

(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
28 juin 2007 (28.06.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/072168 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C09C 1/02 (2006.01) **C09C 3/06** (2006.01)
C09C 3/04 (2006.01) **D21H 17/67** (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01) **D21H 19/38** (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01) **B02C 23/06** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/IB2006/003681

(22) Date de dépôt international :

13 décembre 2006 (13.12.2006)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

05 12928 20 décembre 2005 (20.12.2005) FR

(71) **Déposant** (pour tous les États désignés sauf US) : **COA-TEX S.A.S.** [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(72) **Inventeurs; et**

(75) **Inventeurs/Déposants** (pour US seulement) : **JACQUEMET, Christian** [FR/FR]; 24, allée Henriette, F-69005 Lyon (FR). **MONGOIN, Jacques** [FR/FR]; Enchuel, F-69650 Quincieux (FR). **SUAU, Jean-Marc** [FR/FR]; 60, chemin Perrault, F-69480 Lucenay (FR).

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) :

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :

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

Publiée :

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

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

(54) **Title:** USE OF DISPERSANTS TO CONCENTRATE MINERALS IN WATER, DISPERSIONS OBTAINED AND USES THEREOF

(54) **Titre :** UTILISATION DE DISPERSANTS POUR CONCENTRER DES MATIERES MINERALES DANS L'EAU, DISPERSIONS OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS

(57) **Abstract:** The invention consists of the use of dispersants in a process for producing an aqueous dispersion of minerals by a) grinding said minerals at low solids content ($\leq 40\%$) in water, without dispersant and/or grinding aid, b) carrying out concentration to high solids content ($\geq 65\%$) by mechanical and/or thermal means, characterized in that at least one dispersant is introduced between step a) and step b) and/or during step b) and/or during and after step b), in the form of a combination of at least one acrylic acid homopolymer and at least one inorganic fluorine compound.

(57) **Abrégé :** L'invention consiste en l'utilisation d'agents dispersants, dans un procédé de fabrication d'une dispersion aqueuse de matières minérales, par : a) broyage à faible extrait sec ($\leq 40\%$) desdites matières minérales dans l'eau sans agent dispersant et/ou d'aide au broyage, b) concentration à haut extrait sec ($\geq 65\%$) par des moyens mécaniques et/ou thermiques, caractérisée en ce que : - au moins un agent dispersant est introduit entre l'étape a) et l'étape b), et/ou pendant l'étape b), et / ou pendant et après l'étape b), - sous la forme d'une combinaison : - d'au moins un homopolymère de l'acide acrylique, - et d'au moins un composé minéral fluoré.

WO 2007/072168 A1

UTILISATION DE DISPERSANTS POUR CONCENTRER DES MATIERES
MINERALES DANS L'EAU, DISPERSIONS OBTENUES ET LEURS
UTILISATIONS

5

L'invention porte tout d'abord sur une utilisation de nouveaux agents dispersants permettant de concentrer des matières minérales dans l'eau.

10

Elle concerne également les dispersions aqueuses de matières minérales alors obtenues, ainsi que leurs utilisations dans des formulations aqueuses contenant des matières minérales telles que le carbonate de calcium, et notamment dans les domaines du papier et plus particulièrement dans le cadre de la fabrication de la feuille de papier et du couchage de la feuille de papier, de la peinture, du plastique et de la cosmétique tel que notamment dans la fabrication de pâtes dentaires.

15

L'homme du métier, fabricant de dispersions et de suspensions aqueuses de matières minérales telles que notamment le carbonate de calcium, connaît depuis fort longtemps l'utilisation d'agents de dispersion et / ou d'aide au broyage à base d'homopolymères et / ou de copolymères acryliques, en vue de maintenir lesdites matières minérales en suspension dans l'eau à des concentrations en matière sèche élevées et ce, de manière stable dans le temps.

20

Il connaît ainsi les brevets FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 127 388, EP 0 129 329 et EP 0 542 644 qui décrivent l'utilisation pour les fins précitées de tels polymères, totalement ou partiellement neutralisés par divers agents de neutralisation, et présentant un poids moléculaire peu élevé.

25

Dans le cadre de ces mêmes applications, il connaît également les brevets FR 2 488 814, EP 0 100 948 et EP 0 542 643 qui enseignent l'utilisation de la fraction d'homopolymères et / ou de copolymères acryliques, dont la viscosité spécifique est comprise entre 0,3 et 0,8, telle que mesurée par la méthode commune décrite dans les brevets concernés.

30

Néanmoins, ces différentes solutions qui permettent d'obtenir des suspensions aqueuses de matières minérales stables dans le temps, ne permettent pas de disperser dans l'eau et

35

ce, avec des teneurs en poids sec de matières minérales élevées (supérieures ou égales à 65 % du poids total de la dispersion), des particules minérales telles que notamment le carbonate de calcium, lorsque celles-ci sont issues du procédé suivant :

- 5 a) broyage des matières minérales en milieu aqueux sans usage d'agent dispersant et / ou d'agent d'aide au broyage et à faible concentration en matière sèche (l'extrait sec, ou la teneur en poids sec de matière minérale étant alors inférieure à 40 % par rapport au poids total de la suspension),
 - 10 b) puis concentration mécanique et / ou thermique, en vue d'obtenir des dispersions aqueuses de matières minérales ayant une teneur en matière sèche supérieure ou égale à 65 % par rapport au poids total de la dispersion,
- un agent dispersant étant introduit entre l'étape a) et l'étape b), et / ou pendant l'étape
- 15 b), et / ou pendant et après l'étape b).

Dans la suite de la demande, la Demanderesse pourra faire référence à un tel procédé à travers l'expression "procédé de broyage à faible extrait sec sans agent dispersant puis de concentration à haut extrait sec en présence d'agent dispersant".

20

En vue de résoudre ce problème technique particulier, l'homme du métier connaît le document EP 0 027 996, qui décrit un procédé de fabrication de suspensions aqueuses de matières minérales par une étape de broyage en milieu humide sans agent dispersant, la suspension étant ensuite filtrée, et le gâteau de filtration alors obtenu est séché ou

25 transformé par addition d'un agent dispersant en une suspension de faible viscosité ; l'étape de broyage est réalisée à une concentration en matière sèche inférieure à 60 % en poids total de la suspension, et la suspension finale obtenue après ajout de l'agent dispersant possède une teneur en matière sèche au moins supérieure à 80 % de son poids total.

30

Mais si l'homme du métier ne choisit pas convenablement l'agent dispersant qu'il met en œuvre, il ne parvient pas à obtenir des teneurs finales en matières sèches suffisamment élevées tout en maintenant un caractère manipulable à la suspension obtenue ; or, rien n'est enseigné à l'homme du métier sur le choix d'agents dispersants

35 particuliers dans ce document EP 0 027 996, ni sur les conditions expérimentales à

mettre en œuvre pour obtenir des teneurs en matière sèche si élevées et des viscosités compatibles avec l'utilisation d'une telle suspension : un tel document ne lui permet donc pas de résoudre le problème technique de la présente Demande.

5 C'est précisément pour cette raison que 2 autres documents, ultérieurs au document EP 0 027 996 ont abordé le même problème technique, mais sous l'angle du choix d'agents de dispersion particuliers, qui permettent de résoudre effectivement le problème technique de la présente Demande. Nous verrons par la suite que ces documents ne sont pas dénués d'inconvénients pour l'homme du métier.

10

Ainsi, l'homme du métier connaît le brevet WO 01 / 048 093, qui enseigne l'utilisation d'homopolymères et de copolymères de l'acide acrylique avec différents monomères hydrosolubles allyliques et vinyliques, d'un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité allant de 0,08 à 0,80 selon la méthode décrite dans la demande de brevet

15

concernée.

Le brevet EP 0 850 685 lui enseigne une autre solution qui consiste en l'utilisation de copolymères de l'acide acrylique et de l'acide maléique, présentant un rapport molaire entre ces deux unités compris entre 2:1 et 10:1, et une masse moléculaire moyenne

20

comprise entre 1 000 et 100 000 Daltons.

Enfin, l'homme du métier connaît aussi le document EP 1 147 061, qui décrit un procédé proche de celui évoqué plus haut, mais néanmoins différent. Ce document décrit en effet un procédé caractérisé par les étapes de fabrication d'une suspension

25

aqueuse diluée de carbonate dont la teneur en poids ne dépasse pas 40 %, puis élimination de l'eau pour obtenir une teneur en poids comprise entre 45 % et 65 %, puis ajout éventuel d'agent dispersant, puis élimination subséquente d'eau sous pression réduite pour augmenter la teneur en poids de 5 % au moins, puis enfin traitement mécanique de la suspension obtenue. Ce procédé est donc différent de celui objet de la

30

présente Demande ; il apparaît d'autre part plus complexe à mettre en œuvre, de part le nombre d'étapes plus important, et la nécessité de disposer d'un appareillage permettant de travailler sous pression réduite.

L'homme du métier a aujourd'hui mis au point une solution nouvelle en vue d'obtenir

35

des dispersions aqueuses de particules minérales telles que notamment du carbonate de

calcium, ayant un extrait sec élevé (supérieur à 65 % en poids de matières minérale par rapport au poids total de la dispersion) et une viscosité Brookfield™ immédiate mesurée à 100 tours / minute inférieure à 5 000 mPa.s, au cours d'une étape de concentration mécanique et / ou thermique, consécutive à une étape de broyage à faible concentration en matière sèche (inférieure à 40 % en poids de matières minérale par rapport au poids total de la dispersion), en milieu aqueux et sans usage d'agent dispersant et / ou d'agent d'aide au broyage, ce qu'aucun des documents de l'art antérieur ne proposait, à l'exception des documents WO 01 / 048 093 et EP 0 850 685.

De plus, les documents WO 01 / 048 093 et EP 0 850 685 enseignent entre autres que, des homopolymères et / ou des copolymères de l'acide acrylique, totalement ou partiellement neutralisés, ne conviennent pas pour disperser dans l'eau du carbonate de calcium dans le cadre du procédé de broyage à faible extrait sec sans agent dispersant puis de concentration à haut extrait sec en présence d'agent dispersant. Cet enseignement s'entend à l'exception des homopolymères et des copolymères de l'acide acrylique très particuliers qui font l'objet des inventions de sélection décrites dans les documents WO 01 / 048 093 et EP 0 850 685. Le caractère très restrictif de ces solutions n'offre pas un grand degré de latitude à l'homme du métier dans le choix des dispersants qu'il souhaite mettre en œuvre.

20

Or, et de manière tout à fait surprenante, la présente invention permet à l'homme du métier d'utiliser des homopolymères de l'acide acrylique et ce, sans aucune restriction à leur rencontre. En effet, de manière inattendue, l'utilisation selon l'invention d'homopolymères de l'acide acrylique en combinaison avec un composé minéral fluoré permet justement à l'homme du métier de disperser du carbonate de calcium selon le procédé de broyage à faible extrait sec sans agent dispersant puis de concentration à haut extrait sec en présence d'agent dispersant. L'homme du métier parvient alors à obtenir de manière surprenante, notamment compte tenu de l'enseignement prodigué par les documents WO 01 / 048 093 et EP 0 850 685, des extraits secs élevés (supérieurs à 65 % en poids de matières minérale par rapport au poids total de la dispersion) et une viscosité Brookfield™ immédiate mesurée à 100 tours / minute faible (inférieure à 5 000 mPa.s).

30

Enfin, la présente invention permet à l'homme du métier d'obtenir, par optimisation du couple formé par l'homopolymère de l'acide acrylique et du composé minéral fluoré,

35

des solutions qui s'avèrent, de manière surprenante, encore plus performantes que celles proposées dans les documents WO 01 / 048 093 et EP 0 850 685 ; certaines des solutions décrites dans la présente Demande permettent en effet à l'homme du métier d'obtenir des extraits secs très élevés (supérieurs à 70 % en poids de matières minérale par rapport au poids total de la dispersion) et une viscosité Brookfield™ immédiate mesurée à 100 tours / minute très faible (inférieure à 500 mPa.s et parfois même inférieure à 250 mPa.s), ce qui n'est pas révélé dans les deux documents WO 01 / 048 093 et EP 0 850 685.

La présente invention repose donc sur une utilisation d'agents dispersants dans un procédé de fabrication d'une dispersion aqueuse de matières minérales, comprenant les étapes de :

- a) préparation d'une suspension aqueuse de matières minérales par broyage desdites matières minérales dans l'eau sans agent dispersant et / ou agent d'aide au broyage, ladite suspension ayant une concentration en poids sec de matières minérales inférieure ou égale à 40 % de son poids total,
- b) concentration de la suspension aqueuse de matières minérales obtenue au cours de l'étape a), par des moyens mécaniques et / ou thermiques, en vue d'obtenir une dispersion aqueuse de matières minérales dont la concentration en poids sec de matières minérales est au moins égale à 65 % du poids total de ladite dispersion,

caractérisé en ce que :

- au moins un agent dispersant est introduit entre l'étape a) et l'étape b), et / ou pendant l'étape b), et / ou pendant et après l'étape b),
- sous la forme d'une combinaison :
 - d'au moins un homopolymère de l'acide acrylique,
 - et d'au moins un composé minéral fluoré.

Dans le domaine des dispersions aqueuses de carbonate de calcium, la Demanderesse connaît l'usage de composés minéraux fluorés.

Ainsi, le document US 3 179 493 enseigne la fabrication d'un carbonate de calcium précipité, finement divisé et de haute pureté, par réaction entre un sel de calcium et un composé carbonaté et ce, en présence d'un composé fluoré choisi parmi les fluorures et les silicofluorures de potassium, de sodium et d'ammonium. Quant au document
5 US 3 793 047, il enseigne le traitement de surface d'un carbonate de calcium par des composés fluorés (H_2SiF_6 et MgSiF_6), en vue d'obtenir des particules opalescentes, résistantes à l'abrasion et aux acides.

D'une part, ces brevets sont très éloignés de la problématique actuelle de l'homme du
10 métier, puisque les problèmes techniques traités sont très différents de celui évoqué dans le présent document. D'autre part, au niveau des solutions mises en œuvre, les procédés décrits dans ces deux documents diffèrent fondamentalement de celui de la présente invention, puisqu'il s'agit d'un procédé de fabrication d'un carbonate de calcium (US 3 179 493) et d'un procédé de traitement de carbonate de calcium
15 (US 3 793 047). Enfin, les solutions mises en œuvre dans ces deux documents diffèrent également de celle de la présente invention, puisqu'elles ne révèlent pas la combinaison d'un composé minéral fluoré avec un homopolymère de l'acide acrylique.

Aussi, l'homme du métier a donc mis au point de manière surprenante une solution
20 nouvelle en vue de disperser dans l'eau, avec une teneur en poids sec de matière minérale supérieure ou égale à 65 % en poids de ladite dispersion et une viscosité Brookfield™ immédiate mesurée à 100 tours par minute inférieure à 5 000 mPa.s, des particules minérales telles que notamment du carbonate de calcium, issues du procédé de broyage à faible extrait sec sans agent dispersant puis de concentration à haut extrait
25 sec en présence d'agent dispersant.

Cette solution repose sur une utilisation d'agents dispersants dans un procédé de fabrication d'une dispersion aqueuse de matières minérales, comprenant les étapes de :

(a) préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale par broyage desdites
30 matières minérales sans agent dispersant et / ou agent d'aide au broyage, ladite suspension ayant une concentration en poids sec de matières minérales inférieure ou égale à 40 % de son poids total,

(b) concentration de la suspension aqueuse de matières minérales obtenue au cours de
35 l'étape a), par des moyens mécaniques et / ou thermiques, en vue d'obtenir une

concentration en poids sec de matières minérales au moins égale à 65 % du poids total de ladite dispersion,

caractérisé en ce que :

5

- au moins un agent dispersant est introduit entre l'étape a) et l'étape b), et / ou pendant l'étape b), et / ou pendant et après l'étape b),

- sous la forme d'une combinaison :

10

- d'au moins un homopolymère de l'acide acrylique,
- et d'au moins un composé minéral fluoré.

Les moyens de concentration mécanique et thermique utilisés au cours de l'étape b) sont choisis parmi ceux bien connus de l'homme du métier.

15

L'homme du métier pourra aussi utiliser, au moment de son choix -c'est-à-dire entre l'étape a) et l'étape b), et / ou pendant l'étape b), et / ou pendant et après l'étape b)- tout autre agent dispersant de l'art antérieur, en vue d'optimiser les caractéristiques de la dispersion finale de matières minérales qu'il souhaite obtenir.

20

L'utilisation d'agents dispersants selon l'invention est caractérisée en ce que la suspension aqueuse de matière minérale obtenue au cours de l'étape a) possède une concentration en poids sec de matières minérales préférentiellement inférieure à 35 %, plus préférentiellement inférieure à 30 %, et en ce que la dispersion aqueuse de matière minérale obtenue au cours de l'étape b) possède une concentration en poids sec de matières minérales préférentiellement supérieure à 68 %, plus préférentiellement supérieure à 70 %.

25

30

Cette utilisation est également caractérisée en ce que la dispersion aqueuse de matière minérale obtenue immédiatement après l'étape b) présente une viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours / minute inférieure à 5 000 mPa.s, préférentiellement inférieure à 2 000 mPa.s, très préférentiellement inférieure à 1 000 mPa.s, et extrêmement préférentiellement inférieure à 500 mPa.s.

35

L'utilisation d'agents dispersants selon l'invention est aussi caractérisée en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le ciment, le gypse, la chaux, la magnésie, le dioxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges.

De manière préférentielle elles sont choisies parmi les carbonates de calcium naturel ou synthétique ou le talc ou le kaolin ou leurs mélanges

De manière très préférentielle elles sont choisies parmi les carbonates de calcium naturel ou synthétique ou leurs mélanges.

15

L'utilisation d'agents dispersants selon l'invention est aussi caractérisée en ce que le composé minéral fluoré d'une part et l'homopolymère de l'acide acrylique d'autre part, sont introduits simultanément, ou en ce qu'on introduit d'abord le composé minéral fluoré puis l'homopolymère de l'acide acrylique, ou d'abord l'homopolymère de l'acide acrylique puis le composé minéral fluoré.

20

L'utilisation d'agents dispersants selon l'invention est aussi caractérisée en ce que le composé minéral fluoré et l'homopolymère de l'acide acrylique, sont introduits sous forme d'une suspension aqueuse et / ou d'une solution aqueuse lorsqu'ils sont introduits simultanément.

25

L'utilisation d'agents dispersants selon l'invention est aussi caractérisée en ce que le composé minéral fluoré est introduit sous forme de poudre et / ou sous forme d'une suspension aqueuse et / ou sous forme d'une solution aqueuse, et en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique est introduit sous forme d'une solution aqueuse lorsque ces deux composés sont introduits l'un après l'autre et ce, quel que soit l'ordre d'introduction.

30

L'utilisation d'agents dispersants selon l'invention est aussi caractérisée en ce qu'il est mis en œuvre entre 0,1 % et 3,0 %, et préférentiellement entre 0,5 % et 1,5 %, en poids

35

sec par rapport au poids sec de matières minérales, d'au moins un homopolymère de l'acide acrylique.

5 L'utilisation d'agents dispersants selon l'invention est aussi caractérisée en ce qu'il est mis en œuvre entre 0,01 % et 0,5 %, et préférentiellement entre 0,05 % et 0,25 %, en poids sec par rapport au poids sec de matières minérales, d'au moins un composé minéral fluoré.

10 L'utilisation d'agents dispersants selon l'invention est aussi caractérisée en ce que le composé minéral fluoré est choisi parmi les composés NaF, NaHF₂, H₂SiF₆, HKF₂, FeF₂, PbF₂, HNH₄F₂ et leurs mélanges, préférentiellement parmi les composés NaF, H₂SiF₆, HKF₂, et leurs mélanges, et en ce qu'il est préférentiellement le composé NaF.

15 L'utilisation d'agents dispersants selon l'invention est aussi caractérisée en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en œuvre est neutralisé, totalement ou partiellement, par un agent de neutralisation choisi parmi les hydroxydes et / ou oxydes de calcium, de magnésium, les hydroxydes de sodium, de potassium, ou l'ammoniaque, ou leurs mélanges, préférentiellement par un agent de neutralisation choisi
20 parmi l'hydroxyde de sodium, l'ammoniaque, ou leurs mélanges, très préférentiellement par un agent de neutralisation qui est l'ammoniaque.

L'utilisation d'agents dispersants selon l'invention est aussi caractérisée en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en œuvre, possède une masse moléculaire moyenne comprise entre 1 000 et 150 000 Daltons préférentiellement entre 5 000 et
25 100 000 Daltons et plus préférentiellement entre 15 000 et 80 000 Daltons.

L'utilisation d'agents dispersants selon l'invention est aussi caractérisée en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique, présente un taux de neutralisation, exprimé en pourcentage molaire de sites acides neutralisés, compris entre 10 et 100
30 préférentiellement, entre 50 et 100, et plus préférentiellement entre 70 et 100.

Un autre objet de l'invention réside dans les dispersions aqueuses de matières minérales obtenues par utilisation selon l'invention, dans un procédé de fabrication, comprenant les étapes de :

(a) préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale par broyage desdites matières minérales sans agent dispersant et / ou agent d'aide au broyage, ladite suspension ayant une concentration en poids sec de matières minérales inférieure ou égale à 40 % de son poids total,

5

(b) concentration de la suspension aqueuse de matières minérales obtenue au cours de l'étape a), par des moyens mécaniques et / ou thermiques, en vue d'obtenir une concentration en poids sec de matières minérales au moins égale à 65 % du poids total de ladite dispersion,

10

en présence d'au moins un agent dispersant, introduit entre l'étape a) et l'étape b), et / ou pendant l'étape b), et / ou pendant et après l'étape b), ledit agent étant introduit sous la forme d'une combinaison :

15

- d'au moins un homopolymère de l'acide acrylique,
- et d'au moins un composé minéral fluoré.

Un autre objet de l'invention repose sur les dispersions aqueuses de matières minérales, caractérisées en ce qu'elles contiennent :

20

- au moins un homopolymère de l'acide acrylique,
- et au moins un composé minéral fluoré.

25

Ces dispersions aqueuses de matières minérales sont aussi caractérisées en ce qu'elles possèdent une concentration en poids sec de matières minérales préférentiellement supérieure à 68 %, plus préférentiellement supérieure à 70 %.

30

Ces dispersions aqueuses de matières minérales sont aussi caractérisées en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le ciment, le gypse, la chaux, la magnésie, le dioxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-

structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges.

De manière préférentielle elles sont choisies parmi les carbonates de calcium naturel ou synthétique ou le talc ou le kaolin ou leurs mélanges

- 5 De manière très préférentielle elles sont choisies parmi les carbonates de calcium naturel ou synthétique ou leurs mélanges.

- 10 Ces dispersions aqueuses de matières minérales sont aussi caractérisées en ce qu'elles contiennent entre 0,1 % et 3,0 %, préférentiellement entre 0,5 % et 1,5 %, en poids sec par rapport au poids sec de matières minérales, d'au moins un homopolymère de l'acide acrylique.

- 15 Ces dispersions aqueuses de matières minérales sont aussi caractérisées en ce qu'elles contiennent entre 0,01 % et 0,5 %, et préférentiellement entre 0,05 % et 0,25 %, en poids sec par rapport au poids sec de matières minérales, au moins un composé minéral fluoré.

- 20 Ces dispersions aqueuses de matières minérales sont aussi caractérisées en ce que le composé minéral fluoré est choisi parmi les composés NaF, NaHF₂, H₂SiF₆, HKF₂, FeF₂, PbF₂, HNH₄F₂ et leurs mélanges, préférentiellement parmi les composés NaF, H₂SiF₆, HKF₂, et leurs mélanges, et en ce qu'il est préférentiellement le composé NaF.

- 25 Ces dispersions aqueuses de matières minérales sont aussi caractérisées en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en oeuvre est neutralisé, totalement ou partiellement, par un agent de neutralisation choisi parmi les hydroxydes et / ou oxydes de calcium, de magnésium, les hydroxydes de sodium, de potassium, ou l'ammoniaque, ou leurs mélanges, préférentiellement par un agent de neutralisation choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'ammoniaque, ou leurs mélanges, très préférentiellement par un agent de neutralisation qui est l'ammoniaque.

- 30 Ces dispersions aqueuses de matières minérales sont aussi caractérisées en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en oeuvre, possède une masse moléculaire moyenne comprise entre 1 000 et 150 000 Daltons préférentiellement entre 5 000 et 100 000 Daltons et plus préférentiellement entre 15 000 et 80 000 Daltons.

Ces dispersions aqueuses de matières minérales sont aussi caractérisées en ce l'homopolymère de l'acide acrylique, présente un taux de neutralisation, exprimé en pourcentage molaire de sites acides neutralisés, compris entre 10 et 100 préférentiellement, entre 50 et 100, et plus préférentiellement entre 70 et 100.

5

Un autre objet de l'invention réside dans l'utilisation de ces dispersions aqueuses dans les domaines de la fabrication de formulations aqueuses contenant des matières minérales, notamment dans le domaine du papier, et plus particulièrement dans la fabrication de la feuille de papier et dans la fabrication de sauces de couchage destinées à la production d'une feuille de papier couchée, dans les secteurs du plastique et de la peinture, ainsi que dans la cosmétique et plus particulièrement dans la fabrication de pâtes dentaires.

10

L'exemple suivant illustre l'invention sans pour autant en limiter la portée.

15

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre l'utilisation d'agents dispersants dans le procédé suivant :

20

(a) préparation d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium, qui est un marbre de Norvège dont la granulométrie est telle que 75 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm (mesuré par un appareil du type Sedigraph™ 5100 commercialisé par la société MICROMERITICS™), par broyage dudit carbonate sans agent d'aide au broyage et sans agent dispersant, à une concentration en poids sec de matières minérales égale à 20 % du poids total de ladite suspension,

25

(b) puis concentration de la suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue au cours de l'étape a) au moyen d'un évaporateur thermique, en vue d'obtenir une concentration en poids sec de matières minérales la plus élevée possible,

30

où on a mis en oeuvre, au cours de l'étape b) :

soit un agent dispersant selon l'invention sous la forme d'une combinaison :

- d'au moins un homopolymère de l'acide acrylique, totalement ou partiellement neutralisé,
- et d'au moins un composé minéral fluoré.

5 soit un agent dispersant selon l'art antérieur.

Pour chacun des essais n° 1 à 17 on a déterminé pour chaque dispersion aqueuse de matière minérale et selon les méthodes bien connues de l'homme du métier, la viscosité Brookfield™ à 100 tours par minute immédiatement après l'étape b), à 25°C,
10 notée μ_{100}^{10} .

Essai n° 1

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 15 - 0,75 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 70 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 13 300 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,075,
- 20 - et 0,10 % en poids sec de fluorure de sodium.

Essai n° 2

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 25 - 0,75 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique totalement neutralisé par l'ammoniaque et de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,
- et 0,10 % en poids sec de fluorure de sodium.

30

Essai n° 3

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 35 - 0,75 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 50 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et 15 % en mole des

sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de magnésium, de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,

- 5 - et 0,10 % en poids sec de fluorure de sodium.

Essai n° 4

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 10 - 0,80 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 40 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium, de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,
- 15 - et 0,10 % en poids sec de fluorure de sodium.

Essai n° 5

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 20 - 0,70 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 80 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,
- 25 - et 0,10 % en poids sec de fluorure de sodium.

Essai n° 6

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 30 - 0,70 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 60 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,
- 35 - et 0,10 % en poids sec de fluorure de sodium.

Essai n° 7

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 5 - 0,75 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 15 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,
- et 0,10 % en poids sec de fluorure de sodium.

10

Essai n° 8

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 15 - 0,73 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 40 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,
- et 0,05 % en poids sec du composé H_2SiF_6 .

20

Essai n° 9

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 25 - 0,70 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 80 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,
- et 0,25 % en poids sec du composé HKF_2 .

30

Essai n° 10

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 35 - 0,75 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 60 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids

moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,

- et 0,25 % en poids sec du composé HKF_2 .

5

Essai n° 11

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 0,70 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 80 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,
- et 0,25 % en poids sec du composé FeF_2 .

10
15

Essai n° 12

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 0,70 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 80 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,
- et 0,25 % en poids sec du composé PbF_2 .

20
25

Essai n° 13

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 0,70 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 40 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,07,
- et 0,25 % en poids sec du composé HNNH_4F_2 .

30
35

Essai n° 14

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 5 - 0,75 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique totalement neutralisé par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 50 000 Daltons, et ayant un indice de viscosité égal à 0,8 (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093),
- et 0,10 % en poids sec de fluorure de sodium.

10 Essai n° 15

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 15 - 0,75 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique totalement neutralisé par l'hydroxyde de potassium et de poids moléculaire M_w égal à 50 000 Daltons, et ayant un indice de viscosité égal à 0,8 (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093),
- et 0,10 % en poids sec de fluorure de sodium.

Essai n° 16

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 25 - 0,75 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 50 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de magnésium et 30 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium, et de poids moléculaire M_w égal à 50 000 Daltons, et ayant un indice de viscosité égal à 0,8 (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093),
- et 0,10 % en poids sec de fluorure de sodium.

Essai n° 17

30 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 35 - 0,75 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont 80 % en mole des sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 50 000 Daltons, et ayant un indice de viscosité égal à 0,8 (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093),

- et 0,10 % en poids sec de fluorure de sodium.

Pour chacun des essais n° 1 à 17, les valeurs de la viscosité Brookfield™ mesurée à $t=0$, à 25°C, et à une vitesse de rotation de 100 tours / minute (en mPa.s) notée μ_{100}^{t0} , et les valeurs de l'extrait sec (en pourcentage en poids sec de matière minérale par rapport au poids totale de la dispersion obtenue) noté ES, sont indiquées dans le tableau 1.

n° essai	dispersant						dispersion	
	homopolymère de l'acide acrylique				composé fluoré			
	agent neut.	taux neut. ¹ (%)	poids moléculaire (Daltons)	quantité ² (%)	nature	quantité ³ (%)	μ_{100}^{10} (mPa.s)	ES (%)
1	NaOH	70	13 300	0,75	NaF	0,10	860	71,3
2	NH ₃	100	10 000	0,75	NaF	0,10	140	71,5
3	NaOH	50	10 000	0,75	NaF	0,10	1340	65,4
	Mg(OH) ₂	15						
4	NaOH	40	10 000	0,80	NaF	0,10	4 900	68,3
5	NaOH	80	10 000	0,70	NaF	0,10	2240	65,8
6	NaOH	60	10 000	0,70	NaF	0,10	2420	70,0
7	NaOH	15	10 000	0,75	NaF	0,10	245	70,1
8	NaOH	40	10 000	0,73	H ₂ SiF ₆	0,05	2470	66,0
9	NaOH	80	10 000	0,70	HKF ₂	0,25	2460	66,5
10	NaOH	60	10 000	0,75	HKF ₂	0,25	2410	65,4
11	NaOH	80	10 000	0,70	FeF ₂	0,25	1500	71,0
12	NaOH	80	10 000	0,70	PbF ₂	0,25	2450	65,5
13	NaOH	40	10 000	0,70	HNH ₄ F ₂	0,25	3 290	65,5
14	NaOH	100	50 000	0,75	NaF	0,10	245	70,1
15	KOH	100	50 000	0,75	NaF	0,10	555	70,7
16	Mg(OH) ₂	50	50 000	0,75	NaF	0,10	860	70,0
	NaOH	30						
17	NaOH	80	50 000	0,75	NaF	0,10	620	71,1

Tableau 1 : caractéristiques des dispersants selon l'invention et valeurs de ES et μ_{100}^{t0} pour les dispersions obtenues selon l'invention.

Dans ce tableau :

- taux neut.¹ (%) désigne le taux de neutralisation de chaque homopolymère, exprimé en pourcentage molaire de sites acides neutralisés,
- quantité² désigne la quantité d'homopolymère utilisé, exprimée en pourcentage en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec total de matières minérales,

- quantité³ désigne la quantité de composé minéral fluoré utilisé, exprimée en pourcentage en poids sec dudit composé minéral fluoré par rapport au poids sec total de matières minérales,
- μ_{100}^{10} désigne la viscosité BrookfieldTM mesurée à 100 tours par minute immédiatement après l'étape b), et notée μ_{100}^{10} ,
- ES désigne l'extrait sec exprimé en pourcentage en poids sec de matières minérales par rapport au poids total de chaque dispersion.

La lecture du tableau 1 démontre donc l'utilisation de dispersants selon l'invention permet de disperser efficacement et à des concentrations en poids sec de matières minérales supérieures à 65 % du poids total de ladite dispersion, des suspensions initiales de carbonate de calcium qui avaient été broyées sans agent dispersant ni agent d'aide au broyage à une concentration en matière sèche inférieure à 40 % du poids total de ladite suspension.

De manière encore plus avantageuse, ce tableau démontre que l'utilisation de dispersants selon l'invention permet, dans le procédé décrit ci-dessus, d'obtenir des dispersions aqueuses de carbonate de calcium avec des concentrations en poids sec de matières minérales supérieures à 65 %, et une viscosité BrookfieldTM immédiate mesurée à 100 tours par minute inférieure à 5 000 mPa.s.

Pour certains essais, on obtient même de manière surprenante des concentrations en poids sec de matières minérales supérieures à 70 %, et une viscosité BrookfieldTM immédiate mesurée à 100 tours par minute inférieure à 500 mPa.s (cas des essais n° 2, 7 et 14).

De tels résultats répondent parfaitement à la demande de l'homme du métier.

Essai n° 18

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,75 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un homopolymère de l'acide acrylique totalement neutralisé par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire égal à 14 000 Daltons.

Essai n° 19

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,75 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un homopolymère de l'acide acrylique totalement neutralisé par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire égal à 12 000 Daltons.

5 Essai n° 20

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,75 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un homopolymère de l'acide acrylique totalement neutralisé par l'ammoniaque et de poids moléculaire égal à 10 000 Daltons.

10 Essai n° 21

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,80 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un homopolymère de l'acide acrylique totalement neutralisé par l'ammoniaque et de poids moléculaire égal à 10 000 Daltons.

15 Essai n° 22

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,85 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un homopolymère de l'acide acrylique totalement neutralisé par l'ammoniaque et de poids moléculaire égal à 10 000 Daltons.

20 Pour chacun des essais n° 18 à 22, les valeurs de la viscosité Brookfield™ mesurée à $t=0$, à 25°C, et à une vitesse de rotation de 100 tours / minute (en mPa.s) notée μ_{100}^{10} , et les valeurs de l'extrait sec (en pourcentage en poids sec de matière minérale par rapport au poids totale de la dispersion obtenue) noté ES, sont indiquées dans le tableau 2.

n° essai	Dispersant (homopolymère de l'acide acrylique)				Dispersion	
	agent neut.	taux neut. ¹ (%)	poids moléculaire (Daltons)	quantité ² (%)	μ_{100}^{10} (mPa.s)	ES (%)
18	NaOH	100	14 000	0,75	9 200	65,9
19	NaOH	100	12 000	0,75	5 500	64,9
20	NH ₃	100	10 000	0,75	5 600	40,0
21	NH ₃	100	10 000	0,80	5 500	45,1
22	NH ₃	100	10 000	0,85	6 230	55,2

25

Tableau 2 : caractéristiques des dispersants selon l'art antérieur et valeurs de ES et μ_{100}^{10} pour les dispersions obtenues.

Dans ce tableau :

- taux neut.¹ (%) désigne le taux de neutralisation de chaque homopolymère, exprimé en pourcentage molaire de sites acides neutralisés,
- quantité² désigne la quantité d'homopolymère utilisé, exprimée en pourcentage en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec total de matières minérales,
- μ_{100}^{10} désigne la viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute immédiatement après l'étape b), et notée μ_{100}^{10} ,
- ES désigne l'extrait sec exprimé en pourcentage en poids sec de matières minérales par rapport au poids total de chaque dispersion.

10

La lecture du tableau 2 démontre qu'aucun des essais n° 18 à 22 ne permet d'obtenir une viscosité Brookfield -mesurée à 100 tours par minute immédiatement après l'étape b)- inférieure à 5 000 mPa.s et à la fois un extrait sec supérieur à 65 % en poids de matières minérales : ceci reste pourtant l'objectif principal de l'homme du métier à travers le problème technique que cherche à résoudre la présente Demande.

15

La comparaison avec les résultats figurant dans le tableau 1 démontre donc l'effet surprenant obtenu par utilisation des polymères selon l'invention.

Enfin, on a réalisé un essai mettant en œuvre un copolymère de l'acide acrylique et de l'anhydride maléique tel que décrit dans le document EP 0 850 685 (essai n° 23), et un essai mettant en œuvre un homopolymère de l'acide acrylique tel que décrit dans le document WO 01 / 048 093 (essai n° 24) : ces deux essais illustrent l'art antérieur, et mettent en œuvre lesdits polymères dans le même procédé que celui décrit pour les essais n° 1 à 17.

25

Essai n° 23

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium 0,75 % en poids sec d'un copolymère de l'acide acrylique et de l'anhydride maléique (dans un mélange molaire 3 :1) totalement neutralisé par la soude, et de poids moléculaire M_w égal à 22 500 Daltons.

30

Essai n° 24

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium 0,75 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique totalement

35

neutralisé par la soude, et de poids moléculaire M_w égal à 50 000 Daltons, et présentant un indice de viscosité (tel que mesuré selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 048 093) égal à 0,8.

- 5 Pour chacun des essais n° 23 et 24, les valeurs de la viscosité Brookfield™ mesurées à $t = 0$, à 25°C, et à une vitesse de rotation de 100 tours / minute (en mPa.s) notée μ_{100}^{t0} , et les valeurs de l'extrait sec (en pourcentage en poids sec de matière minérale par rapport au poids totale de la dispersion obtenue) noté ES, sont indiquées dans le tableau 3.

10

On a également reporté dans le tableau 3 les résultats obtenus pour les essais n° 2, 7 et 14.

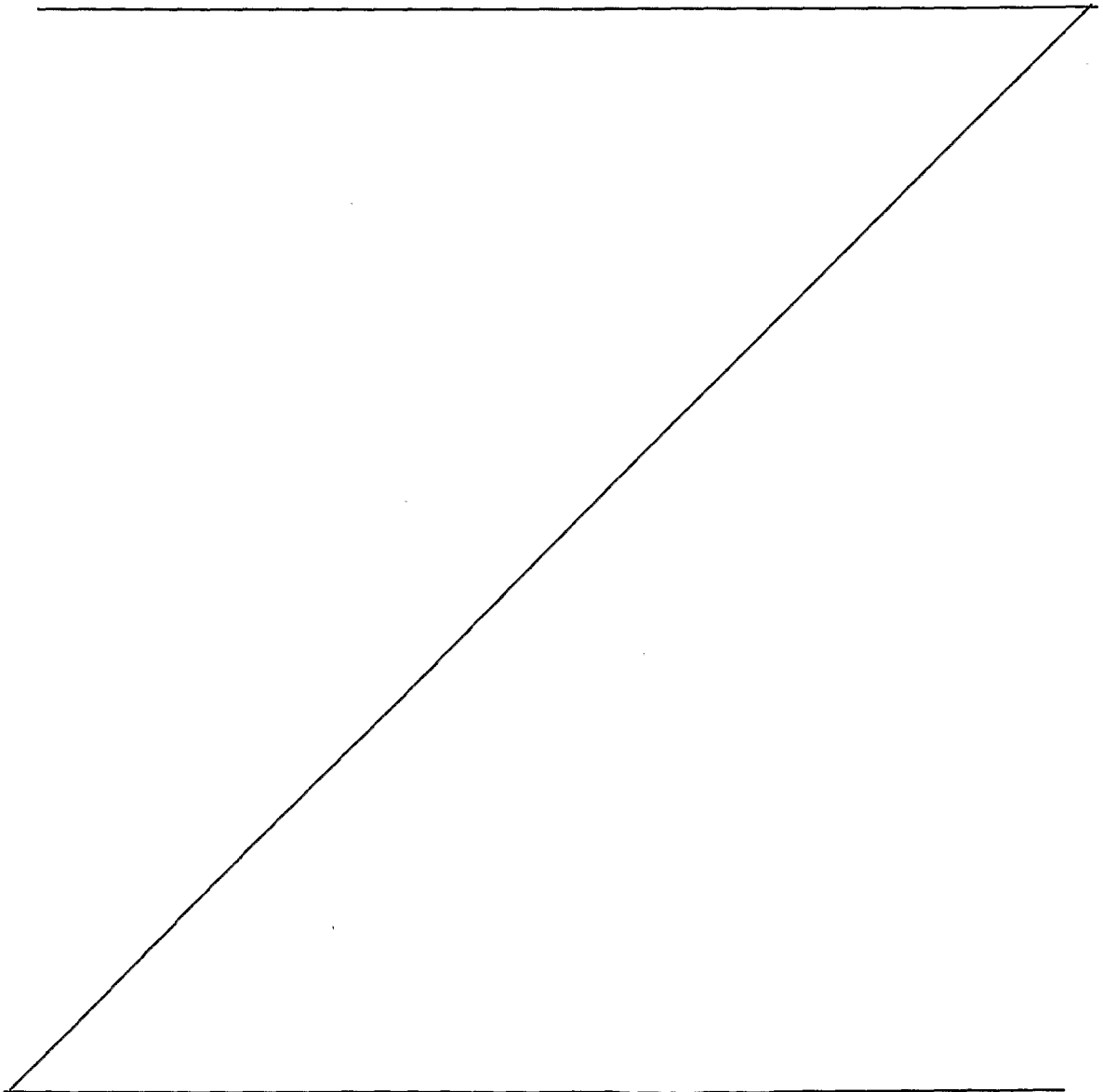


TABLEAU 3

n° essai	invention / art antérieur	dispersant							dispersion	
								composé fluoré		ES (%)
								nature	quantité ³ (%)	
		nature	agent neut.	taux neut. ¹ (%)	poids moléculaire (Daltons)	quantité ² (%)				
23	art antérieur	copolymère	NaOH	100	22 500	0,75	-	-	-	70,1
24	art antérieur	homopolymère	NaOH	100	50 000	0,75	-	-	-	71,8
2	invention	homopolymère	NH ₃	100	10 000	0,75	NaF	0,1	140	71,5
7	invention	homopolymère	NaOH	15	10 000	0,75	NaF	0,1	245	70,1
14	invention	homopolymère	NaOH	100	50 000	0,75	NaF	0,1	245	70,1

Tableau 3 : caractéristiques des dispersants selon l'invention et valeurs de ES et μ_{100}^{10} pour les dispersions obtenues selon l'invention.

Dans ce tableau :

- le terme homopolymère désigne un homopolymère de l'acide acrylique,
 - le terme copolymère désigne un copolymère de l'acide acrylique et de l'anhydride maléique (dans un mélange molaire 3 :1) et de poids moléculaire 22 500 Daltons,
 - taux neut.¹ (%) désigne le taux de neutralisation de chaque homopolymère ou copolymère, exprimé en pourcentage molaire de sites acides neutralisés,
 - quantité² désigne la quantité d'homopolymère ou de copolymère utilisé, exprimée en pourcentage en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec total de matières minérales,
 - quantité³ désigne la quantité de composé minéral fluoré utilisé, exprimée en pourcentage en poids sec dudit composé minéral fluoré par rapport au poids sec total de matières minérales,
 - μ_{100}^{10} désigne la viscosité BrookfieldTM mesurée à 100 tours par minute immédiatement après l'étape b), et notée μ_{100}^{10} ,
 - ES désigne l'extrait sec exprimé en pourcentage en poids sec de matières minérales par rapport au poids total de chaque dispersion.
- Ces résultats démontrent que l'utilisation des nouveaux dispersants selon l'invention permet, après optimisation de ceux-ci, de fournir à l'homme du métier des solutions encore plus performantes que celles consistant dans les sélections très restrictives proposées dans les deux seuls documents de l'état de la technique, alors accessibles à lui pour résoudre son problème (WO 01 / 048 093 et EP 0 850 685).

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre l'utilisation d'agents dispersants dans le procédé suivant :

- (a) préparation d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium, qui est un marbre de Norvège dont la granulométrie est telle que 75 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm (mesuré par un appareil du type SedigraphTM 5100 commercialisé par la société MICROMERITICSTM), par broyage dudit carbonate sans agent d'aide au broyage et sans agent dispersant, à

une concentration en poids sec de matières minérales égale à 30 % du poids total de ladite suspension,

- 5 (b) puis concentration de la suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue au cours de l'étape a) au moyen d'un évaporateur thermique, en vue d'obtenir une concentration en poids sec de matières minérales la plus élevée possible,

où on a mis en œuvre un agent dispersant selon l'invention sous la forme d'une combinaison :

- 10 - d'au moins un homopolymère de l'acide acrylique, totalement ou partiellement neutralisé,
- et d'au moins un composé minéral fluoré.

15 Pour chacun des essais suivants, on a déterminé pour chaque dispersion aqueuse de matière minérale et selon les méthodes bien connues de l'homme du métier, la viscosité Brookfield™ à 100 tours par minute immédiatement après l'étape b), à 25°C, notée μ_{100}^{10} .

Essai n° 25

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 0,10 % en poids sec de NaHF_2 , introduit entre l'étape a) et l'étape b),
- et 0,60 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont tous les sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, introduit en 3 fois pendant l'étape b).
- 25

Essai n° 26

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 30 - 0,10 % en poids sec de NaF et 0,1 % en poids sec de H_2SiF_6 , introduits entre l'étape a) et l'étape b),
- et 0,60 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique dont tous les sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 10 000 Daltons, introduit pendant et après l'étape b).

n° essai	dispersant						dispersion	
	homopolymère de l'acide acrylique				composé fluoré			
	agent neut.	taux neut. ¹ (%)	poids moléculaire (Daltons)	quantité ² (%)	nature	quantité ³ (%)	μ_{100}^{10} (mPa.s)	ES (%)
25	NaOH	100	10 300	0,60	NaHF ₂	0,10	4520	70,2
26	NaOH	100	10 300	0,60	NaHF ₂ + H ₂ SiF ₆	0,10 + 0,10	4900	70,1

Tableau 4 : caractéristiques des dispersants selon l'invention et valeurs de ES et μ_{100}^{10} pour les dispersions obtenues selon l'invention.

- 5 Le tableau 4 reprend les abbréviations du tableau 1, leur signification ayant été donnée auparavant.

10 La lecture du tableau 4 démontre que l'utilisation de dispersants selon l'invention permet de disperser efficacement et à des concentrations en poids sec de matières minérales supérieures à 65 % du poids total de ladite dispersion, des suspensions initiales de carbonate de calcium qui avaient été broyées sans agent dispersant ni agent d'aide au broyage à une concentration en matière sèche inférieure à 40 % du poids total de ladite suspension.

15 De manière encore plus avantageuse, ce tableau démontre que l'utilisation de dispersants selon l'invention permet, dans le procédé décrit ci-dessus, d'obtenir des dispersions aqueuses de carbonate de calcium avec des concentrations en poids sec de matières minérales supérieures à 65 %, et une viscosité Brookfield™ immédiate mesurée à 100 tours par minute inférieure à 5 000 mPa.s.

20

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre l'utilisation d'agents dispersants dans le procédé suivant :

25

- (a) préparation d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium, qui est un marbre de Norvège dont la granulométrie est telle que 75 % en poids des

particules ont un diamètre inférieur à 1 μm (mesuré par un appareil du type Sedigraph™ 5100 commercialisé par la société MICROMERITICS™), par broyage dudit carbonate sans agent d'aide au broyage et sans agent dispersant, à une concentration en poids sec de matières minérales égale à 16 % du poids total de ladite suspension,

(b) puis concentration de la suspension aqueuse de carbonate de calcium ainsi obtenue au cours de l'étape a) au moyen d'un évaporateur thermique, en vue d'obtenir une concentration en poids sec de matières minérales la plus élevée possible,

où on a mis en œuvre un agent dispersant selon l'invention sous la forme d'une combinaison :

- d'au moins un homopolymère de l'acide acrylique, totalement ou partiellement neutralisé,
- et d'au moins un composé minéral fluoré.

Essai n° 27

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, par rapport au poids sec de carbonate de calcium :

- 0,10 % en poids sec de NaF, introduit entre l'étape a) et l'étape b),
- et 0,80 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique, obtenu par la méthode de polymérisation radicalaire contrôlée dite RAFT (selon la méthode décrite dans le document 2 821 620) dont tous les sites acides sont neutralisés par l'hydroxyde de sodium et de poids moléculaire M_w égal à 9 500 Daltons, introduit pendant l'étape b), puis 0,2 % introduits après l'étape b).

La Demanderesse indique que tous les homopolymères de l'acide acrylique mis en œuvre dans les essais n° 1 à 26 ont été obtenus par des méthodes de polymérisation classiques.

n° essai	dispersant						dispersion	
	homopolymère de l'acide acrylique				composé fluoré			
	agent neut.	taux neut. ¹ (%)	poids moléculaire (Daltons)	quantité ² (%)	nature	quantité ³ (%)	μ_{100}^{10} (mPa.s)	ES (%)
27	NaOH	100	9 500	1,00	NaF	0,10	4350	65,1

Tableau 5 : caractéristiques du dispersant selon l'invention et valeur de ES et μ_{100}^{10} pour la dispersion obtenue selon l'invention.

5 La lecture du tableau 5 démontre que l'utilisation du dispersant selon l'invention permet de disperser efficacement et à des concentrations en poids sec de matières minérales supérieures à 65 % du poids total de ladite dispersion, une suspension initiale de carbonate de calcium qui avait été broyée sans agent dispersant ni agent d'aide au
10 broyage à une concentration en matière sèche inférieure à 40 % du poids total de ladite suspension.

De manière encore plus avantageuse, ce tableau démontre que l'utilisation du dispersant selon l'invention permet, dans le procédé décrit ci-dessus, d'obtenir des dispersions aqueuses de carbonate de calcium avec des concentrations en poids sec de matières
15 minérales supérieures à 65 %, et une viscosité Brookfield™ immédiate mesurée à 100 tours par minute inférieure à 5 000 mPa.s.

Enfin, la Demanderesse indique que tous les composés fluorés ont été mis en œuvre dans le cadre de l'invention sous forme de solution, à l'exception de H_2SiF_6 qui a été
20 mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse.

REVENDICATIONS

5 1 - Utilisation d'agents dispersants dans un procédé de fabrication d'une dispersion aqueuse de matières minérales, comprenant les étapes de :

10 (a) préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale par broyage desdites matières minérales sans agent dispersant et / ou agent d'aide au broyage, ladite suspension ayant une concentration en poids sec de matières minérales inférieure ou égale à 40 % de son poids total,

15 (b) concentration de la suspension aqueuse de matières minérales obtenue au cours de l'étape a), par des moyens mécaniques et / ou thermiques, en vue d'obtenir une concentration en poids sec de matières minérales au moins égale à 65 % du poids total de ladite dispersion,

caractérisée en ce que :

20 - au moins un agent dispersant est introduit entre l'étape a) et l'étape b), et / ou pendant l'étape b), et / ou pendant et après l'étape b),

- sous la forme d'une combinaison :

25 - d'au moins un homopolymère de l'acide acrylique,
- et d'au moins un composé minéral fluoré.

30 2 - Utilisation d'agents dispersants selon la revendication 1, caractérisée en ce que la suspension aqueuse de matière minérale obtenue au cours de l'étape a) possède une concentration en poids sec de matières minérales préférentiellement inférieure à 35 %, plus préférentiellement inférieure à 30 % (par rapport au poids total de ladite suspension), et en ce que la dispersion aqueuse de matière minérale obtenue après l'étape b) possède une concentration en poids sec de matières minérales préférentiellement supérieure à 68 %, plus préférentiellement supérieure à 70 % (par rapport au poids total de ladite dispersion).

35

3 - Utilisation d'agents dispersants selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse de matière minérale obtenue immédiatement après l'étape b) présente une viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours / minute inférieure à 5 000 mPa.s, préférentiellement inférieure à 2 000 mPa.s, très préférentiellement inférieure à 1 000 mPa.s, et extrêmement préférentiellement inférieure à 500 mPa.s.

4 - Utilisation d'agents dispersants selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le ciment, le gypse, la chaux, la magnésie, le dioxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges.

5 - Utilisation d'agents dispersants selon la revendication 4, caractérisée en ce que les matières minérales sont choisies parmi les carbonates de calcium naturel ou synthétique ou le talc ou le kaolin ou leurs mélanges.

6 - Utilisation d'agents dispersants selon la revendication 5, caractérisée en ce que les matières minérales sont choisies parmi les carbonates de calcium naturel ou synthétique ou leurs mélanges.

7 - Utilisation d'agents dispersants selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le composé minéral fluoré d'une part et l'homopolymère de l'acide acrylique d'autre part, sont introduits simultanément, ou en ce qu'on introduit d'abord le composé minéral fluoré puis l'homopolymère de l'acide acrylique, ou d'abord l'homopolymère de l'acide acrylique puis le composé minéral fluoré.

8 - Utilisation d'agents dispersants selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composé minéral fluoré et l'homopolymère de l'acide acrylique, sont introduits sous forme d'une suspension aqueuse et / ou d'une solution aqueuse lorsqu'ils sont introduits simultanément.

- 9 - Utilisation d'agents dispersants selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composé minéral fluoré est introduit sous forme de poudre et / ou sous forme d'une suspension aqueuse et / ou sous forme d'une solution aqueuse, et en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique est introduit sous forme d'une solution aqueuse, lorsque ces deux composés sont introduits l'un après l'autre et ce, quel que soit l'ordre d'introduction.
- 10 - Utilisation d'agents dispersants selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'il est mis en œuvre entre 0,1 % et 3,0 %, et préférentiellement entre 0,5 % et 1,5 %, en poids sec par rapport au poids sec de matières minérales, d'au moins un homopolymère de l'acide acrylique.
- 11 - Utilisation d'agents dispersants selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'il est mis en œuvre entre 0,01 % et 0,5 %, et préférentiellement entre 0,05 % et 0,25 %, en poids sec par rapport au poids sec de matières minérales, d'au moins un composé minéral fluoré.
- 12 - Utilisation d'agents dispersants selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le composé minéral fluoré est choisi parmi les composés NaF, NaHF₂, H₂SiF₆, HKF₂, FeF₂, PbF₂, HNH₄F₂ et leurs mélanges.
- 13 - Utilisation d'agents dispersants selon la revendication 12, caractérisée en ce que le composé minéral fluoré est choisi parmi les composés NaF, H₂SiF₆, HKF₂, et leurs mélanges.
- 14 - Utilisation d'agents dispersants selon la revendication 13, caractérisée en ce que le composé minéral fluoré est le composé NaF.
- 15 - Utilisation d'agents dispersants selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en œuvre est neutralisé, totalement ou partiellement, par un agent de neutralisation choisi parmi les hydroxydes et / ou oxydes de calcium, de magnésium, les hydroxydes de sodium, de potassium, ou l'ammoniaque, ou leurs mélanges.
- 16 - Utilisation d'agents dispersants selon la revendication 15, caractérisée en ce que

l'agent de neutralisation est choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'ammoniaque, ou leurs mélanges.

5 17 - Utilisation d'agents dispersants selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'agent de neutralisation est l'ammoniaque.

10 18 - Utilisation d'agents dispersants selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en oeuvre, possède une masse moléculaire moyenne comprise entre 1 000 et 150 000 Daltons.

19 - Utilisation d'agents dispersants selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en oeuvre, possède une masse moléculaire moyenne comprise entre 5 000 et 100 000 Daltons.

15 20 - Utilisation d'agents dispersants selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en oeuvre, possède une masse moléculaire moyenne comprise entre 15 000 et 80 000 Daltons.

20 21 - Utilisation d'agents dispersants selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique, présente un taux de neutralisation, exprimé en pourcentage molaire de sites acides neutralisés, compris entre 10 et 100.

25 22 - Utilisation d'agents dispersants selon la revendication 21, caractérisée en ce que le taux de neutralisation préférentiellement, exprimé en pourcentage molaire de sites acides neutralisés, est compris entre 50 et 100.

30 23 - Utilisation d'agents dispersants selon la revendication 22, caractérisée en ce que le taux de neutralisation préférentiellement, exprimé en pourcentage molaire de sites acides neutralisés, est compris entre 70 et 100.

24 - Dispersions aqueuses de matières minérales caractérisées en ce qu'elles sont obtenues par le procédé selon l'une des revendications 1 à 23.

35 25 - Dispersions aqueuses de matières minérales, caractérisées en ce qu'elles contiennent :

- au moins un homopolymère de l'acide acrylique,
- et au moins un composé minéral fluoré.

26 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon la revendication 25, caractérisées en ce qu'elle possèdent une concentration en poids sec de matières minérales
5 préférentiellement supérieure à 68 %, plus préférentiellement supérieure à 70 %.

27 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 ou 26, caractérisées en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le ciment, le gypse, la
10 chaux, la magnésie, le dioxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde
15 d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges.

28 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon la revendication 27, caractérisées en ce que les matières minérales sont choisies parmi les carbonates de calcium naturel ou synthétique ou le talc ou le kaolin ou leurs mélanges.
20

29 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon la revendication 28, caractérisées en ce que les matières minérales sont choisies parmi les carbonates de calcium naturel ou synthétique ou leurs mélanges.
25

30 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 29, caractérisées en ce qu'elles contiennent entre 0,1 % et 3,0 %, préférentiellement entre 0,5 % et 1,5 %, en poids sec par rapport au poids sec de matières minérales, au moins
30 un homopolymère de l'acide acrylique.

31 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 30, caractérisées en ce qu'elles contiennent entre 0,01 % et 0,5 %, et préférentiellement entre 0,05 % et 0,25 %, en poids sec par rapport au poids sec de matières minérales, au
35 moins un composé minéral fluoré.

- 32 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 31, caractérisées en ce que le composé minéral fluoré est choisi parmi les composés NaF, NaHF₂, H₂SiF₆, HKF₂, FeF₂, PbF₂, HNH₄F₂ et leurs mélanges.
- 5 33 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon la revendication 32, caractérisées en ce que le composé minéral fluoré est choisi parmi les composés NaF, H₂SiF₆, HKF₂, et leurs mélanges.
- 10 34 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon la revendication 33, caractérisées en ce que le composé minéral fluoré est le composé NaF.
- 15 35 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 34, caractérisées en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en oeuvre est neutralisé, totalement ou partiellement, par un agent de neutralisation choisi parmi les hydroxydes et / ou oxydes de calcium, de magnésium, les hydroxydes de sodium, de potassium, ou l'ammoniaque, ou leurs mélanges.
- 20 36 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon la revendication 35, caractérisées en ce que l'agent de neutralisation est choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'ammoniaque, ou leurs mélanges.
- 25 37 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon la revendication 36, caractérisées en ce que l'agent de neutralisation est l'ammoniaque.
- 30 38 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 37, caractérisées en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en oeuvre, possède une masse moléculaire moyenne comprise entre 1 000 et 150 000 Daltons.
- 35 39 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon la revendication 38, caractérisées en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en oeuvre, possède une masse moléculaire moyenne comprise entre 5 000 et 100 000 Daltons.
- 40 40 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon la revendication 39, caractérisées en ce que l'homopolymère de l'acide acrylique mis en oeuvre, possède une masse moléculaire moyenne comprise entre 15 000 et 80 000 Daltons.

- 41 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 40, caractérisées en ce l'homopolymère de l'acide acrylique, présente un taux de neutralisation, exprimé en pourcentage molaire de sites acides neutralisés, compris entre 10 et 100.
- 5
- 42 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon la revendication 41, caractérisées en ce l'homopolymère de l'acide acrylique, présente un taux de neutralisation, exprimé en pourcentage molaire de sites acides neutralisés, compris entre 50 et 100.
- 10
- 43 - Dispersions aqueuses de matières minérales selon la revendication 42, caractérisées en ce l'homopolymère de l'acide acrylique, présente un taux de neutralisation, exprimé en pourcentage molaire de sites acides neutralisés, compris entre 70 et 100.
- 15
- 44 - Utilisation de dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 24 à 43, dans la fabrication de formulations aqueuses contenant des matières minérales.
- 20
- 45 - Utilisation de dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 24 à 43, dans le domaine du papier, et plus particulièrement dans la fabrication de la feuille de papier et dans la fabrication de saucers de couchage destinées à la production d'une feuille de papier couchée.
- 25
- 46 - Utilisation de dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 24 à 43 dans le plastique.
- 30
- 47 - Utilisation de dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 24 à 43 dans la peinture.
- 48 - Utilisation de dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 24 à 43 dans la fabrication de pâtes dentaires.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/003681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09C1/02 C09C3/04 C09C3/08 C09C3/10 C09C3/06
D21H17/67 D21H19/38 B02C23/06

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 D21H B02C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/39029 A2 (IMERYS MINERALS LTD [GB]; MORTIMER MARK DANIEL [GB]; PURDEY JOHN ANTHO) 6 July 2000 (2000-07-06) page 1, line 7 - page 2, line 6 page 3, line 5 - page 5, line 5 page 5, line 20 - page 6, line 11 page 7, line 5 - page 8, line 10; claims 1,3,6	1-48
A	US 4 219 590 A (EDAGAWA SETSUJI [JP] ET AL) 26 August 1980 (1980-08-26) column 1, line 8 - line 28 column 2, line 7 - line 30; claims 1,2 ----- -/--	1-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 2007

Date of mailing of the international search report

27/04/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

CORRIAS, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2006/003681

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 850 685 A2 (ECC INT LTD [GB] IMERYS MINERALS LTD [GB]) 1 July 1998 (1998-07-01) column 1, line 7 - line 53; claims 1,4,5,8,9; examples 1-3 -----	1-48
A	WO 01/48093 A (COATEX SA [FR]; SUAU JEAN MARC [FR]; JACQUEMET CHRISTIAN [FR]; MONGOIN) 5 July 2001 (2001-07-05) page 1, line 5 - line 18 page 2, line 9 - line 25; claim 1; example 7 -----	1-48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2006/003681

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0039029	A2	06-07-2000	AT 261912 T	15-04-2004
			AU 1869000 A	31-07-2000
			BR 9916852 A	11-12-2001
			CA 2393278 A1	06-07-2000
			DE 69915696 D1	22-04-2004
			DE 69915696 T2	05-08-2004
			EP 1147061 A2	24-10-2001
			JP 2002533294 T	08-10-2002
			NO 20013186 A	20-08-2001
			PT 1147061 T	31-05-2004
			US 6620856 B1	16-09-2003
US 4219590	A	26-08-1980	DE 2741427 A1	27-07-1978
			FR 2377969 A1	18-08-1978
			GB 1545009 A	25-04-1979
			JP 1003139 C	27-06-1980
			JP 53090199 A	08-08-1978
			JP 54038075 B	19-11-1979
EP 0850685	A2	01-07-1998	DE 69724568 D1	09-10-2003
			DE 69724568 T2	01-07-2004
			DK 850685 T3	05-01-2004
			US 6140376 A	31-10-2000
WO 0148093	A	05-07-2001	AU 783352 B2	20-10-2005
			AU 2688401 A	09-07-2001
			BR 0016749 A	03-09-2002
			CA 2394791 A1	05-07-2001
			EP 1248821 A1	16-10-2002
			FR 2802830 A1	29-06-2001
			MX PA02005299 A	16-12-2002
			NO 20023092 A	02-08-2002
			US 2003045647 A1	06-03-2003
			ZA 200204809 A	26-01-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2006/003681

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C09C1/02 C09C3/04 C09C3/08 C09C3/10 C09C3/06
D21H17/67 D21H19/38 B02C23/06

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 D21H B02C

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 00/39029 A2 (IMERYS MINERALS LTD [GB]; MORTIMER MARK DANIEL [GB]; PURDEY JOHN ANTHO) 6 juillet 2000 (2000-07-06) page 1, ligne 7 - page 2, ligne 6 page 3, ligne 5 - page 5, ligne 5 page 5, ligne 20 - page 6, ligne 11 page 7, ligne 5 - page 8, ligne 10; revendications 1,3,6	1-48
A	US 4 219 590 A (EDAGAWA SETSUJI [JP] ET AL) 26 août 1980 (1980-08-26) colonne 1, ligne 8 - ligne 28 colonne 2, ligne 7 - ligne 30; revendications 1,2	1-29

☒ 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

23 avril 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/2007

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

CORRIAS, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2006/003681

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 850 685 A2 (ECC INT LTD [GB] IMERYS MINERALS LTD [GB]) 1 juillet 1998 (1998-07-01) colonne 1, ligne 7 - ligne 53; revendications 1,4,5,8,9; exemples 1-3 -----	1-48
A	WO 01/48093 A (COATEX SA [FR]; SUAU JEAN MARC [FR]; JACQUEMET CHRISTIAN [FR]; MONGOIN) 5 juillet 2001 (2001-07-05) page 1, ligne 5 - ligne 18 page 2, ligne 9 - ligne 25; revendication 1; exemple 7 -----	1-48

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2006/003681

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0039029	A2	06-07-2000	AT 261912 T 15-04-2004
			AU 1869000 A 31-07-2000
			BR 9916852 A 11-12-2001
			CA 2393278 A1 06-07-2000
			DE 69915696 D1 22-04-2004
			DE 69915696 T2 05-08-2004
			EP 1147061 A2 24-10-2001
			JP 2002533294 T 08-10-2002
			NO 20013186 A 20-08-2001
			PT 1147061 T 31-05-2004
			US 6620856 B1 16-09-2003
US 4219590	A	26-08-1980	DE 2741427 A1 27-07-1978
			FR 2377969 A1 18-08-1978
			GB 1545009 A 25-04-1979
			JP 1003139 C 27-06-1980
			JP 53090199 A 08-08-1978
			JP 54038075 B 19-11-1979
EP 0850685	A2	01-07-1998	DE 69724568 D1 09-10-2003
			DE 69724568 T2 01-07-2004
			DK 850685 T3 05-01-2004
			US 6140376 A 31-10-2000
WO 0148093	A	05-07-2001	AU 783352 B2 20-10-2005
			AU 2688401 A 09-07-2001
			BR 0016749 A 03-09-2002
			CA 2394791 A1 05-07-2001
			EP 1248821 A1 16-10-2002
			FR 2802830 A1 29-06-2001
			MX PA02005299 A 16-12-2002
			NO 20023092 A 02-08-2002
			US 2003045647 A1 06-03-2003
			ZA 200204809 A 26-01-2004