

(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
16 janvier 2014 (16.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/009633 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09C 3/10 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
C08F 22/00 (2006.01) C09C 1/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051566

(22) Date de dépôt international :
3 juillet 2013 (03.07.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1256803 13 juillet 2012 (13.07.2012) FR

(71) Déposant : COATEX [FR/FR]; 35 rue Ampère, Z.I. Lyon
Nord, F-69730 Genay (FR).

(72) Inventeurs : JACQUEMET, Christian; 24 Allée Hen-
riette, F-69005 France (FR). MONGOIN, Jacques; En-
chuel, F-69650 Quincieux (FR). SUAU, Jean-Marc; 60
Chemin Perrault, F-69480 Lucenay (FR).

(74) Mandataire : FIORUCCL, Hélène; 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,
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, 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, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : USE OF A COMB POLYMER FOR PREPARING A SUSPENSION CONTAINING CALCIUM CARBONATE AND HAVING REDUCED TEMPERATURE SENSITIVITY

(54) Titre : UTILISATION D'UN POLYMER PEIGNE POUR PREPARER UNE SUSPENSION CONTENANT DU CARBONATE DE CALCIUM ET PRESENTANT UNE SENSIBILITE A LA TEMPERATURE REDUITE

(57) Abstract : The invention relates to the use of a comb polymer for preparing a suspension, said suspension including calcium carbonate, the viscosity of said aqueous suspension as measured by a HAAKE Rheostress rheometer at 20 s⁻¹ being between 25 and 1,000 mPa.s measured at 20 °C and 90 °C.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'un polymère peigne pour préparer une suspension, ladite suspension comprenant du carbonate de calcium, la viscosité de ladite suspension aqueuse telle que mesurée par un rhéomètre HAAKE Rheostress à 20s⁻¹ se situant entre 25 et 1 000 m Pa.s mesurée à 20°C et à 90°C.



WO 2014/009633 A1

**UTILISATION D'UN POLYMER PEIGNE POUR PREPARER UNE
SUSPENSION CONTENANT DU CARBONATE DE CALCIUM ET
PRESENTANT UNE SENSIBILITE A LA TEMPERATURE REDUITE**

5

La présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère peigne dans la préparation d'une suspension aqueuse comprenant du carbonate de calcium, ladite suspension montrant une sensibilité à la température réduite.

- 10 De nos jours, l'industrie doit fournir des suspensions de carbonate de calcium pour une grande variété d'applications. Les suspensions de carbonate de calcium sont des suspensions de solides insolubles dans un milieu liquide qui est généralement un mélange d'eau et d'au moins un additif. La constitution précise de la suspension, par exemple la granulométrie du produit de carbonate de calcium ou la nature de l'additif
- 15 dans la suspension, dépend de l'utilisation prévue de la suspension. Les suspensions de carbonate de calcium sont utilisées dans une grande variété d'applications incluant le papier, la peinture, le plastique et le béton.

- La préparation des suspensions de carbonate de calcium implique des procédés de
- 20 broyage et/ou de dispersion. La réduction de la granulométrie du produit de carbonate de calcium nécessite généralement l'utilisation d'un moyen de mélange nécessitant une quantité importante énergie. La suspension peut donc devenir très chaude en raison de l'énergie induite par le cisaillement des broyeurs et des disperseurs. Les températures peuvent par exemple atteindre 65°C ou plus, par exemple une température comprise
- 25 entre 70°C et 105°C.

A de telles températures, la viscosité des suspensions peut augmenter de manière spectaculaire, ce qui conduit à des suspensions ne pouvant plus être travaillées. Des additifs doivent être utilisés pour éviter ce problème.

- 30 Cependant, si les additifs utilisés pour contrôler la viscosité se détériorent à des températures élevées, les particules de carbonate de calcium floculent et les machines se bloquent. Il existe ensuite un risque élevé d'endommagement des unités de production, comme par exemple des unités de broyage. Pour éviter une telle situation, il est

nécessaire de refroidir l'équipement de manière continue. Ceci peut néanmoins s'avérer coûteux.

5 Par conséquent, il existe un besoin pour des additifs améliorés qui contrôlent, réduisent ou empêchent une augmentation de la viscosité des suspensions comprenant du carbonate de calcium à des températures élevées, par exemple à des températures supérieures à 65°C, c'est-à-dire des additifs utiles pour réduire la sensibilité à la température des suspensions contenant du carbonate de calcium.

10 Par ailleurs, il serait souhaitable d'utiliser des additifs qui stabilisent les suspensions aqueuses contenant du carbonate de calcium à haut extrait sec, à des températures élevées.

Un autre objet de la présente invention concerne des additifs qui vont être compatibles dans des formulations de papier, peinture, plastique et béton.

15

Il a été découvert que les objets susmentionnés sont atteints par l'utilisation d'un copolymère peigne dans la préparation d'une suspension aqueuse ayant une sensibilité à la température réduite, ladite suspension comprenant un carbonate de calcium, la viscosité de ladite suspension aqueuse mesurée à 20 s⁻¹ par un rhéomètre HAAKE Rheostress variant entre 25 et 1 000 mPa.s à 20°C et à 90°C,

- 20 - selon laquelle la viscosité spécifique dudit polymère mesurée à 20°C et à une concentration en polymère de 45 g/l diffère de la viscosité spécifique dudit polymère mesurée à 70°C par une différence de viscosité spécifique $\Delta\eta_{sp}$, ladite valeur absolue de $\Delta\eta_{sp}$ étant inférieure ou égale à 0,5,
- 25 - selon laquelle ledit polymère n'a pas de point de trouble compris entre 20°C et 95°C mesuré dans de l'eau, et
- selon laquelle ledit polymère a une charge spécifique de -10 C/g à -600 C/g à pH 8.

30 Les inventeurs ont, en fait, découvert de manière étonnante que l'utilisation d'un polymère peigne ayant une combinaison des trois caractéristiques susmentionnées (une différence de viscosité spécifique $\Delta\eta_{sp}$, pas de point de trouble dans une plage de température définie et une charge spécifique dans une plage définie) est particulièrement avantageuse pour préparer et obtenir des suspensions aqueuses contenant du carbonate de calcium ayant une sensibilité à la température réduite. Les polymères peigne ayant les

caractéristiques susmentionnées peuvent réduire la sensibilité à la chaleur d'une telle suspension et empêcher une augmentation non souhaitée de la viscosité de la suspension. Par exemple, les polymères peigne selon l'invention empêchent la suspension aqueuse d'atteindre une viscosité supérieure à 1 000 mPa.s (rhéomètre HAAKE Rheostress à 20s⁻¹) à des températures élevées, par exemple à des températures supérieures à 65°C, par exemple à 90°C.

La demande de brevet WO 01/96007 décrit des copolymères solubles dans l'eau et faiblement anioniques. Ces polymères sont présentés comme permettant d'obtenir des suspensions aqueuses de pigments minéraux et/ou de charges minérales moyennement à fortement concentrées en matière minérale, stables dans le temps, sans sédimentation, faiblement sensibles au pH et à la force ionique des milieux mises en œuvre dans les formulations de fabrication du papier ou de pétrole, et ayant un faible potentiel Zêta. Ces polymères ne sont pas décrits comme étant utiles dans la préparation d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium ayant une sensibilité à la température réduite, plus précisément ayant une viscosité comprise entre 25 et 1 000 mPa.s à 20°C et 90°C. On peut noter, en particulier, qu'aucune mesure de viscosité des suspensions n'est réalisée à température élevée, c'est-à-dire à 90°C, et qu'aucune mesure de viscosité spécifique du copolymère n'est réalisée à une température élevée, c'est-à-dire à 70°C, et donc aucun calcul de différence de viscosité spécifique n'est réalisé dans ce document. De plus, les copolymères décrits dans ce document peuvent provenir de la polymérisation d'un monomère anionique présentant une fonction phosphorique, qui est considéré comme non souhaitable en termes de pollution environnementale. Par ailleurs, certains des copolymères décrits dans cette demande comprennent des monomères réticulants, qui ne sont pas non plus souhaitables dans le contexte de la présente invention pour des raisons de rhéologie. D'autres copolymères de cette demande comprennent des composés d'acrylamide qui sont aujourd'hui considérés comme potentiellement toxiques pour les êtres humains et les animaux.

Aux fins de la présente invention, le terme « carbonate de calcium » fait référence à une substance qui comprend au moins 80 % en poids de carbonate de calcium. Le terme « carbonate de calcium » comprend le carbonate de calcium broyé (GCC), c'est-à-dire un carbonate de calcium obtenu à partir de sources naturelles, telles que le calcaire, le marbre, la calcite ou la chaux, ainsi que le carbonate de calcium précipité (PCC), c'est-à-

dire une substance synthétisée, généralement obtenue par précipitation suite à une réaction de dioxyde de carbone et d'hydroxyde de calcium (chaux hydratée) dans un environnement aqueux ou par précipitation d'une source de calcium et de carbonate dans de l'eau. De plus, le carbonate de calcium précipité peut également être le produit d'une introduction de sels de calcium et de carbonate, de chlorure de calcium et de carbonate de sodium par exemple, dans un environnement aqueux.

Le PCC peut être la vatérite, la calcite ou l'aragonite.

Le composant de carbonate de calcium peut être un carbonate de calcium broyé qui a été obtenu par broyage humide d'un carbonate de calcium.

10

Selon la présente invention, le terme « suspension » signifie une suspension aqueuse qui comprend des solides insolubles et facultativement au moins un additif.

15 Selon la présente invention, le terme « sensibilité à température réduite » signifie que la viscosité de la suspension est maintenue entre 25 et 1 000 mPa.s, lorsqu'elle est mesurée par un rhéomètre HAAKE Rheostress à 20 s^{-1} , à 20°C et à 90°C, c'est-à-dire lorsque la suspension est exposée à des températures élevées.

Le terme « température élevée » signifie une température supérieure à 60°C et plus
20 préférablement une température comprise entre 65 et 105°C, par exemple 90°C.

Le terme « stabilisation » signifie que la viscosité de la suspension est maintenue entre 25 et 1 000 mPa.s, lorsque la suspension est exposée à une température supérieure à 60°C et plus préférablement à une température comprise entre 65 et 105°C.

25 Selon la présente invention, la suspension aqueuse ayant une sensibilité à la température réduite comprenant un carbonate de calcium et au moins un copolymère peigne selon la présente invention possède une viscosité mesurée par un rhéomètre HAAKE Rheostress à 20 s^{-1} qui est comprise entre 25 et 1 000 mPa.s à 20°C et à 90°C. Il faut noter qu'à des valeurs de viscosités supérieures à 1 000 mPa.s, il existe un risque de blocage et
30 d'endommagement des unités de production, telles que les unités de broyage. Par conséquent, un objet de la présente invention est de maintenir la viscosité de la suspension en-dessous de 1 000 mPa.s non seulement à température ambiante, mais également à des températures plus élevées.

Aux fins de la présente invention, le terme « copolymère peigne » fait référence à un copolymère composé d'une chaîne principale, également nommée squelette, et de macromonomères peigne ramifiés.

- 5 Selon un premier aspect de l'invention, la viscosité spécifique du copolymère peigne mesurée à 20°C à une concentration en polymère de 45 g/l diffère de la viscosité spécifique dudit polymère mesurée à 70°C par une différence de viscosité spécifique $\Delta\eta_{sp}$, de sorte que la valeur absolue de $\Delta\eta_{sp}$ soit inférieure ou égale à 0,5.

- 10 Le terme « différence de viscosité spécifique » dans la signification de la présente invention est défini comme la différence des viscosités spécifiques mesurées à 70°C et à 20°C.

$$\Delta\eta_{sp} = \eta_{sp\ 70^\circ C} - \eta_{sp\ 20^\circ C}$$

- 15 Dans le cadre de la présente invention, le terme « viscosité spécifique » est défini comme la différence de viscosité relative mesurée à une température déterminée (par exemple 20°C et 70°C) moins 1.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

- 20 La viscosité relative utilisée ici est le quotient de la viscosité de la solution η et de la viscosité du solvant η_0

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

- 25 où la viscosité du solvant η_0 est définie comme la viscosité du solvant pur à une température déterminée (par exemple 20°C ou 70°C) et la viscosité de la solution η est définie comme la viscosité du copolymère peigne dissous dans le solvant pur à une température déterminée (par exemple 20°C ou 70°C) et à une concentration en polymère déterminée (par exemple 45 g/l).

- 30 Cependant, pour déterminer la viscosité relative, il est suffisant de mesurer le temps d'écoulement t (de la solution) et t_0 (du solvant) à une température donnée (par exemple

20°C ou 70°C) si les conditions aux limites sont constantes. Par conséquent, la viscosité relative peut être définie par

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

et donc, la viscosité spécifique peut être définie par

$$\eta_{sp} = \frac{t}{t_0} - 1.$$

Dans le cadre de la présente invention, le terme « différence de viscosité spécifique » est défini comme la différence des viscosités spécifiques mesurées à 70°C et à 20°C.

$$\Delta\eta_{sp} = \eta_{sp\ 70^\circ C} - \eta_{sp\ 20^\circ C}$$

10

La viscosité spécifique du polymère est obtenue à partir d'une solution aqueuse de polymère ayant une concentration en polymère de 45 g/l dans de l'eau. Les temps d'élution t et t_0 sont mesurés à 20°C et à 70°C et η_{sp} et $\Delta\eta_{sp}$ sont calculées selon les formules mentionnées ci-dessus.

15

Selon un deuxième aspect de la présente invention, le copolymère peigne n'a pas de point de trouble entre 20°C et 95°C mesuré dans de l'eau.

Le « point de trouble du polymère » est la température à laquelle les polymères dissous dans l'eau ne sont plus totalement solubles à pression atmosphérique, mais précipitent, donnant à l'eau une apparence trouble.

20

Selon un troisième aspect de l'invention, le copolymère peigne a une charge spécifique de -10 C/g à -600 C/g à pH 8.

Ceci signifie que le copolymère peigne selon la présente invention est un copolymère peigne chargé anioniquement, c'est-à-dire que la charge totale ou nette (c'est-à-dire la somme de toutes les charges positives et négatives) du copolymère est négative.

25

Selon un mode de réalisation de l'invention, ledit copolymère a une charge spécifique de -10 C/g à -550 C/g à pH 8.

30

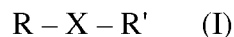
Selon un autre mode de réalisation de l'invention, ledit copolymère a une charge spécifique de -100 C/g à -550 C/g à pH 8.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, ledit copolymère a une charge spécifique de - 200 C/g à - 550 C/g à pH 8.

5 Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne est un polymère synthétique ayant une charge anionique sur le squelette et des chaînes latérales non chargées.

Selon cet aspect, les chaînes latérales du polymère peigne chargé anioniquement peuvent comprendre des composés contenant un époxyde polymérisé, comme par exemple un oxyde d'éthylène, un oxyde de propylène, un oxyde de 1-butylène. Il est préférable que
10 les chaînes latérales de polyéther comprennent un oxyde de polyéthylène ou un oxyde de polypropylène ou un copolymère mixte comprenant un oxyde d'éthylène et un oxyde de propylène et aient au niveau de leur extrémité libre un groupe hydroxyle ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 de carbone, qui est une chaîne linéaire ou ramifiée.

15 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le copolymère peigne consiste en :
a) au moins un monomère qui est un acide acrylique et/ou un acide méthacrylique, et
b) au moins un macromonomère de formule (I) :



20

selon laquelle :

- X représente m motifs d'oxyde de propylène (PO) et n motifs d'oxyde d'éthylène (EO), lesdits motifs de PO et EO étant placés de manière aléatoire ou régulière, où m et n sont des entiers inférieurs ou égaux à 150, dont au moins un d'entre eux n'est pas
25 égal à zéro,
- R représente une fonction insaturée polymérisable,
- R' représente l'hydrogène ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

30

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne est tel que R dans le macromonomère de formule (I) représente la fonction méthacrylate, la fonction méthacryluréthane, la fonction acrylate, la fonction vinyle ou la fonction allyle.

Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne se compose, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses composants :

- a) de 5 à 60 % d'au moins un monomère qui est un acide acrylique et/ou un acide méthacrylique, et
- 5 b) de 40 à 95 % d'un macromonomère de formule (I).

Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne consiste en :

- a) des monomères d'acide acrylique,
- 10 b) des monomères d'acide méthacrylique, et
- c) des macromonomères de formule (I),
dans lequel le pourcentage en poids des monomères d'acide acrylique est inférieur au pourcentage en poids des monomères d'acide méthacrylique.

- 15 Selon ce mode de réalisation de la présente invention, les inventeurs ont réalisé en fait que pour résoudre le problème susmentionné d'obtention de suspensions aqueuses contenant du carbonate de calcium ayant une sensibilité à la température réduite, il est avantageux d'utiliser un copolymère peigne ayant :

- 20 - un squelette négativement chargé comprenant des monomères d'acide acrylique et d'acide méthacrylique polymérisés de manière aléatoire, et dans lequel le pourcentage en poids des monomères d'acide méthacrylique est supérieur au pourcentage en poids des monomères d'acide acrylique, et
- des chaînes latérales non chargées comprenant des composés contenant un époxyde polymérisé.
- 25

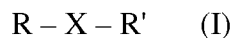
- On sait que les homopolymères d'acide acrylique sont plus efficaces pour disperser des pigments que les homopolymères d'acide méthacrylique. De manière étonnante, selon ce mode de réalisation de l'invention, les copolymères peigne ayant un squelette chargé négativement comprenant des monomères d'acide acrylique et d'acide méthacrylique polymérisés de manière aléatoire et où le pourcentage en poids des monomères d'acide méthacrylique est supérieur au pourcentage en poids des monomères d'acide acrylique, montrent une meilleure efficacité pour réduire la sensibilité à la température des
- 30

suspensions de carbonate de calcium, la viscosité de ladite suspension mesurée par un rhéomètre HAAKE Rheostress à 20 s^{-1} étant entre 25 et 1 000 mPa.s à 20°C et à 90°C .

- Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne utilisé dans la préparation d'une suspension aqueuse ayant une sensibilité à la température réduite, ladite suspension comprenant un carbonate de calcium, la viscosité de ladite suspension aqueuse mesurée par un rhéomètre HAAKE Rheostress à 20 s^{-1} variant entre 25 et 1 000 mPa.s à 20°C et à 90°C ,
- selon laquelle la viscosité spécifique dudit polymère mesurée à 20°C et à une concentration en polymère de 45 g/l diffère de la viscosité spécifique dudit polymère mesurée à 70°C par une différence de viscosité spécifique $\Delta\eta_{\text{sp}}$, ladite valeur absolue de $\Delta\eta_{\text{sp}}$ étant inférieure ou égale à 0,5,
 - selon laquelle ledit polymère n'a pas de point de trouble entre 20°C et 95°C mesuré dans de l'eau, et
 - selon laquelle ledit polymère a une charge spécifique de -10 C/g à -600 C/g à pH 8,

ledit copolymère peigne consistant en :

- A1) des monomères d'acide acrylique,
- A2) des monomères d'acide méthacrylique, et
- B) des macromonomères de formule (I) :



dans laquelle :

- X représente m motifs d'oxyde de propylène (PO) et n motifs d'oxyde d'éthylène (EO), lesdits motifs de PO et EO étant arrangés de manière aléatoire ou régulière, où m et n sont des entiers inférieurs ou égaux à 150, dont au moins un d'entre eux n'est pas égal à zéro,
- R représente une fonction insaturée polymérisable,
- R' représente l'hydrogène ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone

ledit copolymère étant tel que le pourcentage en poids des monomères d'acide acrylique est inférieur au pourcentage en poids des monomères d'acide méthacrylique.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne consiste en, exprimé en un pourcentage en poids de chacun de ses composants :

- A1) de 1 à 10 % de monomères d'acide acrylique,
- A2) de 10 à 50 % de monomères d'acide méthacrylique, et
- 5 B) de 40 à 90 % de macromonomères de formule (I).

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne consiste en, exprimé en un pourcentage en poids de chacun de ses composants :

- A1) de 1 à 8 % de monomères d'acide acrylique,
- 10 A2) de 30 à 50 % de monomères d'acide méthacrylique, et
- B) de 40 à 70 % de macromonomères de formule (I).

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne consiste en, exprimé en un pourcentage en poids de chacun de ses composants :

- 15 A1) de 3 à 6 % de monomères d'acide acrylique,
- A2) de 20 à 25 % de monomères d'acide méthacrylique, et
- B) de 70 à 77 % de macromonomères de formule (I).

20 Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne consiste en, exprimé en un pourcentage en poids de chacun de ses composants :

- A1) de 3 à 6 % de monomères d'acide acrylique,
- A2) de 30 à 35 % de monomères d'acide méthacrylique, et
- B) de 60 à 67 % de macromonomères de formule (I).

25 Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne est tel que m dans le macromonomère de formule (I) est compris entre 0 et 10.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne est tel que n dans le macromonomère de formule (I) est compris entre 10 et 150.

30 Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne est tel que n et m dans le macromonomère de formule (I) sont tels que la somme $n+m$ est supérieure ou égale à 17.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère peigne présente un poids moléculaire un poids moléculaire inférieur à 100 000 g/mol, par exemple compris

entre 10 000 et 100 000 g/mol, par exemple entre 10 000 et 40 000 g/mol, par exemple entre 10 000 et 20 000 g/mol.

Ledit copolymère est obtenu par les procédés connus de copolymérisation radicalaire conventionnelle en solution, en vrac, en émulsion directe ou inversée, en suspension ou par précipitation dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert connus, ou encore, par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlés tels que le procédé connu sous le nom de transfert de chaînes par addition-fragmentation réversible (RAFT), le procédé connu sous le nom de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP), le procédé connu sous le nom de polymérisation médiée par des nitroxydes (NMP), ou encore, le procédé connu sous le nom de polymérisation radicalaire médiée par des cobaloximes.

Il est obtenu sous une forme acide et éventuellement distillée. Il peut également être partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation choisis parmi les hydroxydes de sodium, de calcium, de magnésium et de potassium et leurs mélanges ou choisis parmi les amines.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, ledit copolymère peigne est partiellement ou totalement neutralisé.

Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, ledit copolymère est 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium.

Il convient de noter dans le cadre de la présente invention que les différents modes de réalisation peuvent être combinés les uns avec les autres.

Selon un mode de réalisation, le polymère peigne est présent en une quantité de 0,01 à 10 % en poids, sur la base du poids total des solides dans la suspension, par exemple de 0,05 à 5 % en poids, ou par exemple de 0,1 à 3,0 % en poids, ou par exemple de 0,2 à 2,0 % en poids, ou par exemple de 0,25 à 1,5 % en poids, ou par exemple de 0,5 à 1,25 % en poids.

Selon un autre mode de réalisation, la suspension aqueuse selon la présente invention se compose d'eau, d'un carbonate de calcium tel que défini ci-dessus et d'un copolymère peigne selon la présente invention. Selon ce mode de réalisation, la suspension aqueuse ne comprend aucun additif autre que le copolymère peigne décrit dans la présente

demande, c'est-à-dire qu'elle ne comprend pas, par exemple, un autre polymère ou dispersant.

5 La suspension aqueuse de carbonate de calcium peut être obtenue par un procédé comprenant 1/ une étape de dispersion et 2/ une étape de broyage. En variante, la suspension aqueuse de carbonate de calcium peut être obtenue par un procédé comprenant 1/ une étape de broyage et 2/ une étape de dispersion. Selon un autre procédé, la suspension aqueuse de carbonate de calcium peut être obtenue par un procédé comprenant 1/ une étape de broyage jusqu'à une teneur en solides déterminée
10 SC1 et une distribution granulométrique déterminée PSD1, 2/ une étape de dispersion et 3/ une étape de broyage jusqu'à une teneur en solides déterminée SC2 et une distribution granulométrique déterminée PSD2. Selon un autre procédé, l'étape de dispersion et l'étape de mélange peuvent être réalisées en même temps.

15

L'étape de dispersion consiste en la préparation, sous agitation, d'une suspension de carbonate de calcium. Plus précisément, elle peut en particulier consister en l'introduction de tout ou d'une partie du copolymère peigne selon l'invention dans la phase aqueuse (c'est-à-dire l'eau), puis le carbonate de calcium, de sorte à obtenir une
20 suspension aqueuse ayant une teneur en carbonate de calcium déterminée. En d'autres termes, l'étape de dispersion peut consister en le mélange d'au moins un copolymère peigne avec de l'eau, puis le mélange du composant de carbonate de calcium avec la solution de copolymère peigne. En variante, elle peut consister en l'introduction de tout ou d'une partie du carbonate de calcium dans la phase aqueuse (c'est-à-dire le
25 l'eau), puis du copolymère peigne selon l'invention. Dans ce cas, l'étape de dispersion consiste en le mélange du composant de carbonate de calcium avec de l'eau, puis le mélange d'au moins un copolymère peigne avec la suspension de carbonate de calcium.

L'étape de dispersion peut être réalisée dans un mixeur ou dans n'importe quel autre
30 équipement qui a la capacité de mélanger de manière homogène ou d'homogénéiser les composants de la suspension. L'homme du métier s'adapte aux conditions de mélange et/ou d'homogénéisation, telles que la vitesse de mélange et la température, et selon l'équipement du procédé disponible.

Le terme « broyage » signifie que les particules minérales sont divisées en particules plus petites. L'étape de broyage peut se produire dans un broyeur ou dans n'importe quel autre équipement qui a la capacité de diviser les particules de carbonate de calcium en particules plus petites.

5

L'étape de dispersion et l'étape de mélange peuvent être réalisées à température ambiante, c'est-à-dire à 20°C ou à d'autres températures, par exemple à des températures variant entre 5 et 140°C. Un chauffage peut être introduit par cisaillement interne ou par une source externe ou une combinaison des deux.

10

Le procédé de préparation d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium peut également comprendre une étape de concentration. Le terme « concentration » signifie la réduction de la teneur en eau de la suspension, de sorte à ajuster la teneur en solides de la suspension aqueuse. L'étape de concentration peut être réalisée par les procédés connus de l'homme du métier. Elle peut en particulier être réalisée par un moyen thermique, par exemple au moyen d'un évaporateur ou de n'importe quel autre équipement d'évaporation adapté.

20

La suspension aqueuse de carbonate de calcium peut être séchée par n'importe quel procédé approprié connu de l'art. Elle peut en particulier être séchée de manière thermique, par exemple au moyen d'un sèche-cheveux, ou elle peut être séchée de manière mécanique, par exemple au moyen de filtres.

25

Selon un mode de réalisation, la suspension aqueuse est une suspension aqueuse contenant une teneur élevée en solides, par exemple une suspension ayant une teneur en solides d'au moins 45 % en poids, sur la base du poids total de la suspension aqueuse.

30

Selon un mode de réalisation préféré, la suspension aqueuse selon la présente invention a une teneur en solides de 45 à 82 % en poids, de préférence de 60 à 78 % en poids, les plus préférablement de 70 à 78 % en poids, sur la base du poids total de la suspension aqueuse.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère peigne est utilisé dans la préparation d'une suspension ayant une distribution granulométrique telle qu'environ 60 % en poids des particules ont un diamètre équivalent inférieur ou égal à 2 μm .

- 5 Selon un mode de réalisation de la présente invention, la suspension aqueuse présente un pH qui varie entre 7 et 12.

- 10 Selon un mode de réalisation de la présente invention, la quantité dudit copolymère peigne est calculée de sorte que la suspension aqueuse contenant du carbonate de calcium présente une viscosité mesurée par un rhéomètre HAAKE Rheostress à 20 s^{-1} comprise entre 25 et 800 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ à 20°C et à 90°C, par exemple entre 30 et 500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ à 20°C et à 90°C, ou par exemple entre 35 et 300 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ à 20°C et à 90°C.

- 15 Selon un mode de réalisation, aucun additif, par exemple aucun dispersant, ayant une charge spécifique supérieure à -500 C/g à pH 8 n'est ajouté à la suspension aqueuse.

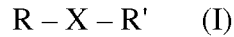
La suspension aqueuse de la présente invention ainsi obtenue peut être utilisée dans de nombreuses applications, par exemple papier, plastique, peinture et/ou béton.

20

- Un autre objet de la présente invention est un copolymère peigne pour une utilisation dans la préparation d'une suspension aqueuse ayant une sensibilité à la température réduite, ladite suspension comprenant un carbonate de calcium, la viscosité de ladite suspension aqueuse mesurée par un rhéomètre HAAKE Rheostress à 20 s^{-1} étant entre 25 et 1 000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ à 20°C et à 90°C,
- 25 selon lequel la viscosité spécifique dudit copolymère mesurée à 20°C et à une concentration en copolymère de 45 g/l diffère de la viscosité spécifique dudit copolymère mesurée à 70°C par une différence de viscosité spécifique $\Delta\eta_{\text{sp}}$, dans lequel la valeur absolue de $\Delta\eta_{\text{sp}}$ est inférieure ou égale à 0,5,
- 30 selon lequel ledit copolymère n'a pas de point de trouble compris entre 20°C et 95°C mesuré dans l'eau, et
- selon lequel ledit copolymère a une charge spécifique de -10 C/g à -600 C/g à pH 8.

Un autre objet de la présente invention est un copolymère peigne comprenant :

- a) au moins un monomère qui est un acide acrylique et/ou un acide méthacrylique, et
- b) au moins un macromonomère de formule (I) :



5

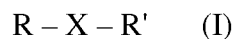
- X représente m motifs d'oxyde de propylène (PO) et n motifs d'oxyde d'éthylène (EO), lesdits motifs de PO et EO étant arrangés de manière aléatoire ou régulière, où m et n sont des entiers inférieurs ou égaux à 150, dont au moins un d'entre eux n'est pas égal à zéro,
- R représente une fonction insaturée polymérisable,
- R' représente l'hydrogène ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

10

15 Un autre objet de la présente invention est un copolymère peigne consistant en :

- A1) au moins un monomère qui est un acide acrylique,
- A2) au moins un monomère qui est un acide méthacrylique, et
- B) au moins un macromonomère de formule (I) :

20



25

- X représente m motifs d'oxyde de propylène (PO) et n motifs d'oxyde d'éthylène (EO), lesdits motifs de PO et EO étant arrangés de manière aléatoire ou régulière, où m et n sont des entiers inférieurs ou égaux à 150, dont au moins un d'entre eux n'est pas égal à zéro,
- R représente une fonction insaturée polymérisable,
- R' représente l'hydrogène ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,

30

dans lequel le pourcentage en poids des monomères d'acide acrylique est inférieur au pourcentage en poids des monomères d'acide méthacrylique.

Les exemples qui suivent permettent de mieux appréhender la présente invention, sans en limiter la portée.

Exemples

La charge spécifique des polymères des exemples est mesurée par la demande en polymère cationique qui est nécessaire pour obtenir une valeur de charge de zéro, détectée par titrage de polyélectrolytes jusqu'au point neutre de charge 0mV. L'équipement nécessaire pour obtenir la valeur est le détecteur MüteK PCD-02 et le détecteur MüteK PCD-03. Si nécessaire, l'échantillon est ajusté à pH $8,0 \pm 0,1$ avec du NaOH (0,1 M) avant la mesure. Ce procédé est conçu pour la détection de la charge (résultat en ml) d'un échantillon aqueux et le calcul de la quantité de charge spécifique (unité : C/g). Le réactif cationique utilisé pour réaliser la mesure est le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) (Poly-DADMAC) (0,001 N).

Le point de trouble des polymères des exemples est mesuré par un essai de turbidité, dans une solution aqueuse de 0,2 mol/l de NaCl ajustée à pH 10 avec du NaOH (concentration en polymère de 45 g/l). Le tube à essai est immergé dans un bain d'huile dont la température est ajustée. Une fois que la température voulue est atteinte, la température est maintenue à un niveau constant pendant au moins 15 minutes. Ensuite, le tube à essai est retiré du bain et la turbidité est immédiatement évaluée visuellement.

La différence de viscosité spécifique est déterminée par un système Lauda PVS, sur des solutions aqueuses de polymère (concentration en polymère de 45 g/l). Les mesures sont effectuées sur un tube capillaire Hubbelohde DIN (Schott) de type I ($K = 0,010$).

La masse moléculaire des copolymères selon l'invention est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

Les copolymères selon l'invention sont préparés selon des méthodes connues de copolymérisation radicalaire. Un exemple de procédé de préparation est décrit ci-dessous dans l'exemple 1.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre l'utilisation de différents polymères (essais 1 à 7) dans la préparation d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium broyé (GCC) à 71%

d'extrait sec ayant une distribution granulométrique telle qu'environ 60 ± 1 % en poids des particules ont un diamètre sphérique équivalent inférieur à 2 μm .

5 L'essai 1 illustre l'utilisation d'un homopolymère d'acide acrylique ayant une charge spécifique qui n'est pas comprise entre -10 C/g et -600 C/g à pH 8. On utilise un homopolymère d'acide acrylique 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium (poids moléculaire : 5 600 g/mol), commercialement disponible sous le nom de Rheospense® 3030 (société Coatex, France).

10 Les essais 2 à 5 illustrent l'utilisation d'un copolymère peigne selon l'invention, présentant la combinaison des trois caractéristiques revendiquées (différence de viscosité spécifique, pas de point de trouble entre 20°C et 95°C, une charge spécifique de -10 à -600 C/g à pH 8) et présentant :

- 15 - un squelette chargé négativement se composant de monomères d'acide acrylique et d'acide méthacrylique polymérisés de manière aléatoire et dans lequel le pourcentage en poids des monomères d'acide méthacrylique est supérieur au pourcentage en poids des monomères d'acide acrylique, et
- 20 - des chaînes latérales non chargées se composant de composés contenant un époxyde polymérisé.

Plus précisément :

Essai 2 :

25 Copolymère peigne 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium (poids moléculaire : 12 900 g/mol)

Le polymère a la composition suivante (en % en poids) :

- 7,3% de monomères d'acide acrylique,
- 47,3% de monomères d'acide méthacrylique, et
- 30 - 45,4% de macromonomères qui sont un ester méthacrylique de poly(oxyde d'éthylène) ayant un poids moléculaire moyen de 750 g/mol et ayant un groupe méthyle au niveau de la chaîne terminale.

Le procédé de préparation de ce copolymère est le suivant :

Dans un réacteur de 1 L muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, on pèse 243 g d'eau.

5 Dans un premier bécher, on pèse 15,18 g d'acide acrylique, 98,38 g d'acide méthacrylique, 94,43 g de méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) ayant un poids moléculaire moyen de 750 g/mol et ayant un groupe méthyle au niveau de la chaîne terminale et 147,69 g d'eau.

Dans une deuxième bécher, on pèse 5,7 g de dimercapto-1,8-dioxa-3,6-octane.

Dans un troisième bécher, on pèse 5,886 g de persulfate d'ammonium et 50 g d'eau.

10 Le réacteur est mis à chauffer à 86°C et les divers réactifs contenus dans les 3 béchers sont ajoutés d'une manière continue à l'aide de pompes en 3 h.

Le milieu est encore cuit 1 h puis il est neutralisé avec de la soude 50 % jusqu'à pH 8.

Les autres copolymères exemplifiés ci-après sont préparés selon un procédé similaire.

15 Essai 3 :

Copolymère peigne 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium (poids moléculaire : 17 900 g/mol).

Le polymère a la composition suivante (en % en poids) :

- 20 - 4,7 % de monomères d'acide acrylique,
- 31,7 % de monomères d'acide méthacrylique, et
- 63,6 % de macromonomères qui sont un ester méthacrylique de poly(oxyde d'éthylène) ayant un poids moléculaire moyen de 2 000 g/mol et ayant un groupe méthyle au niveau de la chaîne terminale.

25

Essai 4 :

Copolymère peigne 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium (poids moléculaire : 35 000 g/mol).

Le polymère a la composition suivante (en % en poids) :

- 30 - 2,1 % de monomères d'acide acrylique,
- 21,9 % de monomères d'acide méthacrylique, et
- 76 % de macromonomères qui sont un ester méthacrylique de poly(oxyde d'éthylène) ayant un poids moléculaire moyen de 5 000 g/mol et ayant un groupe méthyle au niveau de la chaîne terminale.

Essai 5 :

Copolymère peigne 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium (poids moléculaire : 18 500 g/mol).

Le polymère a la composition suivante (en % en poids) :

- 5 - 4,0 % de monomères d'acide acrylique,
 - 26,7 % de monomères d'acide méthacrylique, et
 - 69,3 % de macromonomères qui sont un ester méthacrylique de poly(oxyde d'éthylène et oxyde de propylène) avec environ 2 motifs de PO et 43 motifs de EO ayant un poids moléculaire moyen de 2 000 g/mol et ayant un atome d'hydrogène au niveau de la chaîne
10 terminale.

Les essais 6 et 7 illustrent l'utilisation de polymères peigne commercialisés sous le nom de gamme Melpers® (société BASF) ayant une charge spécifique supérieure à -200 C/g (en l'espèce -169 C/g et -170 C/g), plus précisément respectivement le produit
15 MelPers® 2450 et le produit MelPers® 4343.

On prépare des suspensions aqueuses de carbonate de calcium broyé (GCC), ayant une teneur en solides de 71 ± 1 %. 0,6 % en poids sec d'un polymère selon l'un des essais 1 à 7, sur la base du poids total des solides dans la suspension, sont introduits dans un
20 récipient contenant deux litres d'eau. Ensuite, 5 kg de carbonate de calcium broyé, marbre d'origine italienne, sont introduits sous agitation dans le récipient.

Les suspensions sont ensuite introduites dans un broyeur horizontal de 1,4 l (Dynomill®) afin de broyer le carbonate.

25 Le broyage est stoppé lorsqu'on obtient un produit final ayant une distribution granulométrique telle qu'environ 60 ± 1 % en poids des particules ont un diamètre sphérique équivalent inférieur à 2 μm .

La distribution granulométrique, et plus particulièrement les caractéristiques granulométriques des particules de carbonate de calcium sont déterminées par un
30 procédé de sédimentation déterminé à partir d'un appareil Sedigraph™ 5100, vendu par la société MICROMERITICS™, c'est-à-dire une analyse du comportement de sédimentation dans un domaine gravimétrique. Le procédé et l'instrument sont connus de l'homme du métier et sont couramment utilisés pour déterminer la taille de grain des charges et des pigments.

Les polymères utilisés dans l'exemple 1 présentent les caractéristiques suivantes :

<i>Essai n°</i>	<i>Point de trouble (°C)</i>	<i>Charge spécifique (C/g de polymère sec)</i>	<i>$\Delta\eta_{sp}$</i>
1	> 100	- 925	0,04
2	> 100	- 494	0,18
3	> 100	- 337	0,28
4	> 95	- 279	0,43
5	> 100	- 330	0,43
6	> 100	- 169	0,27
7	> 100	- 170	0,34

Tableau 1

5 Viscosité à différentes températures

La viscosité de chaque suspension est mesurée à 20°C et 90°C avec un rhéomètre HAAKE RheoStress 600 (Thermo Electro Corportion) équipé d'un système de mesure DC 60/2° Ti (222 – 1229) et MP/DC 60 L (222 – 1546). Les valeurs de viscosités indiquées sont mesurées à une vitesse de cisaillement de 20 s⁻¹. La température varie automatiquement entre 20°C et 90°C avec un régulateur de température universel. Pour éviter l'évaporation à la surface de la suspension, le système est scellé avec une graisse de silicone et est recouvert avec une couche fine d'huile minérale (Aldrich n° d'article : 33,077-9).

<i>Essai numéro</i>	<i>Viscosité de la suspension aqueuse à 20s⁻¹ (mPa.s)</i>	
	<i>20°C</i>	<i>90°C</i>
1	70	150
2	30	30
3	30	20
4	30	90
5	30	90
6	30	90
7	50	540

Tableau 2

Les résultats du tableau 2 montrent que l'ensemble des polymères des essais 1 à 7 permettent de maîtriser la viscosité des suspensions de carbonate de calcium broyé (GCC) chauffées à 20°C et 90°C.

Le polymère de l'essai 1 présente une charge spécifique fortement négative, ce qui affecte de manière importante la charge de surface des particules de carbonate de calcium, et peut alors constituer un problème majeur dans certaines applications, par exemple la fabrication du papier ou le couchage du papier (mauvaise interaction avec la cellulose du papier, problème de rétention de charge lors du couchage). Il est alors
5 nécessaire de neutraliser ces particules par l'ajout d'additifs cationiques.

Les polymères des essais 2 à 7 quant à eux présentent une charge spécifique comprise entre - 10 et - 600 C/g à pH 8. De tels polymères évitent les problèmes susmentionnés, tout en permettant de préparer des suspensions aqueuses de carbonate de calcium ayant
10 une sensibilité à la température réduite. De telles suspensions peuvent être utilisées dans diverses applications, notamment la fabrication et le couchage du papier.

15 **EXEMPLE 2**

Cet exemple illustre l'utilisation de différents polymères (essais 8 à 11) dans la préparation d'une suspension aqueuse de GCC à 75 % d'extrait sec ayant une distribution granulométrique telle qu'environ 90 ± 1 % en poids des particules ont un
20 diamètre sphérique équivalent inférieur à 2 μm .

L'essai 8/8bis :

Cet essai illustre l'utilisation d'un polymère peigne en dehors de la portée de la présente invention dans la préparation d'une suspension aqueuse de GCC. Ce polymère peigne est
25 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium (poids moléculaire : 37 500 g/mol).

Le polymère présente la composition suivante (en % en poids) :

- 30 - 13,7 % de monomères d'acide acrylique,
- 6,6 % de monomères d'acide méthacrylique, et
- 79,7 % de macromonomères qui sont un ester méthacrylique de poly(oxyde d'éthylène) ayant un poids moléculaire moyen de 2 000 g/mol et ayant un groupe méthyle au niveau de la chaîne terminale.

L'essai 9 :

Cet essai illustre l'utilisation d'un copolymère peigne selon l'invention dans la préparation d'une suspension aqueuse de GCC. Ce copolymère peigne est 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium (poids moléculaire : 17 900 g/mol).

5 Le polymère présente la composition suivante (en % en poids) :

- 4,7 % de monomères d'acide acrylique,
 - 31,7 % de monomères d'acide méthacrylique, et
 - 63,6 % de macromonomères qui sont un ester méthacrylique de poly(oxyde d'éthylène) ayant un poids moléculaire moyen de 2 000 g/mol et ayant un groupe méthyle au
- 10 niveau de la chaîne terminale.

Les essais 10/10bis et 11 :

Ces essais illustrent l'utilisation de polymères peigne commercialisés sous le nom de gamme Melpers® (société BASF) ayant une charge spécifique supérieure à -200 C/g (en

15 l'espèce -169 C/g et -170 C/g), plus précisément respectivement le produit MelPers® 2450 et le produit MelPers® 4343.

Diverses suspensions aqueuses de carbonate de calcium broyé (GCC), ayant chacune une teneur en solides de 75 ± 1 %, sont préparées dans cet exemple. 1 % en poids sec

20 d'un polymère selon l'essai 8, 9, 10 ou 11 ou 1,2 % en poids sec d'un polymère selon l'essai 8bis, 10bis ou 11bis, sur la base de la quantité totale des solides dans la suspension, est introduit dans un récipient contenant deux litres d'eau. Ensuite, 5 kg de carbonate de calcium broyé, marbre d'origine italienne, sont introduits sous agitation dans un récipient.

25

La charge spécifique, le point de trouble et la viscosité spécifique, ainsi que le poids moléculaire des polymères sont mesurés selon les méthodes dans l'exemple 1.

Les suspensions sont ensuite introduites dans un broyeur horizontal de 1,4 l

30 (Dynomill®) afin de broyer le carbonate.

Le broyage est stoppé lorsqu'on obtient un produit final ayant une distribution granulométrique telle qu'environ 90 ± 1 % en poids des particules ont un diamètre sphérique équivalent inférieur à 2 μm .

Les polymères utilisés dans l'exemple 2 présentent les caractéristiques suivantes :

<i>Essai numéro</i>	<i>Point de trouble (°C)</i>	<i>Charge spécifique (C/g de polymère sec)</i>	<i>$\Delta\eta_{sp}$</i>
8 et 8 bis	<i>Nd</i>	- 198	0,83
9	> 100	- 337	0,28
10 et 10 bis	> 100	- 169	0,26
11 et 11bis	> 100	- 170	0,35

Tableau 3

5

Viscosité à différentes températures

La viscosité de chaque suspension est mesurée à 20°C et 90°C avec un rhéomètre HAAKE RheoStress 600 (Thermo Electro Corportion) équipé d'un système de mesure DC 60/2° Ti (222 – 1229) et MP/DC 60 L (222 – 1546). Les valeurs de viscosités indiquées sont mesurées à une vitesse de cisaillement de 20 s⁻¹. La température varie automatiquement entre 20°C et 90°C avec un régulateur de température universel. Pour éviter l'évaporation à la surface de la suspension, le système est scellé avec une graisse de silicone et est recouvert avec une couche fine d'huile minérale (Aldrich n° d'article : 33,077-9).

15

<i>Essai numéro</i>	<i>Viscosité de la suspension aqueuse à 20s⁻¹ (mPa.s)</i>	
	<i>20°C</i>	<i>90°C</i>
8	370	11 540
8bis	300	8 750
9	160	180
10	380	550
10bis	200	500
11	570	1 730
11bis	1200	2300

Tableau 4

Le polymère de l'essai 8 (1 % en poids sec de polymère, sur la base de la quantité totale des solides dans la suspension), en dehors de la portée de l'invention du fait que la

20

viscosité spécifique dudit polymère mesurée à 20°C et à une concentration en polymère de 45 g/l diffère de la viscosité spécifique dudit polymère mesurée à 70°C par une différence de viscosité spécifique $\Delta\eta_{sp}$, ladite valeur absolue de $\Delta\eta_{sp}$ étant supérieure à 0,5, ne permet pas d'obtenir une viscosité de la suspension à 90°C comprise entre 25 et 1 000 mPa.s. Ajuster la teneur à 1,2% en poids sec (essai 8bis) ne permet pas de réduire la viscosité à 90°C de la suspension à moins de 1 000 mPa.s.

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre l'utilisation de différents polymères (essais 12 à 16) dans la préparation d'une suspension aqueuse de GCC à 75% d'extrait sec ayant une distribution granulométrique telle qu'environ $90 \pm 1\%$ en poids des particules ont un diamètre sphérique équivalent inférieur à 2 μm .

L'essai 12 :

Cet essai illustre l'utilisation d'un copolymère peigne selon l'invention dans la préparation d'une suspension aqueuse de GCC. Ce copolymère peigne (poids moléculaire : 22 250 g/mol, pH : 7,1) est 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium.

Le polymère présente la composition suivante (en % en poids) :

- 4,25 % de monomères d'acide acrylique,
- 24,0 % de monomères d'acide méthacrylique, et
- 71,75 % de macromonomères qui sont un ester méthacrylique de poly(oxyde d'éthylène) ayant un poids moléculaire moyen de 2 000 g/mol et ayant un groupe méthyle au niveau de la chaîne terminale.

L'essai 13 :

Cet essai illustre l'utilisation d'un polymère peigne en dehors de la portée de la présente invention dans la préparation d'une suspension aqueuse de GCC. Ce polymère peigne est 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium (poids moléculaire : 37 500 g/mol).

Le polymère présente la composition suivante (en % en poids) :

- 13,7 % de monomères d'acide acrylique,
- 6,6 % de monomères d'acide méthacrylique, et

- 79,7 % de macromonomères qui sont un ester méthacrylique ayant un poids moléculaire moyen de 3 000 g/mol et constitué de 70% en masse de poly(oxyde d'éthylène) et 30% en masse de poly(oxyde de propylène).

5

L'essai 14 :

Cet essai illustre l'utilisation d'un polymère peigne en dehors de la portée de la présente invention dans la préparation d'une suspension aqueuse de GCC. Ce polymère peigne est 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium (poids moléculaire : > 100 000 g/mol).

10 Le polymère présente la composition suivante (en % en poids) :

- 13,7 % de monomères d'acide acrylique,
- 6,6 % de monomères d'acide méthacrylique, et
- 79,7 % de macromonomères qui sont un ester méthacrylique ayant un poids moléculaire moyen de 3 000 g/mol et constitué de 70% en masse de poly(oxyde d'éthylène) et 30% en masse de poly(oxyde de propylène).

15

L'essai 15 :

Cet essai illustre l'utilisation d'un copolymère peigne hors invention dans la préparation d'une suspension aqueuse de GCC. Ce copolymère peigne est 100 % neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium (poids moléculaire : 15 600 g/mol, pH = 8,5).

20

Le polymère présente la composition suivante (en % en poids) :

- 28,25 % de monomères d'acide acrylique, et
- 71,75 % de macromonomères qui sont un ester méthacrylique de poly(oxyde d'éthylène) ayant un poids moléculaire moyen de 2 000 g/mol et ayant un groupe méthyle au niveau de la chaîne terminale.

25

L'essai 16 :

Cet essai illustre l'utilisation d'un copolymère peigne dans la préparation d'une suspension aqueuse de GCC. Ce copolymère peigne est 100 % acide (poids moléculaire : 22 250 g/mol, pH : 2.3).

30

Le polymère présente la composition suivante (en % en poids) :

- 4,25 % de monomères d'acide acrylique,
- 24,0 % de monomères d'acide méthacrylique, et

- 71,75 % de macromonomères qui sont un ester méthacrylique de poly(oxyde d'éthylène) ayant un poids moléculaire moyen de 2 000 g/mol et ayant un groupe méthyle au niveau de la chaîne terminale.

- 5 Diverses suspensions aqueuses de carbonate de calcium broyé (GCC), ayant chacune une teneur en solides de 75 ± 1 %, sont préparées dans cet exemple. 1 % en poids sec d'un polymère selon l'essai 12, sur la base de la quantité totale des solides dans la suspension, est introduit dans un récipient contenant deux litres d'eau. Ensuite, 5 kg de carbonate de calcium broyé, marbre d'origine italienne, sont introduits sous agitation
- 10 dans un récipient.

La charge spécifique, le point de trouble et la viscosité spécifique, ainsi que le poids moléculaire des polymères sont mesurés selon les méthodes dans l'exemple 1.

- 15 Les suspensions sont ensuite introduites dans un broyeur horizontal de 1,4 l (Dynamill®) afin de broyer le carbonate.

Le broyage est stoppé lorsqu'on obtient un produit final ayant une distribution granulométrique telle qu'environ 90 ± 1 % en poids des particules ont un diamètre

20 sphérique équivalent inférieur à 2 μm .

Les polymères utilisés dans l'exemple 3 présentent les caractéristiques suivantes :

<i>Essai</i>	<i>Point de trouble (°C)</i>	<i>Charge spécifique (C/g de polymère sec)</i>	<i>$\Delta\eta_{sp}$</i>
12	>95	- 315	0,48
13	22	- 223	0,5
14	22	- 207	0,83
15	>95	- 328	0,37
16	>95	- 315	0,48

Viscosité à différentes températures :

La viscosité de chaque suspension est mesurée à 20°C et 90°C avec un rhéomètre HAAKE RheoStress 600 (Thermo Electro Corportion) équipé d'un système de mesure DC 60/2° Ti (222 – 1229) et MP/DC 60 L (222 – 1546). Les valeurs de viscosités indiquées sont mesurées à une vitesse de cisaillement de 20 s⁻¹. La température varie automatiquement entre 20°C et 90°C avec un régulateur de température universel. Pour éviter l'évaporation à la surface de la suspension, le système est scellé avec une graisse de silicone et est recouvert avec une couche fine d'huile minérale (Aldrich n° d'article : 33,077-9).

10

<i>Essai</i>	<i>Viscosité de la suspension aqueuse à 20s⁻¹ (mPa.s)</i>		<i>Observations</i>
	<i>20°C</i>	<i>90°C</i>	
12	255	255	-
13	nd	nd	Broyage non terminé, montée en pression dans le broyeur
14	nd	nd	Mise en suspension impossible
15	466	738	Broyage non terminé, montée en pression dans le broyeur
16	675	1220	-

Tableau 6

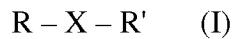
Les polymères des essais 13 à 15, hors invention, ne permettent pas d'obtenir une suspension concentrée de CaCO₃ broyée. Le polymère de l'essai 16, sous forme non neutralisée, ne permet pas d'obtenir une suspension de CaCO₃ conforme à l'invention, c'est-à-dire ayant une viscosité à 90°C inférieure à 1 000 mPa.s.

15

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un copolymère peigne dans la préparation d'une suspension aqueuse ayant une sensibilité à la température réduite, ladite suspension comprenant un carbonate de calcium, la viscosité de ladite suspension aqueuse mesurée par un rhéomètre HAAKE Rheostress à 20 s^{-1} variant entre 25 et 1 000 mPa.s à 20°C et à 90°C ,
- 5
- selon laquelle la viscosité spécifique dudit polymère mesurée à 20°C et à une concentration en polymère de 45 g/l diffère de la viscosité spécifique dudit polymère mesurée à 70°C par une différence de viscosité spécifique $\Delta\eta_{\text{sp}}$, ladite valeur absolue de $\Delta\eta_{\text{sp}}$ étant inférieure ou égale à 0,5,
 - selon laquelle ledit polymère n'a pas de point de trouble entre 20°C et 95°C mesuré dans de l'eau, et
 - selon laquelle ledit polymère présente une charge spécifique de -10 C/g à -600 C/g à pH 8.
- 10
- 15
2. Utilisation selon la revendication 1, selon laquelle ledit copolymère présente une charge spécifique de -10 C/g à -550 C/g à pH 8.
- 20
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ledit copolymère présente :
- un squelette négativement chargé comprenant des monomères d'acide acrylique et d'acide méthacrylique polymérisés de manière aléatoire, et dans lequel le pourcentage en poids des monomères d'acide méthacrylique est supérieur au pourcentage en poids des monomères d'acide acrylique, et
 - des chaînes latérales non chargées comprenant des composés contenant un époxyde polymérisé.
- 25
- 30
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ledit copolymère peigne consiste en :
- a) des monomères d'acide acrylique et des monomères d'acide méthacrylique, dans lequel le pourcentage en poids des monomères d'acide méthacrylique est supérieur au pourcentage en poids des monomères d'acide acrylique, et

b) au moins un macromonomère de formule (I) :



selon laquelle :

5

- X représente m motifs d'oxyde de propylène (PO) et n motifs d'oxyde d'éthylène (EO), lesdits motifs de PO et EO étant arrangés de manière aléatoire ou régulière, où m et n sont des entiers inférieurs ou égaux à 150, dont au moins un d'entre eux n'est pas égal à zéro,

10

- R représente une fonction insaturée polymérisable,
- R' représente l'hydrogène ou un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

5. Utilisation selon la revendication 4, selon laquelle R dans le macromonomère de
15 formule (I) représente la fonction méthacrylate, la fonction méthacryluréthane, la fonction acrylate, la fonction vinyle ou la fonction allyle.

6. Utilisation selon la revendication 4 ou 5, selon laquelle ledit copolymère peigne
consiste en, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses composants :

20

- a) de 5 à 60 % des monomères d'acide acrylique et des monomères d'acide méthacrylique, dans lequel le pourcentage en poids des monomères d'acide méthacrylique est supérieur au pourcentage en poids des monomères d'acide acrylique,, et

25

- b) de 40 à 95 % d'un macromonomère de formule (I).

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, selon laquelle ledit
copolymère peigne consiste en, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses
30 composants :

A1) de 1 à 10 % de monomères d'acide acrylique,

A2) de 10 à 50 % de monomères d'acide méthacrylique, et

B) de 40 à 90 % de macromonomères de formule (I).

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, selon laquelle ledit copolymère peigne consiste en, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses composants :

- 5 A1) de 3 à 6 % de monomères d'acide acrylique,
 A2) de 20 à 25 % de monomères d'acide méthacrylique, et
 B) de 70 à 77 % de macromonomères de formule (I).

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, selon laquelle m dans le
10 macromonomère de formule (I) est compris entre 0 et 10.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, selon laquelle n dans le macromonomère de formule (I) est compris entre 10 et 150.

15 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, selon laquelle n et m dans le macromonomère de formule (I) sont tels que la somme $n+m$ est supérieure ou égale à 17.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle
20 ledit copolymère est présent en une quantité de 0,01 à 10 % en poids, sur la base poids total des solides dans la suspension.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon la
25 préparation d'une suspension ayant une distribution granulométrique telle qu'environ au moins 60 % en poids des particules ont un diamètre équivalent inférieur ou égal à 2 μm .

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ledit copolymère présente un poids moléculaire inférieur à 100 000 g/mol.

30 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle la préparation de ladite suspension comprend une étape de broyage de carbonate de calcium.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle ledit copolymère se présente sous forme partiellement ou totalement neutralisée.

5 17. Copolymère peigne pour une utilisation dans la préparation d'une suspension aqueuse ayant une sensibilité à la température réduite, ladite suspension comprenant un carbonate de calcium, la viscosité de ladite suspension aqueuse mesurée par un rhéomètre HAAKE Rheostress variant entre 25 et 1 000 mPa.s à 20°C et à 90°C,

- 10 - selon lequel la viscosité spécifique dudit copolymère mesurée à 20°C et à une concentration en copolymère de 45 g/l diffère de la viscosité spécifique dudit copolymère mesurée à 70°C par une différence de viscosité spécifique $\Delta\eta_{sp}$, ladite valeur absolue de $\Delta\eta_{sp}$ étant inférieure ou égale à 0,5,
- selon lequel ledit copolymère n'a pas de point de trouble entre 20°C et 95°C mesuré dans de l'eau, et
- 15 - selon lequel ledit copolymère présente une charge spécifique de -10 C/g à -600 C/g à pH 8,

ledit copolymère peigne présentant :

- 20 - un squelette négativement chargé comprenant des monomères d'acide acrylique et d'acide méthacrylique polymérisés de manière aléatoire, et dans lequel le pourcentage en poids des monomères d'acide méthacrylique est supérieur au pourcentage en poids des monomères d'acide acrylique, et
- 25 - des chaînes latérales non chargées comprenant des composés contenant un époxyde polymérisé.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/051566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09C3/10 C08F220/00 C08K3/00 C09C1/02
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)

C09C C08F C08K

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 940 295 A1 (COATEX SAS [FR]) 25 June 2010 (2010-06-25)	1-6,9-17
A	page 4, line 22 - page 10, line 13; examples 1,2	7,8
X	FR 2 894 998 A1 (COATEX SAS [FR]) 22 June 2007 (2007-06-22)	1-6, 12-17
A	page 6, line 9 - page 10, line 19; example 1	7-11
X,P	FR 2 974 502 A1 (COATEX SAS [FR]) 2 November 2012 (2012-11-02)	17
	page 10 - page 15	
A	FR 2 939 428 A1 (COATEX [FR]) 11 June 2010 (2010-06-11)	1-17
	claims 1-22; example 1	



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

18 October 2013

Date of mailing of the international search report

24/10/2013

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

Corrias, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2013/051566

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **1-17 (in part)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see attached sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box No. IV Text of the abstract (Continuation of item 5 of the first sheet)

Claims no.: 1-17 (in part)**Claim 1**

The present claim 1 covers an extremely large number of possible compounds: any comb polymer having less than 0.5 viscosity difference, a specific charge from -10 to -600 C/g measured at a pH of 8, and no cloud point in water between 20°C and 95°.

Yet only a very small number of the claimed compounds are supported and disclosed, in particular the comb polymers comprising at least one monomer which is an acrylic and/or methacrylic acid, and a macromonomer of formula (I); see examples and claim 4.

The application fails to comply with the substantive requirements to such an extent that it was not possible to carry out a meaningful search in respect of the full range of the claimed subject matter. The scope of the search has consequently been limited.

The search in respect of claim 1 has been limited to the use of comb polymers that appear to be supported, that is to say those comprising at least one monomer which is an acrylic and/or methacrylic acid, and a macromonomer of formula (I).

Claim 15

The arguments regarding claim 1 also apply to the subject matter of claim 15.

The search in respect of claim 15 has been limited to the comb polymers that appear to be supported, that is to say those comprising at least one monomer which is an acrylic and/or methacrylic acid, and a macromonomer of formula (I).

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on subject matter that has not been searched. This applies whether or not the claims were amended after receipt of the search report or during any Chapter II procedure. The applicant is reminded that if the application proceeds to the regional phase before the EPO, an additional search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guidelines, C-IV, 7.2), provided that the problems which led to the declaration under PCT Article 17(2) have been resolved.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051566

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2940295	A1	25-06-2010	CA 2739504 A1 24-06-2010
			CN 102257025 A 23-11-2011
			EP 2373713 A1 12-10-2011
			FR 2940295 A1 25-06-2010
			KR 20110112362 A 12-10-2011
			RU 2011129641 A 27-01-2013
			US 2010174012 A1 08-07-2010
			WO 2010070402 A1 24-06-2010
FR 2894998	A1	22-06-2007	AR 059395 A1 09-04-2008
			AU 2006325096 A1 21-06-2007
			BR PI0620612 A2 16-11-2011
			CA 2628548 A1 21-06-2007
			CN 101331274 A 24-12-2008
			DK 1966441 T3 08-09-2013
			EP 1966441 A1 10-09-2008
			FR 2894998 A1 22-06-2007
			JP 5198283 B2 15-05-2013
			JP 2009519382 A 14-05-2009
			KR 20080083138 A 16-09-2008
			MA 30155 B1 02-01-2009
			US 2009170982 A1 02-07-2009
			WO 2007069037 A1 21-06-2007
			ZA 200804545 A 28-04-2010
FR 2974502	A1	02-11-2012	FR 2974502 A1 02-11-2012
			US 2012276032 A1 01-11-2012
			WO 2012172209 A2 20-12-2012
FR 2939428	A1	11-06-2010	CA 2740641 A1 17-06-2010
			CN 102239193 A 09-11-2011
			EP 2370485 A1 05-10-2011
			FR 2939428 A1 11-06-2010
			JP 2012510949 A 17-05-2012
			KR 20110112323 A 12-10-2011
			RU 2011127994 A 20-01-2013
			US 2011207856 A1 25-08-2011
			WO 2010067155 A1 17-06-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051566

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09C3/10 C08F220/00 C08K3/00 C09C1/02 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) C09C C08F C08K		
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 940 295 A1 (COATEX SAS [FR]) 25 juin 2010 (2010-06-25)	1-6,9-17
A	page 4, ligne 22 - page 10, ligne 13; exemples 1,2	7,8

X	FR 2 894 998 A1 (COATEX SAS [FR]) 22 juin 2007 (2007-06-22)	1-6, 12-17
A	page 6, ligne 9 - page 10, ligne 19; exemple 1	7-11

X,P	FR 2 974 502 A1 (COATEX SAS [FR]) 2 novembre 2012 (2012-11-02)	17

A	FR 2 939 428 A1 (COATEX [FR]) 11 juin 2010 (2010-06-11)	1-17
revendications 1-22; exemple 1		

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" 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	
18 octobre 2013	24/10/2013	
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 Corrias, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDemande internationale n°
PCT/FR2013/051566**Cadre n° II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. ☐ Les revendications n°
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :
2. ☒ Les revendications n° 1-17(en partie)
parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :
voir FEUILLE ANNEXÉE PCT/ISA/210
3. ☐ Les revendications n°
parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4. a).

Cadre n° III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°.
4. ☐ Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°.

Remarque quant à la réserve ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.

☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.

☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre II.2

Revendications nos.: 1-17(en partie)

Revendication 1

La présente revendication 1 couvre un nombre extrêmement important de composés

potentiels: n'importe quel polymère peigne ayant une différence de viscosité inférieure à 0.5, une charge spécifique allant de -10 à -600 C/g mesurée à pH 8 et qui ne présente aucun point de trouble entre 20°C et 95°C dans l'eau.

Cependant, il n'est possible de trouver un fondement et un exposé que pour un nombre très limité des composés revendiqués notamment les copolymères peignés comprenant au moins un monomère qui est un acide acrylique et/ou méthacrylique et un macromonomère ayant une formule (I), voir exemples et revendication 4.

La demande n'est pas conforme aux dispositions de fond au point qu'une recherche significative n'a pu être effectuée au regard de l'ensemble de l'objet revendiqué. L'étendue de la recherche a par conséquent été limitée.

La recherche portant sur la revendication 1 a été circonscrite à l'utilisation de copolymères peignes qui semblent avoir un fondement, cet à dire de ces comprenant au moins un monomère qui est un acide acrylique et/ou méthacrylique et un macromonomère ayant une formule (I).

Revendication

15

Les arguments utilisés pour la revendication 1 sont valables également pour l'objet de la revendication 15.

La recherche portant sur la revendication 1 a été circonscrite aux de copolymères peignes qui semblent avoir un fondement, cet à dire de ces comprenant au moins un monomère qui est un acide acrylique et/ou méthacrylique et un macromonomère ayant une formule (I).

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II. Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant l'OEB (voir Directive OEB C-IV, 7.2) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été résolus.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051566

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2940295	A1	25-06-2010	CA 2739504 A1	24-06-2010
			CN 102257025 A	23-11-2011
			EP 2373713 A1	12-10-2011
			FR 2940295 A1	25-06-2010
			KR 20110112362 A	12-10-2011
			RU 2011129641 A	27-01-2013
			US 2010174012 A1	08-07-2010
			WO 2010070402 A1	24-06-2010

FR 2894998	A1	22-06-2007	AR 059395 A1	09-04-2008
			AU 2006325096 A1	21-06-2007
			BR PI0620612 A2	16-11-2011
			CA 2628548 A1	21-06-2007
			CN 101331274 A	24-12-2008
			DK 1966441 T3	08-09-2013
			EP 1966441 A1	10-09-2008
			FR 2894998 A1	22-06-2007
			JP 5198283 B2	15-05-2013
			JP 2009519382 A	14-05-2009
			KR 20080083138 A	16-09-2008
			MA 30155 B1	02-01-2009
			US 2009170982 A1	02-07-2009
			WO 2007069037 A1	21-06-2007
			ZA 200804545 A	28-04-2010

FR 2974502	A1	02-11-2012	FR 2974502 A1	02-11-2012
			US 2012276032 A1	01-11-2012
			WO 2012172209 A2	20-12-2012

FR 2939428	A1	11-06-2010	CA 2740641 A1	17-06-2010
			CN 102239193 A	09-11-2011
			EP 2370485 A1	05-10-2011
			FR 2939428 A1	11-06-2010
			JP 2012510949 A	17-05-2012
			KR 20110112323 A	12-10-2011
			RU 2011127994 A	20-01-2013
			US 2011207856 A1	25-08-2011
			WO 2010067155 A1	17-06-2010
