PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 :		(11) Numéro de publication internationale:
B01J 2/00, C04B 20/10	A1	WO 91/04093
		(43) Date de publication internationale: 4 avril 1991 (04.04.91)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR90/00653

(22) Date de dépôt international: 12 septembre 1990 (12.09.90)

(30) Données relatives à la priorité:
89/12213 13 septembre 1989 (13.09.89) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: SOPAP [FR/FR]; Aubignat, S.-Ferréol-des-Côtes, F-63600 Ambert (FR).

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant *(US seulement)* : PAULIN, François [FR/FR]; Aubignat, St.-Ferréol-des-Côtes, F-63600 Ambert (FR).

(74) Mandataires: GAUCHERAND, Michel etc. ; IXAS Conseil, 15, rue Emile-Zola, F-69002 Lyon (FR).

(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen)*, DK (brevet européen), ES (brevet européen), FI, FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), US.

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: PROCESS FOR THE TREATMENT OF PULVERULENT MATERIALS, MINERAL OR ORGANIC, BY THERMOSETTING COMPOUNDS

(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT DE MATERIAUX, MINERAUX OU ORGANIQUES, PULVERULENTS PAR DES COMPOSES THERMODURCISSABLES

(57) Abstract

Process for the treatment of pulverulent materials using thermosetting compounds, characterised by the fact that the pulverulent materials are impregnated, by means of an organic solution, with at least one of the constituents of the desired thermosetting compounds. The process is further characterised by the elimination of the impregnation solution solvent from the impregnated materials, and by the fact that the pulverulent materials which have been impregnated with the first constituent are placed in the presence of the other constituent(s) of the desired thermosetting compound in order to bring about the formation of said compound and to obtain said treated materials.

(57) Abrégé

Procédé de traitement de matériaux pulvérulents au moyen de composés thermodurcissables, caractérisé en ce qu'on imprègne les matériaux pulvérulents au moyen d'une solution organique de l'un au moins des constituants du composé thermodurcissable souhaité, en ce qu'on élimine des matériaux imprégnés le solvant de la solution d'imprégnation et en ce qu'on met en présence les matériaux pulvérulents imprégnés du premier constituant avec le ou les autres constituants du composé thermodurcissable souhaité pour provoquer la formation dudit composé et obtenir lesdits matériaux traités.

* Voir au verso

DESIGNATIONS DE "DE"

Jusqu'à nouvel avis, toute désignation de "DE" dans toute demande internationale dont la date de dépôt international est antérieure au 3 octobre 1990 a effet dans le territoire de la République fédérale d'Allemagne à l'exception du territoire de l'ancienne République démocratique allemande.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	**ES**	Espagne	**MC**	Monaco
AU	Australie	**FI**	Finlande	**MG**	Madagascar
BB	Barbade	**FR**	France	**ML**	Mali
BE	Belgique	**GA**	Gabon	**MR**	Mauritanie
BF	Burkina Faso	**GB**	Royaume-Uni	**MW**	Malawi
BG	Bulgarie	**GR**	Grèce	**NL**	Pays-Bas
BJ	Bénin	**HU**	Hongrie	**NO**	Norvège
BR	Brésil	**IT**	Italie	**RO**	Roumanie
CA	Canada	**JP**	Japon	**SD**	Soudan
CF	République Centrafricaine	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SE**	Suède
CG	Congo			**SN**	Sénégal
CH	Suisse	**KR**	République de Corée	**SU**	Union soviétique
CM	Cameroun	**LI**	Liechtenstein	**TD**	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	**LK**	Sri Lanka	**TG**	Togo
DK	Danemark	**LU**	Luxembourg	**US**	Etats-Unis d'Amérique

Procédé de traitement de matériaux, minéraux ou organiques, pulvérulents par des composés thermodurcissables.

Domaine de l'invention

L'invention concerne un procédé de traitement de matériaux pulvérulents de dimension même de l'ordre du micromètre, au moyen de composés thermodurcissables.

L'invention concerne également les matériaux pulvérulents résultant du procédé pour lequel ils sont rendus réactifs à l'égard du milieu auquel ils sont destinés ou porteurs de pigment(s) coloré(s).

Arrière-plan de l'invention

Depuis longtemps, des matériaux minéraux pulvérulents sont mis en oeuvre pour réaliser des revêtements décoratifs de façade, tels que granulate de marbre, ou encore en tant que charges minérales de dimension pigmentaire dans les peintures, les enduits, les matières plastiques ou encore le papier.

Dans la majorité des cas, ces charges sont de couleur naturelle et, dès lors qu'elles sont mises en oeuvre dans des milieux à colorer, elles doivent être associées à des colorants d'origine minérale ou organique.

Mais cette manière d'introduire les charges pulvérulentes dans les milieux à colorer fait apparaître des inconvénients qui peuvent se révèler majeurs, voire insurmontables. Car se manifestent :

- la nécessité d'effectuer le broyage des pigments colorés avant de les introduire dans le milieu d'accueil conjointement avec les charges pulvérulentes,

- la difficulté de réaliser à l'échelle industrielle la reproductibilité d'un produit coloré,

- l'hétérogénéité accidentelle de la dispersion des pigments colorés dans le milieu à traiter,

- la monochromie du milieu d'accueil après l'introduction des pigments,

- ou encore une prise d'huile importante liée aux caractéristiques physiques des grains constituant la charge,

- enfin, le caractère inerte des charges à l'égard du milieu d'accueil.

Pour tenter de limiter au moins les inconvénients précités, il a été proposé de nombreux types de procédés permettant de colorer des agrégats minéraux tels que des sables avec des pigments métalliques ou organiques.

L'un des procédés, illustré par exemple par le brevet FR 2,272,962, consiste à traiter à chaud lesdits agrégats au moyen d'un composé thermodurcissable tel que les résines époxydes, polyuréthanes, acryliques ou phénoliques, en présence des pigments colorés.

Toutefois, un tel type de procédé présente l'inconvénient majeur de ne pouvoir traiter que des matériaux minéraux pulvérulents grossiers ayant une granulométrie allant de 0,1 à 5 millimètres, tels que par exemple les sables de carrière siliceux, les sables de dune, les graviers, les sables et gravillons concassés, les matériaux artificiels tels que le corindon, le carborundum, les matériaux vitrifiés, les laitiers de hauts-fourneaux, les billes et concassés de verre, les agrégats métalliques et similaires.

Ce procédé présente également le désavantage de ne pouvoir traiter que des matériaux pulvérulents de densité relativement élevée, par exemple supérieure à 2, et de devoir travailler à des températures préférentiellement hautes pour ce type de traitement, et d'au plus 130°C (consommation d'énergie importante).

Or, s'il est d'une grande facilité de traiter des matériaux pulvérulents, en particulier d'origine minérale, dont la granulométrie est grossière (par exemple telle que celle évoquée dans le brevet FR 2,272,962), dès lors que la

granulométrie des matériaux à traiter s'affine et est de l'ordre de quelques microns, un procédé tel que celui décrit ne peut être pratiqué car il conduit à la formation d'agglomérats générant des matériaux pulvérulents dont la granulométrie d'origine n'est pas respectée. De ce fait, la courbe granulométrique des matériaux fins traités selon ce type de procédé est transformée en se déplaçant vers des dimensions grossières.

Sommaire de l'invention

L'invention vise à créer un procédé de traitement de matériaux pulvérulents qui élimine les inconvénients précités.

L'invention vise également l'obtention de matériaux pulvérulents rendus réactifs à l'égard du milieu auquel ils sont destinés, ou porteurs (c'est-à-dire supports) de pigments colorés, alors même qu'ils peuvent avoir une granulométrie extrêmement faible, même de l'ordre du micromètre.

Enfin, l'invention vise le traitement de matériaux, même de faible densité, se présentant sous des formes aussi diverses que pulvérulentes ou sous l'aspect de fibres, de paillettes.

Le procédé selon l'invention pour le traitement de matériaux pulvérulents au moyen de composés thermoducissables se caractérise en ce que, sous agitation, on imprègne les matériaux pulvérulents à traiter au moyen d'une solution organique de l'un au moins des constituants du composé thermodurcissable souhaité, puis on élimine des matériaux imprégnés le solvant de la solution d'imprégnation , et en ce qu'on met en présence les matériaux pulvérulents imprégnés du premier constituant avec le ou les autres constituants du composé thermodurcissable souhaité pour provoquer la formation dudit composé et obtenir lesdits matéraux traités.

Description détaillée de l'invention

Selon le procédé de l'invention, le constituant du composé thermodurcissable mis en oeuvre dans l'imprégnation des matériaux à traiter est choisi dans le groupe constitué par les polyisocyanates, les polyols et les résines époxy.

Quand le constituant du composé thermodurcissable utilisé pour l'imprégnation des matériaux à traiter est un polyisocyanate, il est choisi parmi les polyisocyanates bien connus du type aromatique ou aliphatiques tels que par exemple, le toluènediisocyanate (T.D.I.), le diphénylméthane diisocyanate 4-4' et ses homologues (M.D.I., le naphtalène diisocyanate 1-5 (N.D.I.) , ou de type linéaire tels que par

exemple l'hexaméthylène diisocyanate (H.D.I.), l'isophore diisocyanate (I.P.D.I.) et son isomère linéaire, le 1,4 transcyclohéxène diisocyanate (C.D.I.), ou se présentant sous l'aspect de prépolymères obtenus par la combinaison des isocyanates entre eux ou avec des composés réactifs trivalents, conduisant à l'obtention par exemple de triisocyanates.

Dans ce premier cas, l'autre constituant du composé thermodurcissable de revêtement est choisi dans le groupe constitué par l'eau, les polyols, les résines époxy, les amines, les amides.

Quand le constituant du composé thermodurcissable utilisé pour l'imprégnation des matériaux à traiter est un polyol, il est choisi parmi ceux bien connus qui appartiennent aux familles des polyéthers et des polyesters qui sont des produits de polycondensation ou de polyaddition.

Parmi les polyéthers polyols courants peuvent être cités par exemple, les produits d'addition d'oxyde de méthylène ou d'oxyde de propylène sur un polyol simple tel que par exemple, le glycol, le glycérol, le triméthylolpropane, le sorbitol, en présence ou non d'oxyde d'éthylène. Mais peuvent être également cités des polyéthers polyols spéciaux tels que par exemple des polyéthers à base aminée, obtenus par addition d'oxyde de propylène ou éventuellement d'oxyde d'éthylène sur des amines, des polyéthers halogénés, des

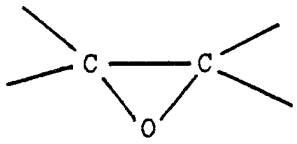
polyéthers greffés résultant de la copolymérisation de styrène et d'acrylonitrile en suspension dans un polyéther, ou encore le polytétraméthylèneglycol.

Parmi les polyesters polyols peuvent être mentionnés par exemple ceux résultant de la polycondensation de polyalcools sur des polyacides ou leurs anhydrides tels que les diacides, tels que par exemple adipique, phtalique ou autres, réagissant avec des diols (par exemple éthylène glycol, propylène glycol, butylène glycol ou autres); des triols (par exemple glycérol, triméthylolpropane ou autres), et des tétrols (par exemple le pentaérythritol ou autres, seuls ou en mélange).

Mais parmi les polyols peuvent être également évoqués des composés divers hydroxylés tels que par exemple les polybutadiènes hydroxylés, les prépolymères à terminaisons hydroxyles (résultant de la réaction d'un excès de polyol sur un diisocyanate), ou encore les polyols simples tels que par exemple glycérol, aminoalcools mis en oeuvre en petite quantité avec les polyéthers polyols ou les polyesters polyols pour augmenter la réticulation.

Dans le cas où le constituant d'imprégnation est choisi parmi les polyols, l'autre constituant du composé thermodurcissable de revêtement est choisi dans le groupe constitué par les polyisocyanates précédemment évoqués.

Quand le constituant du composé thermodurcissable utilisé pour l'imprégnation des matériaux à traiter est un polymère époxy, il est choisi parmi ceux contenant au moins une fonction époxy par molécule répondant à la formule :



On peut, par exemple, utiliser le produit de la réaction d'une épihalohydrine, comme par exemple l'épichlorhydrine et d'un polyol, tel que le glycérol, un polyphénol, ou encore un bis-hydroxyphényl alcane.

Ces polymères époxy sont choisis parmi les polymères connus, de poids moléculaires moyens compris entre 350 et 3800, offrant un équivalent époxy de 140 à 4000 et un équivalent d'estérification de 80 à 240.

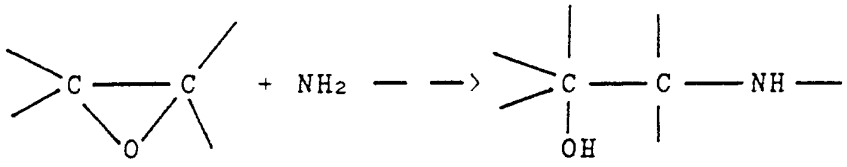
Préférentiellement, lesdits polymères époxy sont choisis parmi ceux dont le poids moléculaire moyen est compris entre 470 et 2900, ayant un équivalent époxy de 225 à 2050 et un équivalent d'estérification de 100 à 190.

Entrent également dans la définition les polymères époxy dont les groupements hydroxyles latéraux sont estérifiés par des acides carboxyliques, tels que, par exemple, les acides gras comme l'acide laurique, les acides monocarboxyliques des huiles de ricin, de coprah et autres.

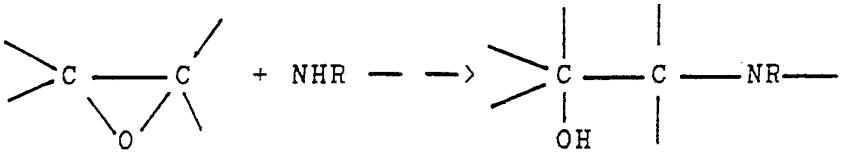
De tels polymères époxy sont connus sous des appellations commerciales telles que, par exemple, les Araldites (CIBA-GEIGY), Epophens (BORDEN CHEMICAL), Epikotes (SHELL CHEMICALS LTD), Rutapox (BAKELITE LTD), Grilonits (EMSER WERKE), D.E.R. (DOW CHEMICAL), Mod-epox (MONSANTO), Eurepox (SCHERING) ou équivalents.

Dans le cas où le constituant d'imprégnation est choisi parmi les polymères époxy, l'autre constituant du composé thermodurcissable de revêtement est choisi dans le groupe constitué par au moins une substance organique durcisseuse munie au moins de l'une des fonctions $-NH_2$ ou $-CONH_2$, -NHR ou -CONHR et/ou -COOH, qui réagit à travers ces fonctions avec le polymère époxy afin de durcir la composition.

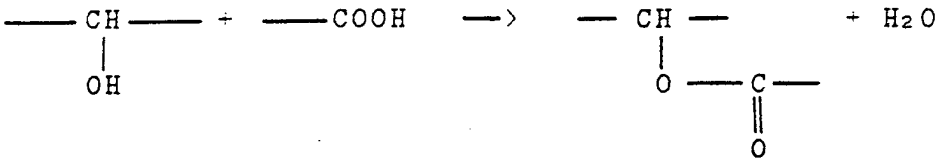
Par exemple, les groupements $-NH_2$ ou -NHR du durcisseur réagissent par addition avec les groupements époxy terminaux selon les réactions :



ou



Les groupements -COOH du durcisseur peuvent également intervenir selon une réaction d'estérification avec les groupements hydroxyles latéraux du polymère époxy, selon la réaction :



Le durcisseur est, de préférence, choisi parmi les polyamides résultant de la réaction d'un diacide sur une diamine comme cela est bien connu de l'homme de l'art.

de tels polyamides sont connus sous les appellations telles que , par exemple Versamid , Euredur (SCHERING), Synolide (CRAY-VALLEY) ou équivalents.

Le polymère époxy et le durcisseur amidé et/ou aminé sont introduits dans les compositions anticorrosives de révêtements selon les rapports pondéraux égals ou légéremnt différents de la stoechiométrie.

Un catalyseur de réaction entre le polymère époxy et le durcisseur peut être également introduit pour améliorer la réaction entre ces deux composants. On peut utiliser par exemple , des composés organométalliques ou encore des amines et/ou polyamines , à raison de 0,1 à 5% en poids par rapport au polymère époxy.

Le constituant d'imprégnation, particulièrement lorsqu'il est un polyisicyanate, peut être souhaitablement associé à un polymère et/ou copolymère vinylique à condition que ledit polymère et /ou copolymère soit soluble dans le solvant dudit constituant, en mettant à profit leurs intéressantes propriétés de résistance à l'eau , aux intempéries , leur dureté, leur souplesse et leur adhérence aux substrats ,en particulier quand polymère et/ou copolymère vinylique sont modifiés par l'acide maléique.

Parmi les homopolymères et/ou copolymères concernés, on peut citer, à titre d'exemple, le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylesurchloré, l'acétate de polyvynile, les copolymères vinyliques , hydroxyles et/ou transformés par l'acide maléique. Ces polymères et/ou copolymères sont choisis parmi ceux connus, disposant d'un poids moléculaire moyen compris entre 5000 et 25000,

De tels polymères et/ou copolymères vinyliques sont connus sous les appellations commerciales telles que , par exemple UCAR (VAGD,VYES) commercialisé par UNION GARBIDE, Laroflex MP35 de BASF , VINNOL,de WACKER CHEMIE ,ou équivalents.

Le constituant d'imprégnation et le polymère et/ou copolymère vinylique sont préférentiellement mis en oeuvre selon les rapports pondéraux égals ou légéremnt différents de la stoechiométrie.

Le solvant organique mis en oeuvre dans le cadre de l'invention est choisi parmi ceux qui, bien connus de l'homme de l'art, sont compatibles avec les constituants des composés thermodurcissables souhaités, Le solvant est généralement choisi d'une manière séléctive selon le ou les constituants dudit composé thermodurcissable souhaité parmi ceux ne comportant pas de radicaux réactifs à l'égard desdits constituants tels que, les cétones, les alkyles , les aryles , les alkyles-aryles, halogénés ou non, mis en oeuvre seuls ou en mélange,

Aussi, sont préférentiellement mis en oeuvre selon l'invention, les cétones tels que la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone, la méthylisobutylcétone, la méthylamylcétone, la cyclohexanone, les aryles tels que le toluène, le xylène, les alkyles halogénés tels que le perchloréthylène, le trichloréthylène, le dichlorométhane.

La solution organique d'imprégnation des matériaux pulvérulents peut contenir préférentiellement de 1 à 40 % en poids du constituant d'imprégnation par rapport à la masse totale.

Mais la solution organique d'imprégnation peut également contenir en tout ou partie le ou les colorants à mettre en oeuvre ainsi que divers adjuvants de type connu utilisés dans la production des composés thermodurcissables.

Ces divers adjuvants sont par exemple les stabilisants thermiques ou photochimiques, les lubrifiants, des plastifiants, les antistatiques, les ignifugeants, les catalyseurs de réaction, les tensioactifs, ou autres encore.

En pratique, le procédé selon l'invention comporte les étapes suivantes :

a. on prépare la solution d'imprégnation des matériaux pulvérulents à traiter par dissolution de l'un des constituants du composé thermodurcissable souhaité dans le solvant organique retenu pour sa compatibilité avec ledit constituant,

b. on traite les matériaux pulvérulents au moyen de la solution préparée dans l'étape (a) par simple humectage ou par immersion,

c. on élimine, au moins pour l'essentiel, le solvant organique dès la fin de l'étape d'imprégnation (b), puis,

d. on traite les matériaux pulvérulents imprégnés provenant de l'étape (c) au moyen du ou des autres constituants du composé thermodurcissable souhaité pour provoquer la formation dudit composé.

Le traitement des matériaux pulvérulents imprégnés du premier constituant provenant de l'étape (c) peut souhaitablement s'effectuer par la mise en présence du ou des autres contituants du composé thermodurcissable souhaité avec lesdits matériaux imprégnés :

- soit par un contact direct avec lesdits matériaux parce que le ou les autres constituants se présentent sous une forme gazeuse ou liquide, facilement manipulable, ne nécessitant pas l'intervention d'un agent porteur, comme un

solvant par exemple,

- soit par un humectage desdits matériaux au moyen d'une solution du ou des autres constituants parce que se présentant sous une forme liquide trop visqueuse, pâteuse ou même solide, dans un solvant organique compatible, c'est-à-dire ne comportant pas de radicaux réactifs à l'égard desdits constituants du composé thermodurcissable souhaité. Dans ce deuxième cas, le solvant d'humectage de l'étape (d) est souhaitablement éliminé en continu, au fur et à mesure de l'introduction de la solution, pour permettre la réalisation homogène et continue de la réaction de formation du composé thermodurcissable souhaité.

Dans l'un et l'autre cas, lesdits constituants sont mis en oeuvre par des moyens connus et appropriés tels que par exemple, injection, vaporisation, pulvérisation ou autres, afin de créer le contact le plus intime entre les constituants du composé thermodurcissable souhaité et favoriser la formation bien homogène dudit composé.

L'élimination du ou des solvants intervenant dans l'imprégnation des matériaux pulvérulents, puis dans l'humectage des matériaux imprégnés, se fait par l'usage de procédés et moyens connus de l'homme de l'art. Elle peut s'effectuer par exemple par élévation de la température du milieu, ou encore par la création d'un vide partiel ou tous autres.

La formation du composé thermodurcissable souhaité par réaction des constituants dudit composé peut s'effectuer alors même que les matériaux pulvérulents en cours de traitement sont aussi bien au repos que maintenus sous agitation.

Tout au long de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le traitement s'effectue généralement à la température ambiante, hormis pour les étapes d'élimination des solvants mis en oeuvre, ces étapes pouvant se faire par augmentation de la température du milieu.

Les matériaux pulvérulents selon le procédé de l'invention peuvent avoir aussi bien une origine minérale qu'organique et peuvent disposer de formes aussi diverses que fibres, paillettes, pseudosphères ou cubes ou autres.

Lorsque ces matériaux sont d'origine minérale, ils peuvent être choisis parmi des produits aussi divers que, par exemple, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, le carbonate de zinc, la dolomie, la chaux, la magnésie; l'hydroxyde d'aluminium; la silice; les argiles et autres silico-alumineux tels que le kaolin, le talc, le mica; les oxydes métalliques tels que par exemple l'oxyde de zinc, les oxydes de fer, l'oxyde de titane, la wollastonite, les fibres et billes de verre.

Lorsque ces matériaux sont d'origine organique, ils peuvent être choisis parmi des produits aussi divers que par exemple, de l'amidon, des fibres et farine de cellulose, les fibres de carbone, le noir de carbone ou autres.

Tous les matériaux pulvérulents évoqués peuvent être traités seuls ou en mélange.

Grâce au procédé selon l'invention, il a été possible de produire des matériaux pulvérulents, dont la dimension moyenne s'étage d'environ 0,1 micron à environ 25 millimètres :

- de couleur naturelle mais rendues réactifs à l'égard de leur environnement, de prise d'huile abaissée et d'indice de réfraction augmenté par comparaison avec les caractéristiques originelles desdites charges pulvérulentes,

- ou colorés dans une gamme de nuances très diverses (coloris pastels ou vifs, de couleur rouge, verte, bleue, jaune, ocre et même noire), et de nuances très homogènes de grains à grains.

Dès lors, et par comparaison avec les matériaux pulvérulents traités selon les procédés de l'art antérieur, les matériaux pulvérulents résultant du procédé selon l'invention présentent les avantages d'être facilement dispersables, de

ne plus devoir être accompagnés de pigments colorés, d'avoir une faible prise d'huile, de rendre le milieu d'accueil très homogène, de permettre la réalisation de produits polychromes par le mélange de charges colorées de nuances différentes, enfin, d'être réactifs à l'égard du milieu d'accueil, tel que les matières polymères, les peintures, les suspensions de couchage de papier.

L'invention sera mieux comprise grâce à la description illustrative des exemples de traitement de matériaux selon le procédé de l'invention.

Exemples 1 à 4

Ces exemples illustrent le traitement de coloration selon l'invention de matériaux pulvérulents, de diamètre moyen variable selon chaque matériau mis en oeuvre..

Pour ce faire, et pour chaque matériau pulvérulent, selon une première étape, on a préparé la solution d'imprégnation desdits matériaux par dissolution de l'un des constituants du composé thermodurcissable souhaité dans le solvant organique retenu en raison de sa compatibilité avec ledit composé, à raison d'environ 1% à 40% en poids dudit composé par rapport au solvant. On a également introduit dans cette solution d'imprégnation au moins un catalyseur de réaction ainsi que colorants, stabilisant photochimique, ou autres.

Dans une deuxième étape, on a introduit les matériaux pulvérulents à traiter dans un malaxeur ainsi que la solution d'imprégnation en une quantité telle que l'on produise :

- soit une imprégnation des matériaux minéraux pulvérulents,

- soit une immersion desdits matériaux.

Dans le cas où l'on pratique une simple imprégnation des matériaux pulvérulents, le malaxage était maintenu jusqu'à l'obtention de matériaux pulvérulents bien imprégnés.

Selon une troisième étape qui est enclenchée dès la fin de l'imprégnation ou de l'immersion, on a éliminé le solvant organique de la solution d'imprégnation par un moyen bien connu tel que par exemple chauffage, mise sous pression réduite ou autres.

Dès lors que les matériaux pulvérulents traités sont suffisamment débarrassés du solvant d'imprégnation, on a traité selon une dernière étape les matériaux pulvérulents imprégnés et séchés au moyen de l'autre constituant du composé thermodurcissable pour provoquer la formation dudit composé thermodurcissable souhaité, ce traitement s'effectuant, soit par une simple mise en contact des matériaux pulvérulents imprégnés et séchés avec ledit constituant quand celui-là se présente sous une forme

gazeuse ou liquide peu visqueuse, soit par humectage desdits matériaux pulvérulents au moyen d'une solution organique dudit constituant (introduite par exemple par fine pulvérisation dans le malaxeur), tout en éliminant au fur et à mesure ledit solvant par évaporation.

On a laissé la réaction s'effectuer pendant le temps nécessaire, qui peut être de quelques minutes à quelques heures selon les constituants utilisés pour former le composé thermodurcissable souhaité, tout en maintenant le milieu réactionnel sous une lente agitation.

Toutes les formulations (c'est-à-dire solvants, composés, catalyseurs, colorants) ainsi que les conditions de réalisation des exemples 1 à 4 ont été réunies dans les tableaux 1 et 2 ci-après.

TABLEAU 1

EXEMPLE	1	2
Matériaux pulvérulents Type Diamètre moyen en μ m Quantité mise en oeuvre en kg	$CaCO_3$ 1 25	$CaCO_3$ 30 25
Solution d'imprégnation SOLVANT Type Quantité mise en oeuvre en kg CONSTITUANT D'IMPREGNATION Type Quantité mise en oeuvre en kg CATALYSEUR Type Quantité mise en oeuvre en kg COLORANTS Type Quantité mise en oeuvre en kg	immersion trichloréthylène 9 polyisocyanate : DESMODUR N 3300 0,625 dilauratedibutyle étain 0,0035 bleu de phtalocyanine 0,080	humectage dichlorométhane 0,6 polyol: monoéthylèneglycol 0,040 --- bleu de phtalocyanine 0,080
Constituant de réaction Type Quantité mise en oeuvre en kg	eau d'absorption du $CaC0_3$	polyisocyanate : DESMODUR N 3300 0,220
Temps de malaxage en minutes Temps et température d'évaporation du solvant et de réaction des constituants en minutes	18 30 minutes à 40°C ou 240 minutes à 20°C	

DESMODUR N 3300 commercialisé par la Société BAYER.

TABLEAU 2

EXEMPLE	3	4
Matériaux pulvérulents Type Diamètre moyen en μ m Quantité mise en oeuvre en kg	 $CaCO_3$ 60 25	 Silice 300 25
Solution d'imprégnation SOLVANT Type Quantité mise en oeuvre en kg CONSTITUANT D'IMPREGNATION Type Quantité mise en oeuvre en kg CATALYSEUR Type Quantité mise en oeuvre en kg COLORANTS Type Quantité mise en oeuvre en kg	humectage dichlorométhane 0,6 polyisocyanate : DESMODUR N 3300 0,220 dilaurate dibutyle étain 0,002 rouge monoazoïque (sel de strontium) 0,040	humectage trichloréthylène 1,05 époxy : RUTAPOX 0190/X75 0,250 --- rouge azoïque de condensation 0,030
Constituant de réaction Type Quantité mise en oeuvre en kg	 eau	 amine : RUTAPOX VE 2869 N 0,08
Temps de malaxage en minutes Temps et température d'évaporation du solvant et de réaction des constituants en minutes	15 30 minutes à 60°C ou 120 minutes à 20°C	10 15 minutes à 25°C ou 30 minutes à 15°C

RUTAPOX VE 2869N commercialisé par la Société BAKELITE
RUTAPOX 0190/X75 commercialisé par la Société BAKELITE
DESMODUR N 3300 commercialisé par la Société BAYER.

Les matériaux pulvérulents ainsi traités étaient colorés d'une manière très homogène, quel que soit l'exemple réalisé, sans qu'il y ait apparition d'une agglomération, la granulométrie d'origine étant pratiquement conservée au terme du traitement.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de matériaux pulvérulents au moyen de composés thermodurcissables, caractérisé en ce qu'on imprègne les matériaux pulvérulents au moyen d'une solution organique de l'un au moins des constituants du composé thermodurcissable souhaité, en ce qu'on élimine des matériaux imprégnés le solvant de la solution d'imprégnation et en ce qu'on met en présence des matériaux pulvérulents imprégnés du premier constituant avec le ou les autres constituants du composé thermodurcissable souhaité pour provoquer la formation dudit composé et obtenir lesdits matériaux traités.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant de la solution organique d'imprégnation est choisi parmi les polyisocyanates, les polyols ou les polymères époxy.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, quand le constituant de la solution organique d'imprégnation est un polyisocyanate, celui-ci est du type aromatique, aliphatique, linéaire, ou est un prépolymère obtenu par la combinaison des isocyanates entre eux ou avec des composés réactifs.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le polyisocyanate est préférentiellement choisi parmi le groupe constitué par le toluènediisocyanate (T.D.I), le diphénylméthane diisocyanate 4-4' et ses homologues (M.D.I), le naphtalène diisocyanate 1-5 (N.D.I), l'hexaméthylène diisocyanate (H.D.I), l'isophorone diisocyanate (I.P.D.I) et son isomère linéaire, le 1,4 transcyclohéxène diisocyanate (C.D.I).

5. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, quand le constituant de la solution organique d'imprégnation est un polyol, celui-ci est choisi dans le groupe constitué par les polyéthers et les polyesters.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que, quand le polyol est un polyéther, il est choisi dans le groupe constitué par les produits d'addition d'oxyde de méthylène ou d'oxyde de propylène sur un polyol simple, des produits d'addition des oxydes d'éthylène ou de propylène sur les amines, les polyéthers halogénés, les polyéthers greffés résultant de la copolymérisation de styrène et d'acrylonitrile en suspension dans un polyéther.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu quand le polyol est un polyester, il est choisi dans groupe constitué par ceux résultant de la polycondensa de polyalcools sur des polyacides ou leurs anhydride

préférentiellement les diacides, adipique ou phtalique, réagissant avec des polyalcools, préférentiellement avec l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butylène glycol, le glycérol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, seuls ou en mélange.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polyol est choisi dans le groupe des composés hydroxyles, des prépolymères à terminaisons hydroxyles, ou des polyols simples mis en oeuvre avec des polyéthers ou polyesters pour augmenter la réticulation.

9. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, quand le constituant de la solution organique d'imprégnation est un polymère époxy ayant au moins une fonction époxy par molécule, ledit polymère a un poids moléculaire moyen compris entre 350 et 3800, offrant un équivalent époxy de 140 à 4000 et un équivalent d'estérification de 80 à 240.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère époxy dispose préférentiellement d'un poids moléculaire moyen compris entre 470 et 2900 offrant un équivalent époxy de 225 à 2050 et un équivalent d'estérification de 100 à 190.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on associe au constituant de la solution organique d'imprégnation un polymère et/ou copolymère vinylique modifié ou non par l'acide maléique.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le polymère et/ou le copolymère vinylique est choisi parmi ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre environ 5000 et 25000.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le solvant organique de la solution d'imprégnation est choisi dans le groupe constitué par les cétones, les alkyles, les aryles, les alkylaryles halogénés ou non.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le solvant est préférentiellement choisi dans le groupe constitué par la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone, la méthylisobutylcétone, la méthylamylcétone, la cyclohéxanone, le toluène, le xylène, le perchloréthylène, le trichloréthylène et dichlorométhane.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la solution organique d'imprégnation contient préférentiellement de 1% à 40% en poids du constituant d'imprégnation par rapport à la masse totale.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la solution d'imprégnation des matériaux pulvérulents contient éventuellement en tout ou partie, des colorants, des catalyseurs de réaction, des stabilisants thermiques ou photochimiques, des lubrifiants, des plastifiants, des antistatiques, des ignifugeants, des tensioactifs.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le deuxième constituant du composé thermodurcissable souhaité est choisi dans le groupe constitué par :

- l'eau, les polyols, les polymères époxy, les amines, les amides quand le premier constituant est un polyisocyanate,

- les polyisocyanates quand le premier constituant est un polyol,

- les substances organiques (durcisseur) munies d'au moins l'une des fonctions $-NH_2$, $-CO-NH_2$, -NHR, -CO-NHR, -COOH, quand le premier constituant est un polymère époxy.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que les matériaux pulvérulents imprégnés du premier constituant sont mis en présence du deuxième constituant, par contact direct quand ledit

constituant est gazeux ou liquide, par humectage au moyen d'une solution dudit constituant dans un solvant organique compatible quand ledit constituant est insuffisamment liquide, avec élimination dudit solvant en continu.

19. Application du procédé selon les revendications 1 à 18 au traitement des matières pulvérulentes minérales et organiques ayant une dimension moyenne comprise entre environ 0,1 micron et 25 millimètres.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR90/00653

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

IPC[5]: B01J 2/00, C04B 20/10

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
IPC[5]	B01J, C04B

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
A	DE, A, 3544451 (H. KÖGLER) 15 January 1987	
A	DE, A, 2404880 (LION YOSHI K.K.) 14 August 1974	
A	US, A, 4694905 (D.R. ARMBRUSTER) 22 September 1987	
A	FR, A, 2223329 (FARBWERKE HOECHST AG) 25 October 1974	

* Special categories of cited documents: [10]

"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

"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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
8 November 1990 (08.11.90)	23 November 1990 (23.11.90)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9000653 SA 40353

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 17/11/90
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3544451	15-01-87	EP-A- 0230601	05-08-87
		JP-A- 62144784	27-06-87
		US-A- 4772490	20-09-88
DE-A- 2404880	15-08-74	JP-A,B,C49103977	02-10-74
		JP-A,B,C49103978	02-10-74
		GB-A- 1430922	07-04-76
		US-A- 3958044	18-05-76
US-A- 4694905	22-09-87	None	
FR-A- 2223329	25-10-74	DE-A,C 2315400	17-10-74
		AT-B- 350462	11-06-79
		BE-A- 812957	30-09-74
		CA-A- 1016305	30-08-77
		CH-A- 598154	28-04-78
		GB-A- 1466321	09-03-77
		JP-A- 49128883	10-12-74
		NL-A- 7403926	01-10-74

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 90/00653

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) [7]

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

CIB[5]: B 01 J 2/00, C 04 B 20/10

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée [8]

Système de classification	Symboles de classification
CIB[5]	B 01 J, C 04 B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté [9]

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS [10]

Catégorie *	Identification des documents cités, [11] avec indication, si nécessaire, des passages pertinents [12]	N° des revendications visées [13]
A	DE, A, 3544451 (H. KÖGLER) 15 janvier 1987 --	
A	DE, A, 2404880 (LION YOSHI K.K.) 14 août 1974 --	
A	US, A, 4694905 (D.R. ARMBRUSTER) 22 septembre 1987 --	
A	FR, A, 2223329 (FARBWERKE HOECHST AG) 25 octobre 1974	

---

* Catégories spéciales de documents cités: [11]

« 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 postérieurement à la date de dépôt international ou à 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

« 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

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 novembre 1990	23. 11. 90
Administration chargée de la recherche internationale	**Signature du fonctionnaire autorisé**
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	H. Ballesteros

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9000653
SA 40353

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17/11/90
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A- 3544451	15-01-87	EP-A- 0230601	05-08-87
		JP-A- 62144784	27-06-87
		US-A- 4772490	20-09-88
DE-A- 2404880	15-08-74	JP-A,B,C49103977	02-10-74
		JP-A,B,C49103978	02-10-74
		GB-A- 1430922	07-04-76
		US-A- 3958044	18-05-76
US-A- 4694905	22-09-87	Aucun	
FR-A- 2223329	25-10-74	DE-A,C 2315400	17-10-74
		AT-B- 350462	11-06-79
		BE-A- 812957	30-09-74
		CA-A- 1016305	30-08-77
		CH-A- 598154	28-04-78
		GB-A- 1466321	09-03-77
		JP-A- 49128883	10-12-74
		NL-A- 7403926	01-10-74

EPO FORM P0472