量のポリマーとともに、 503 g の水を容器に導入し、前記ポリマーは、従来技術のポリマーまたは本発明のポリマーである。次いで、 485 g の消石灰（Supercalco (R) 97、Carmeuse）を攪拌下、この容器に導入する。

【0140】

次いで、IKA (R) Magic Lab型ミキサーを、 $82,000\text{ s}^{-1}$ の剪断を作り出すように調節し、前の工程で得られた混合物とともに供給する。再循環ループによって、IKAミキサーのローターおよびステーターによって作られるギャップを通過する幾つかの経路が可能になる。

【0141】

剪断したら、1ヶ月目に粘度、沈降および安定性のパラメータを評価するために、スラリーを貯蔵する。

【0142】

実施例1で使用するポリマーは、以下の特徴を有している。

【0143】

試験1-1:

この試験は、本発明の方法において、Rheosperse (R) 3010、Coatex (フランス)の名称で市販され、水酸化ナトリウム（分子量）： $4,000\text{ g/mol}$ ）で100%中和されたアクリル酸モノマーで構成される本発明の外側のホモポリマーの使用を示す。

【0144】

試験1-2:

この試験は、本発明の方法において、市販され、アクリル酸モノマーおよびビニル-PEG₂₀₀₀構造のマクロモノマー、即ち、46単位のエチレンオキシドを含むモノマーで構成される本発明の外側のコポリマーの使用を示す。

【0145】

従って、この櫛形構造のポリマーは、一方で、メタクリル酸モノマーを含まず、他方で、このマクロモノマーにプロピレンオキシド単位を含まない。

【0146】

試験1-3:

この試験は、本発明の方法において、15重量%のアクリル酸モノマーおよびメタクリル酸モノマーと、85重量%のMPPEG₅₀₀₀マクロモノマー（即ち、メトキシ（EO）₁₁₃単位）とからなる本発明の外側の市販のコポリマーの使用を示す。

【0147】

従って、この櫛形構造のポリマーは、このマクロモノマーにプロピレンオキシド単位を含まない。

【0148】

試験1-4から1-8: 特定の構造を有する本発明のコポリマーまたは本発明の外側のコポリマー

これらの試験は、本発明の水溶性コポリマーまたは本発明の外側の水溶性コポリマーを示し、以下のものを含む。

10

20

30

40

50

- ランダムに重合したアクリル酸および／またはメタクリル酸モノマーからなる負に帯電した骨格、および

- ポリ（アルキレングリコール）単位からなる帯電していない側鎖。

【0149】

* 試験 1 - 4 : 本発明の外側

このコポリマーは、以下の組成を有する（コポリマーの合計重量に対する重量％）。

- 12.8％のアクリル酸モノマー、

- 87.2％の式（I）のモノマー：R - X - R'（式中、Rは、メタクリレート基を表し、R'は、水素を表し、Xは、ランダムに並んだ46単位のエチレンオキシドEOと15単位のプロピレンオキシドPOを含む構造を表す。）

分子量：38,000 - 52,000 g/mol。

部分的なNaOH中和；pH：3 - 4.5。

【0150】

このコポリマーは、メタクリル酸モノマーを含まず、本発明の外側のコポリマーである。

【0151】

* 試験 1 - 5 : 本発明のもの

このコポリマーは、以下の組成を有する（コポリマーの合計重量に対する重量％）。

- 7.44％のメタクリル酸モノマー、

- 92.56％の式（I）のモノマー：R - X - R'（式中、Rは、メタクリレート基を表し、R'は、水素を表し、Xは、ランダムに並んだ46単位のエチレンオキシドEOと15単位のプロピレンオキシドPOを含む構造を表す。）

分子量：110,000 - 150,000 g/mol。

部分的なNaOH中和；pH：3 - 4.5。

【0152】

* 試験 1 - 6 : 本発明のもの

このコポリマーは、以下の組成を有する（コポリマーの合計重量に対する重量％）。

- 19.8％のメタクリル酸モノマー、

- 3％のアクリル酸モノマー、

- 77.2％の式（I）のモノマー：R - X - R'（式中、Rは、メタクリレート基を表し、R'は、水素を示し、Xは、ランダムに並んだ46単位のエチレンオキシドEOと15単位のプロピレンオキシドPOを含む構造を表す。）

分子量：34,000 - 44,000 g/mol。

全体的なNaOH中和；pH：7.7。

【0153】

* 試験 1 - 7 : 本発明のもの

このコポリマーは、以下の組成を有する（コポリマーの合計重量に対する重量％）。

- 12.5％のメタクリル酸モノマー、

- 87.5％の式（I）のモノマー：R - X - R'（式中、Rは、メタクリレート基を表し、R'は、水素を示し、Xは、ランダムに並んだ46単位のエチレンオキシドEOと15単位のプロピレンオキシドPOを含む構造を表す。）

分子量：60,000 - 95,000 g/mol。

全体的なNaOH中和；pH：6.7 - 7.7。

【0154】

* 試験 1 - 8 : 本発明の外側

このコポリマーは、以下の組成を有する（コポリマーの合計重量に対する重量％）。

- 24％のメタクリル酸モノマー、

- 4.3％のアクリル酸モノマー、

- 71.7％の式（I）のモノマー：R - X - R'（式中、Rは、メタクリレート基を表し、R'は、水素を示し、Xは、46単位のエチレンオキシドEOを含む構造を表す。）

)

中和度：100% NaOH。

分子量：17,900 g/mol。

【0155】

このコポリマーは、式(I)のモノマーがプロピレンオキシド単位を含まず、本発明の外側のコポリマーである。

【0156】

沈降および異なる粘度測定の結果を以下の表1に提示する。

【0157】

【表1】

試験		沈降 T0	粘度 aftag T0 10 RPM	粘度 aftag T0 100 RPM	粘度 befag T0+1m 10RPM	粘度 befag T0+1m 100RPM	粘度 aftag T0+1m 10 RPM	粘度 aftag T0+1m 100 RPM
1-1	PA	15%	10	58	1000	124	2770	382
1-2	PA	0	9840	1140	21000	4550	11020	1146
1-3	PA	0	1940	386	17800	3820	7220	1000
1-4	OI	0	290	170	19000	3310	16460	1900
1-5	INV	0	300	159	4620	890	590	230
1-6	INV	0	250	152	1320	478	730	234
1-7	INV	0	170	114	1260	462	330	170
1-8	OI	30%	30	40	1900	802	470	202

表1

PA：従来技術

OI：本発明の外側

INV：本発明

Aftag：攪拌後

Befag：攪拌前

【0158】

第1に、試験1-1のポリマー（アクリル酸のホモポリマー）および試験1-8のポリマー（側鎖にプロピレンオキシドを含まないコポリマー）は、沈降を回避しないことを観察することができる。従って、これらのポリマーの使用は、本発明の基礎となる技術的な問題を解決しない。

【0159】

攪拌後およびT0時の10RPMでの粘度の測定は、試験1-2および1-3のポリマーが、産業的な方法で使用するることができるレオロジー特徴、特に、スラリーの圧送に特定のレオロジー特徴を有する消石灰スラリーを生成しないことを示す。従来技術のポリマーを用いた試験1-2で得られるスラリーは、実際に、攪拌後、T0での粘度が9,840 mPa・sである。別の従来技術のポリマーを用いて試験1-3で得られるスラリーは、攪拌後、T0での粘度が1,940 mPa・sである。これらの値は、請求される粘度範囲（20で25 mPa・sから1,000 mPa・s）の外側であり、予想されるスラリーの使用と適合しない。

【0160】

攪拌後、T0+1ヶ月の10RPMでの粘度の測定は、試験1-4のポリマーが、適切な粘度を有する濃縮された石灰スラリーを生成しないことを示す。実際に、この粘度は、16,460 s⁻¹まで上がる。

【0161】

試験1-5、1-6および1-7（本発明のコポリマーの使用）の石灰スラリーのレオロジープロファイルは、産業的な方法でのスラリーの使用に適している。

【0162】

[実施例2]

この実施例は、本発明のコポリマーを含有する水酸化カルシウム（消石灰）の水系スラリーを調製するために、可能ならば異なる剪断レベルに調節した、同じ剪断装置または異なる剪断装置の使用を示す。

【0163】

それぞれ固形分含有量が $48 \pm 1\%$ の第1のシリーズの3種類の水酸化カルシウムの水系スラリー（試験2-1から2-3）を、503gの水および乾燥重量で1.41%（スラリー中の固形分の合計重量を基準とする。）に対応する所定量のポリマーを容器に導入することによって調製する。前記ポリマーは、試験1-5のものである。次いで、485gの消石灰（Supercalc (R) 97、Carmeuse）を攪拌下、この容器に導入する。

10

【0164】

それぞれ固形分含有量が $48 \pm 1\%$ の第2のシリーズの3種類の水酸化カルシウムの水系スラリー（試験2-4から2-6）を、503gの水および乾燥重量で1.41%（スラリー中の固形分の合計重量を基準とする。）に対応する量のポリマーを容器に導入することによって調製し、前記ポリマーは、試験1-6のものである。次いで、485gの消石灰（Supercalc (R) 97、Carmeuse）を攪拌下、この容器に導入する。

20

【0165】

試験2-1および2-4

約 $40,000 \text{ s}^{-1}$ の剪断を発生するように調節され、本発明の定義に従って均一な剪断を生じる Ultraturax (R) 型（ローター-ステーター型）のミキサーを、前の工程で得られた混合物とともに供給する。

【0166】

再循環ループによって、ミキサーを通過する幾つかの経路が可能になる。再循環時間を15分に設定する。

【0167】

試験2-2および2-5

約 $3,000 \text{ s}^{-1}$ の剪断を発生するように調節された（本発明の定義に従って均一な剪断を生じない）Rayneri (R) 型ミキサーを、前の工程で得られた混合物とともに供給する。

30

【0168】

再循環ループによって、ミキサーを通過する幾つかの経路が可能になる。再循環時間を15分に設定する。

【0169】

試験2-3および2-6

約 $82,000 \text{ s}^{-1}$ の剪断を発生するように調節され、本発明の定義に従って均一な剪断を生じる IKA (R) Magic Lab 型ミキサーを、前の工程で得られた混合物とともに供給する。

40

【0170】

再循環ループによって、IKAミキサーのローターおよびステーターによって作られるギャップを通過する幾つかの経路が可能になる。再循環時間を15分に設定する。

【0171】

剪断したら、1ヶ月目に粘度、沈降および安定性のパラメータを評価するために、スラリーを貯蔵する。

【0172】

沈降および異なる粘度測定の結果を以下の表2に提示する。

【0173】

【表 2】

試験		沈降 T0	粘度 aftag T0 10 RPM	粘度 aftag T0 100 RPM	粘度 befag T0+1m 10RPM	粘度 befag T0+1m 100RPM	粘度 aftag T0+1m 10 RPM	粘度 aftag T0+1m 100 RPM
2-1	OI	30%	70	107	3300	560	430	168
2-2	OI	20%	50	98	2400	236	790	220
2-3	INV	0	300	159	4620	890	590	230
24	OI	30%	650	162	1600	580	1890	380
2-5	OI	30%	260	107	19300	1800	1000	240
2-6	INV	0	250	152	1320	478	730	234

表 2

O I : 本発明の外側

I N V : 本発明

A f t a g : 攪拌後

B e f a g : 攪拌前

【0174】

試験 2 - 1 および 2 - 4 (U l t r a t u r a x を $40,000\text{ s}^{-1}$ に調節した。) および試験 2 - 2 および 2 - 5 ($3,000\text{ s}^{-1}$ ミキサー) で使用する剪断レベルが沈降を回避しないことは容易に明らかである。

【0175】

一方、試験 2 - 3 および 2 - 6 の剪断レベル (I K A を $82,000\text{ s}^{-1}$ に調節) を、特定の構造を有するポリマーの使用と組み合わせると、沈降の問題を回避するだけではなく、これに加え、レオロジープロフィールを予想される使用に合わせたスラリーを製造することができる。

【0176】

[実施例 3]

この実施例は、高い乾燥抽出物含有量 (> 50 重量 %) を含む水酸化カルシウム (消石灰) の水系スラリーを調製するための方法における本発明の 2 種類のポリマーの使用を示す。

【0177】

それぞれ固形分含有量が 50 % から 51 % の水酸化カルシウムの 2 種類の水系スラリーをこの実施例で調製する。478 g の水を、スラリー中の固形分の合計重量を基準として乾燥重量で 1.41 % に対応する所定量のポリマーとともに容器に導入する。次いで、505 g の消石灰 (S u p e r c a l c o (R) 97、C a r m e u s e) を攪拌下、この容器に導入する。

【0178】

次いで、約 $82,000\text{ s}^{-1}$ の剪断を発生するように調節された I K A (R) M a g i c L a b 型ミキサーを、前の工程で得られた混合物とともに供給する。再循環ループによって、I K A ミキサーのローターおよびステーターによって作られるギャップを通過する幾つかの経路が可能になる。

【0179】

剪断したら、1 ヶ月目に粘度、沈降および安定性のパラメータを評価するために、スラリーを貯蔵する。

【0180】

この実施例で使用するポリマーは、以下の特徴を有している。

【0181】

試験 3 - 1 : 本発明のもの

このコポリマーは、以下の組成を有する (コポリマーの合計重量に対する重量 %) 。

10

20

30

40

50

- 7.44%のメタクリル酸モノマー、
 - 92.56%の式(I)のモノマー：R-X-R'（式中、Rは、メタクリレート基を表し、R'は、水素を表し、Xは、ランダムに並んだ46単位のエチレンオキシドEOと15単位のプロピレンオキシドPOを含む構造を表す。）

分子量：110,000-150,000 g/mol。

部分的なNaOH中和；pH：3-4.5。

【0182】

試験3-2：本発明のもの

このコポリマーは、以下の組成を有する（コポリマーの合計重量に対する重量％）。

- 19.8%のメタクリル酸モノマー、
 - 3%のアクリル酸モノマー、
 - 77.2%の式(I)のモノマー：R-X-R'（式中、Rは、メタクリレート基を表し、R'は、水素を表し、Xは、ランダムに並んだ46単位のエチレンオキシドEOと15単位のプロピレンオキシドPOを含む構造を表す。）

分子量：34,000-44,000 g/mol。

全体的なNaOH中和；pH：7.7。

【0183】

沈降および異なる粘度測定の結果を以下の表3に提示する。

【0184】

【表3】

試験		沈降 T0	粘度 aftag T0 10 RPM	粘度 aftag T0 100 RPM	粘度 befag T0+1m 10 RPM	粘度 befag T0+1m 100 RPM	粘度 aftag T0+1m 10 RPM	粘度 aftag T0+1m 100 RPM
3-1	50.4% 石灰	0%	980	393	4900	1980	1930	687
3-2	50.56% 石灰	0%	530	261	13600	3048	3300	839

表3

A f t a g：攪拌後

B e f a g：攪拌前

【0185】

この結果は、本発明の方法に従い、特定の構造を有する水溶性コポリマーを用い、長期間にわたって安定なままである高濃度の消石灰スラリーを調製することが可能であることを示す。

【0186】

[実施例4]

この実施例は、2つの異なる種類の消石灰、即ち、平均粒子直径が4 μmから5 μmの石灰（Supercalc(R)97、Carmeuse）および平均粒子直径が2 μmから3 μmの石灰（Supercalc(R)97/20、Carmeuse）から出発する水酸化カルシウムの水系スラリーを調製するための方法における本発明の2種類のポリマーの使用を示す。

【0187】

それぞれ固形分含有量が48±1%の水酸化カルシウムの幾つかの水系スラリーをこの実施例で調製する。503gの水を、乾燥重量で1.41%（スラリー中の固形分の合計重量を基準とする。）に対応する所定量のポリマーとともに容器に導入する。次いで、485gの消石灰、具体的には、試験4-1および4-3のSupercalc(R)97（Carmeuse）、または試験4-2および4-4のSupercalc(R)97/20（Carmeuse）を攪拌下、この容器に導入する。

【 0 1 8 8 】

次いで、約 $82,000\text{ s}^{-1}$ の剪断を発生するように調節された I K A (R) M a g i c L a b 型ミキサーを、前の工程で得られた混合物とともに供給する。

【 0 1 8 9 】

再循環ループによって、I K A ミキサーのローターおよびステーターによって作られるギャップを通過する幾つかの経路が可能になる。

【 0 1 9 0 】

剪断したら、1ヶ月目に粘度、沈降および安定性のパラメータを評価するために、スラリーを貯蔵する。

【 0 1 9 1 】

この実施例で使用するポリマーは、以下の特徴を有している。

【 0 1 9 2 】

試験 4 - 1 および 4 - 2 : 本発明のもの

このコポリマーは、以下の組成を有する(コポリマーの合計重量に対する重量%)。

- 7.44% のメタクリル酸モノマー、

- 92.56% の式 (I) のモノマー: $R - X - R'$ (式中、R は、メタクリレート基を表し、R' は、水素を表し、X は、ランダムに並んだ 46 単位のエチレンオキシド EO と 15 単位のプロピレンオキシド PO を含む構造を表す。)

分子量: $110,000 - 150,000\text{ g/mol}$ 。

部分的な NaOH 中和; pH: 3 - 4.5。

【 0 1 9 3 】

試験 4 - 3 および 4 - 4 : 本発明のもの

このコポリマーは、以下の組成を有する(コポリマーの合計重量に対する重量%)。

- 19.8% のメタクリル酸モノマー、

- 3% のアクリル酸モノマー、

- 77.2% の式 (I) のモノマー: $R - X - R'$ (式中、R は、メタクリレート基を表し、R' は、水素を表し、X は、ランダムに並んだ 46 単位のエチレンオキシド EO と 15 単位のプロピレンオキシド PO を含む構造を表す。)

分子量: $34,000 - 44,000\text{ g/mol}$ 。

全体的な NaOH 中和; pH: 7.7。

【 0 1 9 4 】

沈降および異なる粘度測定の結果を以下の表 4 に提示する。

【 0 1 9 5 】

【 表 4 】

試験		沈殿 T0	粘度 AFTAG T0 10 RPM	粘度 AFTAG T0 100 RPM
4-1	INV	0%	300	159
4-2	INV	0%	280	203
4-3	INV	0	250	152
4-4	INV	0%	190	126

表 4

A f t a g : 攪拌後

B e f a g : 攪拌前

【 0 1 9 6 】

この結果は、本発明の方法に従い、特定の構造を有する水溶性コポリマーを用い、出発時の消石灰の粒度分布にかかわらず、長期間にわたって安定なままの高濃度の消石灰スラリーを製造することが可能であることを示す。

【 0 1 9 7 】

[実施例 5]

この実施例の目的は、従来技術のポリマーまたは本発明のポリマーで分散した石灰スラリーの水相中に存在する有機炭素のレベル（TOCまたは全有機炭素）を示し、これにより、水相中の遊離ポリマーの濃度を決定することである。

【 0 1 9 8 】

この実施例は、従来技術のポリマーまたは本発明のポリマーで分散した石灰スラリーの水相中に存在する可溶性 Ca^{2+} イオンのレベルを示すのに役立つ。

【 0 1 9 9 】

スラリーを調製するための方法

それぞれの固形分含有量が $48 \pm 1\%$ の水酸化カルシウムの幾つかの水系スラリーをこの実施例で調製する。503 g の水を、乾燥重量で 1.41%（スラリー中の固形分の合計重量を基準とする。）に対応する所定量のポリマーとともに容器に導入し、前記ポリマーは、従来技術のものまたは本発明のものである。次いで、485 g の消石灰（Supercalc (R) 97、Carmeuse）を攪拌下、この容器に導入する。

【 0 2 0 0 】

次いで、約 $82,000 \text{ s}^{-1}$ の剪断を発生するように調節された IKA (R) Magic Lab 型ミキサーを、前の工程で得られた混合物とともに供給する。再循環ループによって、IKA ミキサーのローターおよびステーターによって作られるギャップを通過する幾つかの経路が可能になる。

【 0 2 0 1 】

試験 5 - 1

このコポリマーは、以下の組成を有する（コポリマーの合計重量に対する重量％）。

- 7.44% のメタクリル酸モノマー、

- 92.56% の式 (I) のモノマー：R - X - R'（式中、R は、メタクリレート基を表し、R' は、水素を表し、X は、ランダムに並んだ 46 単位のエチレンオキシド EO と 15 単位のプロピレンオキシド PO を含む構造を表す。）

分子量：110,000 - 150,000 g/mol。

部分的な NaOH 中和；pH：3 - 4.5。

【 0 2 0 2 】

試験 5 - 2

このコポリマーは、以下の組成を有する（コポリマーの合計重量に対する重量％）。

- 12.8% のアクリル酸モノマー、

- 87.2% の式 (I) のモノマー：R - X - R'（式中、R は、メタクリレート基を表し、R' は、水素を表し、X は、ランダムに並んだ 46 単位のエチレンオキシド EO と 15 単位のプロピレンオキシド PO を含む構造を表す。）

分子量：38,000 - 52,000 g/mol。

部分的な NaOH 中和；pH：3 - 4.5。

【 0 2 0 3 】

このコポリマーは、メタクリル酸モノマーを含まず、本発明の外側のコポリマーである。

【 0 2 0 4 】

試験 5 - 3

使用するポリマーは、Rheosperse (R) 3010、Coatex（フランス）の名称で市販され、水酸化ナトリウムで 100% 中和されたアクリル酸モノマー（分子量：4,000 g/mol）で構成された本発明の外側のホモポリマーである。

【 0 2 0 5 】

得られたスラリーを濾過する。

【 0 2 0 6 】

濾液のサンプルを採取し、以下に記載する方法に従って分析する。

【 0 2 0 7 】

10

20

30

40

50

TOCの測定：

TOC（全有機炭素）を、680 での燃焼方法による触媒的酸化に基づく方法によって、Shimadzu TOC-V CSHを用いて測定する。

【0208】

サンプルの炭素原子をCO₂へと酸化する。この気体流出物は、CO₂を系に押し出し、H₂O分子およびハロゲン化合物を除去することができる。IR検出器は、CO₂濃度を測定する。校正曲線を使用し、サンプル中の炭素濃度を決定する。

【0209】

イオンの評価：

Metrohm 761 Compact IC型装置を用いたイオンクロマトグラフィーによってイオン含有量を評価する。イオンおよび極性分子の分離は、この電荷に基づく。

【0210】

TOCおよび遊離Ca²⁺イオン濃度の測定結果を以下の表5に示す。

【0211】

【表5】

試験		Ca2+ ppm	TOC ppm	ポリマー濃度 ppm
5-1	INV	1064	1640	396
5-2	OI	995	3900	856
5-3	PA	291	100	17

表5

【0212】

第1に、遊離Ca²⁺イオンのレベルは、使用するポリマーの性質に依存して顕著に変動することが観察される。アクリル酸ホモポリマーで分散した石灰スラリー（試験5-3）中のこの遊離Ca²⁺イオン含有量は、（メタ）アクリル酸骨格およびポリ（アルキレングリコール）側鎖を有するコポリマーで分散した石灰の水系スラリー（試験5-1および5-2）の遊離Ca²⁺イオン含有量と比較して少ない。

【0213】

なお、これに加え、ポリマーの開始時の量（乾燥重量で1.41%）は、各スラリーで同じであるが、それぞれのスラリーの濾液中のポリマー濃度は、使用するポリマーに依存して顕著に変わる。使用するポリマーがアクリル酸ホモポリマーであるとき、水相中の可溶性ポリマーの濃度は、ほぼゼロである。これに加え、本発明のコポリマーを用いたとき、石灰スラリー濾液中に存在する遊離コポリマーは少ない。なんらかの理論によって束縛されないが、本発明のコポリマーの特定の構造が、石灰の化学的性質に合い、コポリマーとCa(OH)₂粒子との化学的な相互作用を高めると考えられるだろう。多量の遊離コポリマーが、消石灰粒子表面に吸着するため、特定の構造を有するコポリマーを用い、本発明の方法に従って調製される石灰スラリー中に存在する遊離コポリマーは少ない。従って、本発明のコポリマー存在下、特定の条件下、濃縮した水系石灰スラリーに剪断操作を行うと、コポリマーと石灰粒子との特定の化学的な相互作用の観点で、従来技術の石灰スラリーと比較して新規の濃縮された安定な石灰スラリーを生成することが示される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/052765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B2/04 C01F11/02 B01F17/00
ADD.

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)

C04B C01F 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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 313 483 A1 (COATEX SA [FR]) 26 April 1989 (1989-04-26) page 19; claims; example 1 -----	1-11
X	EP 0 892 020 A1 (COATEX SA [FR] COATEX SAS [FR]) 20 January 1999 (1999-01-20) claims; examples 36,65,73 -----	1-11
X	FR 2 939 055 A1 (COATEX SAS [FR]) 4 June 2010 (2010-06-04) claims -----	1-11
X	JP H09 122471 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 13 May 1997 (1997-05-13) cited in the application the whole document -----	1-11
	----- -/-	

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

* Special categories of cited documents :

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

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 2014

Date of mailing of the international search report

12/02/2014

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Gumann, Sina

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/052765

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 913 420 A1 (COATEX SAS [FR] COATEX SOC PAR ACTIONS SIMPLIF [FR]) 12 September 2008 (2008-09-12) claims	1-11
A	----- FR 2 810 261 A1 (COATEX SA [FR]) 21 December 2001 (2001-12-21) claims -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/052765

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0313483	A1	26-04-1989	AU 606758 B2 14-02-1991
			AU 2407888 A 27-04-1989
			CA 1332856 C 01-11-1994
			DE 3881634 D1 15-07-1993
			DE 3881634 T2 28-10-1993
			DK 586788 A 12-07-1989
			EP 0313483 A1 26-04-1989
			ES 2040886 T3 01-11-1993
			FI 884880 A 24-04-1989
			FR 2622127 A1 28-04-1989
			JP H01148734 A 12-06-1989
			NO 884353 A 24-04-1989
EP 0892020	A1	20-01-1999	AT 332941 T 15-08-2006
			AU 746264 B2 18-04-2002
			AU 7730798 A 28-01-1999
			BR 9802509 A 14-09-1999
			CA 2240854 A1 18-01-1999
			CN 1210752 A 17-03-1999
			CZ 9802242 A3 17-02-1999
			DE 69835187 T2 05-07-2007
			EP 0892020 A1 20-01-1999
			ES 2268759 T3 16-03-2007
			FR 2766106 A1 22-01-1999
			HU 9801623 A2 28-11-2000
			ID 20607 A 21-01-1999
			IN 190489 A1 02-08-2003
			JP H11104479 A 20-04-1999
			MY 122312 A 29-04-2006
			NO 983312 A 19-01-1999
			NZ 330899 A 29-11-1999
			PL 327526 A1 01-02-1999
			PT 892020 E 30-11-2006
			SK 97098 A3 14-02-2000
			TR 9801356 A2 21-10-1999
			TW I225871 B 01-01-2005
			US 6093764 A 25-07-2000
			ZA 9806371 A 20-04-1999
FR 2939055	A1	04-06-2010	NONE
JP H09122471	A	13-05-1997	NONE
FR 2913420	A1	12-09-2008	AR 065480 A1 10-06-2009
			CA 2679294 A1 12-09-2008
			CL 6362008 A1 26-09-2008
			CN 101622071 A 06-01-2010
			EP 2125235 A1 02-12-2009
			FR 2913420 A1 12-09-2008
			TW 200848387 A 16-12-2008
			US 2009326101 A1 31-12-2009
			US 2011319526 A1 29-12-2011
			US 2012227634 A1 13-09-2012
			UY 30948 A1 31-10-2008
			WO 2008107790 A1 12-09-2008
FR 2810261	A1	21-12-2001	AU 6762701 A 24-12-2001
			AU 2001267627 B2 03-08-2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/052765

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		BR 0111616 A	18-03-2003
		CA 2410518 A1	20-12-2001
		EP 1294476 A1	26-03-2003
		EP 1762297 A2	14-03-2007
		EP 1795265 A2	13-06-2007
		FR 2810261 A1	21-12-2001
		KR 20030010722 A	05-02-2003
		MX PA02012162 A	06-06-2003
		NO 20025809 A	22-01-2003
		TW 552337 B	11-09-2003
		US 2004019148 A1	29-01-2004
		US 2005143511 A1	30-06-2005
		UY 26773 A1	31-01-2002
		WO 0196007 A1	20-12-2001
		ZA 200300153 A	10-02-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052765

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B2/04 C01F11/02 B01F17/00 ADD.		
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) C04B C01F B01F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
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 0 313 483 A1 (COATEX SA [FR]) 26 avril 1989 (1989-04-26) page 19; revendications; exemple 1 -----	1-11
X	EP 0 892 020 A1 (COATEX SA [FR] COATEX SAS [FR]) 20 janvier 1999 (1999-01-20) revendications; exemples 36,65,73 -----	1-11
X	FR 2 939 055 A1 (COATEX SAS [FR]) 4 juin 2010 (2010-06-04) revendications -----	1-11
X	JP H09 122471 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 13 mai 1997 (1997-05-13) cité dans la demande le document en entier -----	1-11
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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
5 février 2014		12/02/2014
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé
		Gumann, Sina

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052765

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 913 420 A1 (COATEX SAS [FR] COATEX SOC PAR ACTIONS SIMPLIF [FR]) 12 septembre 2008 (2008-09-12) revendications	1-11
A	----- FR 2 810 261 A1 (COATEX SA [FR]) 21 décembre 2001 (2001-12-21) revendications -----	1-11

Demande Internationale n°

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR2013/052765

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052765

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		BR 0111616 A	18-03-2003
		CA 2410518 A1	20-12-2001
		EP 1294476 A1	26-03-2003
		EP 1762297 A2	14-03-2007
		EP 1795265 A2	13-06-2007
		FR 2810261 A1	21-12-2001
		KR 20030010722 A	05-02-2003
		MX PA02012162 A	06-06-2003
		NO 20025809 A	22-01-2003
		TW 552337 B	11-09-2003
		US 2004019148 A1	29-01-2004
		US 2005143511 A1	30-06-2005
		UY 26773 A1	31-01-2002
		WO 0196007 A1	20-12-2001
		ZA 200300153 A	10-02-2004

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 F 17/44 (2006.01)	B 0 1 D 53/68	1 2 0
C 0 2 F 1/66 (2006.01)	B 0 1 D 53/68	2 2 0
B 0 1 D 53/80 (2006.01)	B 0 1 F 17/44	
C 0 8 K 3/20 (2006.01)	C 0 2 F 1/66	5 1 0 A
C 0 8 L 33/14 (2006.01)	C 0 2 F 1/66	5 1 0 K
C 0 8 L 71/02 (2006.01)	C 0 2 F 1/66	5 2 1 D
C 0 8 L 29/02 (2006.01)	B 0 1 D 53/80	
	C 0 8 K 3/20	
	C 0 8 L 33/14	
	C 0 8 L 71/02	
	C 0 8 L 29/02	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ベルレンディス, アンジェロ

イタリア国、 2 4 0 6 0 ・ トッレ・デ・ロベリ・ベルガモ、ピア・ジ・ピ・マルケージ、 2 8

F ターム(参考) 4D002 AA01 AA02 AA19 AA23 AA28 AA29 AA40 AB01 AC04 AC10
 BA02 CA01 DA05 DA12 GA01 GB20 HA01
 4D077 AB20 AC05 BA02 BA07 CA12 DD03X DD04X DD09X DD32X DD33X
 DE02X DE09X DE10X DE15X
 4G035 AB46 AE01
 4G076 AA10 AA24 AA26 AB06 AB11 AC02 BA24 BB08 BC08 BD02
 CA15 CA22 CA40 DA28 DA29
 4J002 BE011 BE021 BG071 CH051 DE027 DE086 HA06