

(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
21 juin 2007 (21.06.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/069037 A1

(51) Classification internationale des brevets :
D21H 19/58 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2006/003575

(22) Date de dépôt international :
6 décembre 2006 (06.12.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05/12797 16 décembre 2005 (16.12.2005) 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) : DUPONT,
François [FR/FR]; 85, rue Deleuvre, F-69004 Lyon (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
- avec revendications modifiées

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

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING COATING SLIPS FEATURING ENHANCED WATER RETENTION AND
ENHANCED BROOKFIELD™ VISCOSITY, USING A COMB POLYMER HAVING AT LEAST ONE GRAFTED
POLYALKYLENE OXIDE FUNCTION

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE SAUCES DE COUCHAGE A LA RETENTION D'EAU ET A LA VISCOSITE
BROOKFIELD™ AMELIOREES METTANT EN OEUVRE UN POLYMERE PEIGNE AVEC AU MOINS UNE FONCTION
GREFFEE OXYDE DE POLYALKYLENE

(57) Abstract: The invention concerns a process for preparing coating slips containing at least one mineral substance, at least one
binder, and water, characterized in that this composition is admixed with at least one comb polymer obtained by grafting at least
one polyalkylene oxide function onto the polymer chain, said chain resulting from the polymerization of at least one ethylenically
unsaturated monomer. The resulting coating slips feature an increase in water retention and a reduction in Brookfield viscosity as
compared with the same slips containing a prior-art water-retaining thickener.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication de sauces de couchage contenant au moins une matière minérale, au
moins un liant et de l'eau, et caractérisé en ce qu'est introduit dans la composition précitée au moins un polymère peigne obtenu par
greffage d'au moins une fonction oxyde de polyalkylène sur la chaîne polymérique, ladite chaîne résultant de la polymérisation d'au
moins un monomère insaturé éthylénique. Les sauces de couchage ainsi obtenues présentent une augmentation de la rétention d'eau
et une diminution de la viscosité Brookfield par rapport aux mêmes sauces contenant un agent épaississant rétenteur d'eau de l'art
antérieur.

WO 2007/069037 A1

PROCEDE DE FABRICATION DE SAUCES DE COUCHAGE A LA RETENTION
D'EAU ET A LA VISCOSITE BROOKFIELD™ AMELIOREES METTANT EN
ŒUVRE UN POLYMERE PEIGNE AVEC AU MOINS UNE FONCTION GREFFEE
OXYDE DE POLYALKYLENE

5

La présente invention concerne le secteur technique des sauces de couchage entrant dans la fabrication des papiers et des cartons couchés à partir desdites sauces, et plus particulièrement le domaine des agents de rétention d'eau et des agents modificateurs de rhéologie entrant dans la composition desdites sauces.

10

Dans le cadre de la fabrication de la feuille de papier par couchage, on dépose sur la surface du papier support une composition aqueuse dénommée "sauce de couchage" qui contient notamment de l'eau, une ou plusieurs charges minérales, un ou plusieurs liants ainsi que divers additifs.

15

Après dépôt sur le support, la sauce de couchage possède une tendance naturelle à transférer dans le support, tout ou partie de l'eau et des substances hydrosolubles qu'elle contient. L'homme du métier, formulateur de telles sauces de couchage, a alors pour objectif de réduire au maximum cette migration de l'eau et des substances hydrosolubles, en vue d'éviter une évolution de la rhéologie de la sauce de couchage non utilisée et recyclée dans le procédé de couchage. On parle alors de phénomène de "rétention d'eau" qu'on cherche à améliorer, c'est-à-dire ici à augmenter. On utilise à ce titre des agents rétenteurs d'eau.

20

25

Il est bien connu d'utiliser comme agents rétenteurs d'eau des sauces de couchage, de l'amidon, de l'alcool polyvinylique (PVOH), des polymères à base de carboxyméthylcellulose (CMC), ainsi que des latex ou des émulsions de polymères hautement carboxylés, ou encore des polycarboxylates tels que des polyacrylates, ou enfin la classe particulière des polymères gonflables aux alcalis.

30

De tels produits, et leur utilisation comme agents permettant d'améliorer la rétention d'eau de sauces de couchage papetières, sont notamment décrits dans le document EP 0 509 878, comme objet de l'invention en ce qui concerne un mélange de

polymères alcali gonflant et de polymères non alcali gonflant, et en tant qu'état de la technique pour les autres polymères mentionnés ci-dessus. La Demanderesse indique que ces agents, outre le fait d'avoir une action sur la rétention d'eau des sauces de couchage, se comportent également comme des agents épaississants ; à ce titre, l'homme du métier les désigne sous l'expression "agents épaississants rétenteurs d'eau".

Il existe cependant une deuxième exigence très importante pour le formulateur de sauces de couchage papetières et qui réside en l'obtention d'une viscosité Brookfield™ peu élevée pour ladite sauce et ce, afin d'obtenir un produit aisément manipulable par l'utilisateur final. Malheureusement pour l'homme du métier, aucun des composés précités ne permet d'améliorer constamment la rétention d'eau, tout en conservant une viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage suffisamment basse. Ainsi, il est notamment bien connu que les produits de l'art antérieur précités, outre les propriétés intéressantes qu'ils confèrent aux sauces de couchage en terme de rétention d'eau, présentent une application limitée à cause des hautes viscosités Brookfield™ qu'ils développent dans ces mêmes sauces.

L'homme du métier est donc confronté au problème de l'optimisation de la rétention d'eau et de la viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage, qui peut être résumé à travers la double problématique suivante d'obtention d'un couple rétention d'eau / viscosité Brookfield™ amélioré, c'est-à-dire à l'obtention :

- pour une viscosité Brookfield™ donnée, d'une rétention d'eau meilleure (plus élevée) qu'avec l'utilisation d'un agent épaississant rétenteur d'eau de l'art antérieur dans la sauce de couchage ;
- ou pour une rétention d'eau donnée, d'une viscosité Brookfield™ meilleure (plus faible) qu'avec un agent épaississant rétenteur d'eau de l'art antérieur dans la sauce de couchage.

A ce jour, l'homme du métier ne connaît, en vue de résoudre ce problème, que le document EP 1 203 121 qui décrit l'utilisation pour la fabrication de sauces de couchage papetières, de copolymères hydrosolubles en milieu neutre ou alcalin et

constitués d'un monomère acrylique et d'un monomère vinylique ayant une température de transition vitreuse supérieure à 90 °C, tels que notamment le styrène et des dérivés styréniques.

5 Ces copolymères permettent d'améliorer la rétention d'eau de la sauce de couchage et de réguler la viscosité Brookfield™, soit à une valeur élevée, soit à une valeur faible. Cette solution est toutefois limitante pour l'homme du métier, puisque ces polymères qui se présentent sous la forme d'émulsions acides font partie des polymères aux alcalis précités qui doivent être neutralisés pour remplir leur fonction d'épaississant et
10 de rétenteur d'eau. Or, cette neutralisation constitue une étape supplémentaire dans la mise en œuvre de la sauce de couchage : c'est donc une perte de temps mais aussi d'argent de par la mise en œuvre d'agents de neutralisation.

Aussi, pour résoudre le problème de l'optimisation de la rétention d'eau et de la
15 viscosité Brookfield™ de la sauce de couchage, résumé à travers la double problématique suivante d'obtention d'un couple rétention d'eau / viscosité Brookfield™ amélioré, c'est-à-dire à l'obtention :

- pour une viscosité Brookfield™ donnée, d'une rétention d'eau meilleure (plus
20 élevée) qu'avec l'utilisation d'un agent épaississant rétenteur d'eau de l'art antérieur dans la sauce de couchage,
- ou pour une rétention d'eau donnée, d'une viscosité Brookfield™ meilleure (plus faible) qu'avec un agent épaississant rétenteur d'eau de l'art antérieur dans la sauce de couchage,

25

la Demanderesse a mis au point un nouveau procédé de fabrication de sauces de couchage, contenant :

- 30 (a) au moins une matière minérale,
- (b) au moins un liant,
- (c) de l'eau,

et caractérisé en ce qu'est introduit dans la composition précitée au moins un polymère peigne, obtenu par greffage d'au moins une fonction oxyde de polyalkylène sur la chaîne polymérique, ladite chaîne résultant de la polymérisation d'au moins un monomère insaturé éthylénique.

5

Ledit procédé conduit de manière tout à fait surprenante à l'obtention de sauces de couchage ayant un couple rétention d'eau / viscosité Brookfield™ nettement amélioré (cette amélioration étant explicitée plus haut) par rapport à des sauces de couchage contenant à la place du polymère peigne précité un agent épaississant rétenteur d'eau

10

de l'art antérieur.

Enfin, la Demanderesse tient à indiquer un certain nombre de documents qui décrivent l'utilisation de polymères de type peigne, obtenus par greffage d'au moins une fonction

15

oxyde de polyalkylène sur la chaîne polymérique. Ces utilisations, comme la Demanderesse va le détailler par la suite, ont lieu dans des applications souvent éloignées de celle du domaine papetier, et de manière systématique pour résoudre des problèmes techniques différents de celui objet de la présente Demande.

20

Ainsi, la Demanderesse peut citer le document EP 0 610 534 qui enseigne la préparation de polymères obtenus par copolymérisation d'un monomère isocyanate et de monomères aprotiques, puis par fonctionnalisation au moyen d'amines ou d'éthers monoalkylés de polyalkylènes glycol. De tels agents sont particulièrement efficaces pour le broyage de pigments organiques, ce qui est un domaine complètement différent

25

de celui objet de la présente Demande.

De même, elle indique que le document WO 00 / 077 058 décrit des polymères à base d'un dérivé insaturé d'un acide mono ou dicarboxylique, d'un dérivé insaturé de polyalkylène glycol, d'un composé polysiloxane insaturé ou d'un ester insaturé. Ces copolymères sont utilisés comme agents dispersants dans les suspensions aqueuses de

30

charges minérales, notamment dans le secteur des ciments, domaine très éloigné du secteur papetier.

Elle connaît également le document WO 2004 / 041 882 qui décrit un copolymère ionique, hydrosoluble, et disposant d'une fonction greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, dont le rôle est de disperser et / ou d'aider au broyage des pigments et / ou des charges minérales. Ledit copolymère permet d'obtenir des suspensions aqueuses de cesdites matières affinées, de concentration en matière sèche pouvant être élevée, de viscosité BrookfieldTM faible et stable dans le temps ayant la propriété de présenter une surface pigmentaire dont la charge ionique déterminée par titration est faible : il s'agit donc d'un problème technique très différent de celui que vise à résoudre la présente invention.

10

Elle connaît également le document WO 2004 / 041 883 qui enseigne l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble et de préférence faiblement ionique et hydrosoluble, disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant la brillance du produit final tel qu'une feuille de papier ou une matière plastique. Or, l'amélioration de la brillance n'est en rien l'objet de la présente invention.

15

Enfin, la Demanderesse connaît aussi le document WO 2004 / 044 022 qui décrit l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique dans les domaines du papier, du textile, de la détergence et de la peinture. Dans l'exemple 10 de ce document, il est indiqué que 2 polymères à base d'acide acrylique, d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol de poids moléculaire 2000, améliorent la rétention d'eau d'une sauce de couchage papetière : cette amélioration est relative à une référence constituée d'une sauce de couchage ne contenant aucun agent épaississant rétenteur d'eau de l'art antérieur. Or, dans le cadre de la présente Demande, on se place dans le cas d'une référence contenant déjà un tel agent épaississant rétenteur d'eau de l'art antérieur, ce qui constitue un problème technique différent. Rien ne suggérerait à l'homme du métier dans le document WO 2004 / 044 022 que des polymères de type peigne selon la présente Demande, conduiraient à des valeurs de rétention d'eau supérieures à celles obtenues avec des

20

25

30

saucés de couchage contenant un agent épaisissant rétenteur d'eau de l'art antérieur. Enfin, l'exemple 10 de ce document WO 2004 / 044 022 indique que les viscosités Brookfield™ des saucés de couchage contenant les 2 polymères précédemment décrits, sont "compatibles avec une utilisation dans le couchage du papier". Rien n'indiquait ni

5 ne suggérait la possibilité de diminuer la viscosité Brookfield™ de la dite sauce par ajout d'un polymère de type peigne selon la présente Demande, cette diminution étant mesurée par rapport à la même sauce contenant un agent épaisissant rétenteur d'eau de l'art antérieur.

10 Aussi, un premier objet de l'invention est donc un procédé de fabrication de saucés de couchage, lesdites saucés contenant :

- (a) au moins une matière minérale,
- (b) au moins un liant,
- 15 (c) de l'eau,

caractérisé en ce qu'est introduit dans la composition précitée, comme agent permettant d'augmenter la rétention d'eau et de diminuer la viscosité Brookfield™ de la composition, au moins un polymère peigne, obtenu par greffage d'au moins une

20 fonction oxyde de polyalkylène sur la chaîne polymérique, ladite chaîne résultant de la polymérisation d'au moins un monomère insaturé éthylénique.

Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que ledit polymère est

25 introduit :

1. avec la matière minérale, sous forme de poudre sèche, et / ou de dispersion aqueuse et / ou de suspension aqueuse résultant des étapes de :
- 30
- broyage et / ou dispersion en milieu humide et préférentiellement aqueux de la matière minérale en présence dudit polymère, et éventuellement en présence d'au moins un agent de broyage en voie humide et / ou d'au moins un agent dispersant, conduisant à l'obtention

d'une dispersion et / ou d'une suspension aqueuse de la matière minérale ;

5 - et dans le cas de la poudre sèche uniquement, du séchage de la dispersion et / ou de la suspension aqueuse de la matière minérale, puis éventuellement traitement et classification de la poudre obtenue ;

2. et / ou avec la matière minérale, sous forme de dispersion aqueuse et / ou de suspension aqueuse, résultant des étapes de :

10

- broyage à sec de la charge minérale, éventuellement en présence d'au moins un agent de broyage à sec, puis éventuellement traitement et classification de la poudre obtenue ;

15

- mise en dispersion et / ou en suspension aqueuse de la poudre obtenue, avec introduction dudit polymère et éventuellement en présence d'un agent dispersant ;

20

3. et / ou avec la matière minérale sous forme de poudre sèche, et / ou de dispersion aqueuse et / ou de suspension aqueuse résultant des étapes de :

- introduction dudit polymère dans une dispersion et / ou dans une suspension aqueuse contenant la matière minérale ;

25

- et dans le cas de la poudre sèche uniquement, du séchage de la dispersion et / ou de la suspension aqueuse de la matière minérale, puis éventuellement traitement et classification de la poudre obtenue ;

30

4. et / ou sous forme de poudre sèche mélangée avec les autres constituants a), b) et c) ;

5. et / ou sous forme de solution aqueuse mélangée avec les autres constituants a), b) et c) ;

Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que la sauce de couchage :

- (a) contient de 3 parts à 20 parts, préférentiellement de 5 parts à 15 parts en poids sec de liant, pour 100 parts en poids sec de matière minérale,
- 5 (b) contient de 0,1 parts à 2 parts, préférentiellement de 0,1 à 1,5 parts en poids sec de polymère peigne, pour 100 parts en poids sec de matière minérale,
- (c) contient de l'eau dans une quantité en poids comprise entre 20 % et 80 %, par rapport au poids total de la sauce de couchage.

10

La Demanderesse indique que l'homme du métier peut alors ajouter d'autres additifs entrant dans la composition habituelle d'une sauce de couchage, tels que des biocides, des agents antimousse, des azurants optiques et des supports d'azurant optique, sans pour autant que cette liste soit exhaustive.

15

A ce titre, le procédé de fabrication de la sauce de couchage est aussi caractérisé en ce qu'on peut mettre éventuellement aussi en œuvre au moins un agent rétenteur d'eau et / ou épaississant autre que le polymère peigne utilisé.

20

Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica, le noir de carbone et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les

25 mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde 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.

30

La matière minérale est préférentiellement choisie parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, le kaolin, le talc et les mélanges de ces charges.

La matière minérale est très préférentiellement une charge minérale qui est un carbonate de calcium naturel ou synthétique ou leurs mélanges.

La matière minérale est extrêmement préférentiellement un carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

5 Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que le liant est choisi parmi les liants hydrosolubles et notamment l'amidon, ou parmi les liants polymères latex synthétiques tels que les styrène-acrylique et les styrène-butadiène ou leurs mélanges, ou les mélanges de ces liants.

10 Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que les polymères peigne ont un poids moléculaire noté M_w compris entre 100 000 g/mole et 10 000 000 g/mole, préférentiellement entre 1 000 000 g/mole et 7 000 000 g/mole.

15 La Demanderesse indique que dans la présente Demande, le poids moléculaire des polymères mis en œuvre est déterminé selon la méthode GPC (Chromatographie en Phase Gel ou Gel Permeability Chromatography) mettant en œuvre un appareil de chromatographie liquide de marque WatersTM doté de deux détecteurs dont l'un combinant la diffusion dynamique de la lumière à la viscosimétrie mesurée par un viscosimètre ViscotekTM et l'autre étant un détecteur de concentration réfractométrique de marque WatersTM.

20

Cet appareillage de chromatographie liquide est doté de colonnes d'exclusion stérique convenablement choisies par l'homme du métier afin de séparer les différents poids moléculaires des polymères étudiés.

La phase liquide d'élution est une phase aqueuse.

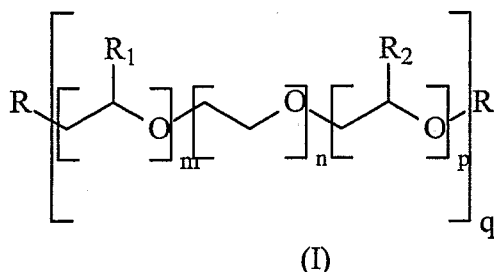
25

De manière détaillée, on prélève 1 ml de la solution de polymérisation qui est mise sur une coupelle, et ensuite évaporée à température ambiante sous un vide inférieur à 1 mm de mercure. Le soluté est dilué à 0,9 % dans l'éluant de la GPC, et l'ensemble est ensuite injecté dans l'appareil de GPC. L'éluant de la GPC est une solution de NaHCO_3 : 0,08 mol/l, NaNO_3 : 0,1 mol/l, triéthanolamine : 0,02 mol/l, NaN_3 0,03 % massique. La colonne de GPC contient une pompe isocratique (Waters 515) dont le débit est réglé à 0,5 ml/min, un four contenant une précolonne de type "Guard Column Ultrahydrogel WatersTM" une colonne linéaire de type "Ultrahydrogel WatersTM" de 30 cm de long

30

et 7,8 mm de diamètre intérieur et un détecteur réfractométrique de type RI Waters TM 410. Le four est porté à la température de 60°C, et le réfractomètre est porté à la température de 50°C. L'appareil de GPC est étalonné par une série de 5 étalons de polyacrylate de sodium fourni par Polymer Standard Service, et d'indice de polymolécularité compris entre 1,4 et 1,7, ainsi qu'avec un polyacrylate de sodium d'indice de polymolécularité égal à 2,4 et de poids moléculaire égal à 5 600 g/mole.

Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que les polymères peigne contiennent au moins un monomère de formule (I) :



10

dans laquelle :

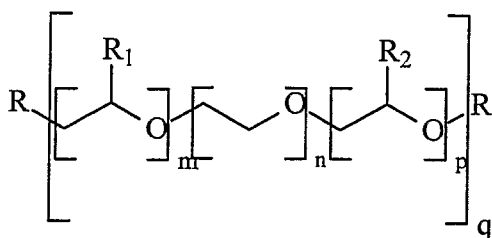
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 15 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un
- 25

phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs mélanges.

5 Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce les polymères peigne se composent :

10 a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange,

b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



15

(I)

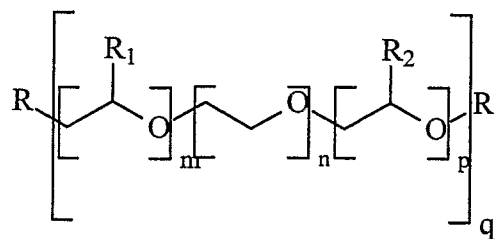
dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 20 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 25 - R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,

- 5 vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs mélanges, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- 15 c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que
- 20 l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore
- 25 d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,
- 30 d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé dans la suite de la Demande monomère réticulant.

Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que ledit polymère peigne est constitué :

- a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,
- b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



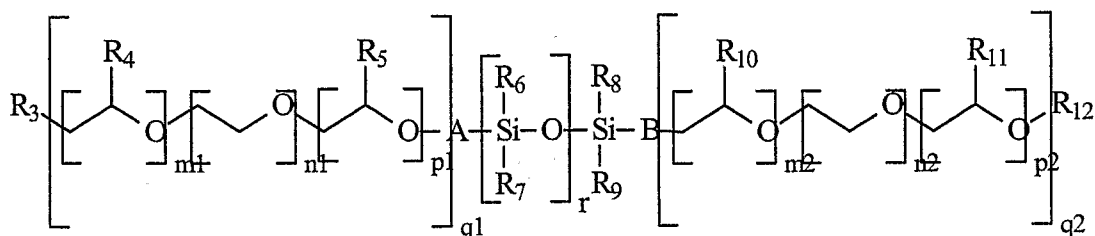
(I)

25 dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,

- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
 - 5 - R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par
10 exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthylisopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - 15 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs mélanges, et représente préférentiellement un radical
20 hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
 - ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide
25 ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que
30 l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le

chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) avec formule (IIa)



dans laquelle :

10

- m_1 , p_1 , m_2 et p_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,

- n_1 et n_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

15

- q_1 et q_2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ et $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,

- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,

20

- R_3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturés,

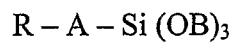
25

- R_4 , R_5 , R_{10} et R_{11} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- R₆, R₇, R₈ et R₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R₁₂ représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- 5 - A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

10

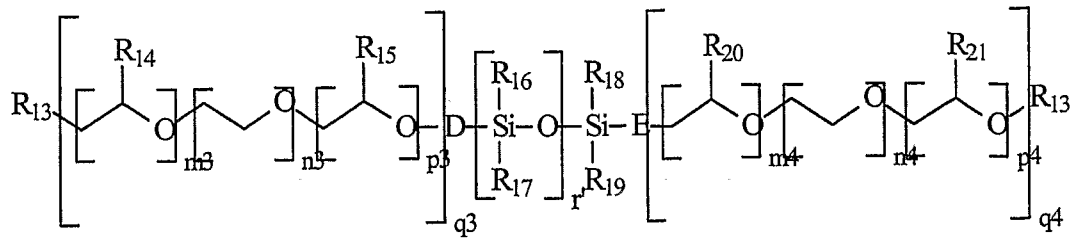


dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 15 - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

25

- d) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triacrylate de triméthylolpropane, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi
- 30 parmi les molécules de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

5

- m_3 , p_3 , m_4 et p_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n_3 et n_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

10

- q_3 et q_4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,

15

- R_{13} représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthylisopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturés,

20

- R_{14} , R_{15} , R_{20} et R_{21} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_{16} , R_{17} , R_{18} et R_{19} , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,

25

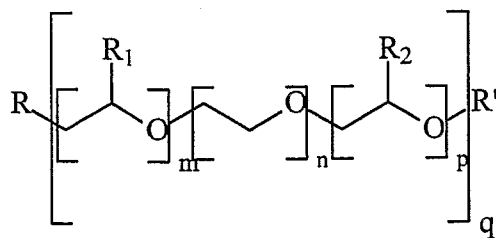
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

Le procédé selon l'invention est aussi caractérisé en ce que ledit polymère peigne est constitué, exprimé en poids :

- a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique, ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

- b) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



25

(I)

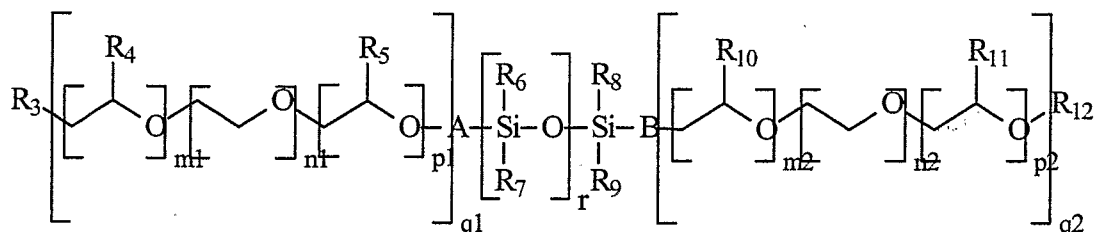
dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
 - 5 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
 - R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable,
10 appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthylisopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des
15 éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturés,
 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une
20 amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs mélanges, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
 - 25 ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au
30 moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que

l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'un monomère organofluoré, ou encore d'un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

10

avec formule (IIa)



dans laquelle :

15

- m_1 , p_1 , m_2 et p_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n_1 et n_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q_1 et q_2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ et $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,

20

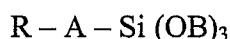
25

- R_3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthylisopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des

éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R₄, R₅, R₁₀ et R₁₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5 - R₆, R₇, R₈ et R₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R₁₂ représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent
10 alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



15

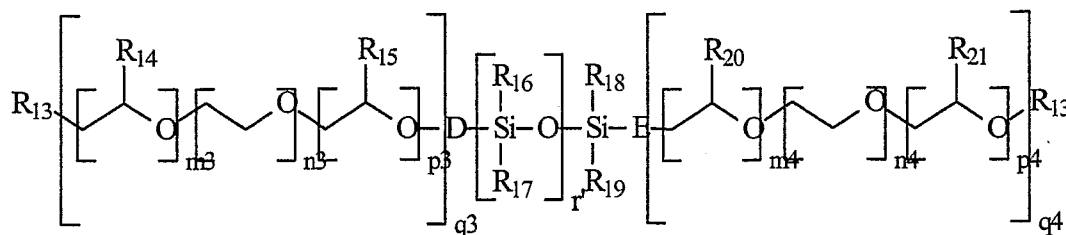
dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,
20 vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 25 - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- 30 d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triacrylate de triméthylolpropane, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le

méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :

5 e)



(III)

dans laquelle :

10

- m₃, p₃, m₄ et p₄ représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n₃ et n₄ représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

15

- q₃ et q₄ représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,

20

- R₁₃ représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

25

- R₁₄, R₁₅, R₂₀ et R₂₁, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- R₁₆, R₁₇, R₁₈ et R₁₉, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent
5 alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

10 Le polymère utilisé selon l'invention est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert connus, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée tels que la méthode dénommée Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), la méthode dénommée Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), la
15 méthode dénommée Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou encore la méthode dénommée Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

Ce polymère obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, peut être
20 également
partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente tels que par exemple pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le
25 lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour
30 la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

Chaque agent de neutralisation intervient alors selon des taux de neutralisation propres à chaque fonction de valence.

5 Selon une autre variante, le polymère issu de la réaction de polymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme du métier, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

10

L'une des phases correspond alors au polymère utilisé selon l'invention.

Selon une autre variante, ledit polymère peut être séché.

15

Un autre objet de l'invention réside dans les sauces de couchage obtenues par le procédé selon l'invention.

Le dernier objet de l'invention est l'utilisation des sauces de couchage selon l'invention pour le couchage du papier et du carton

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

20

EXEMPLES

Exemple 1

25

Cet exemple illustre le procédé de fabrication de sauces de couchage selon l'invention, sauce dans laquelle on introduit directement, sous forme d'une solution aqueuse, un polymère peigne, obtenu par greffage d'au moins une fonction oxyde de polyalkylène sur la chaîne polymérique, ladite chaîne résultant de la polymérisation d'au moins un monomère insaturé éthylénique.

30

Fabrication des sauces de couchage

Pour chacun des essais n° 1 à 7, on réalise une sauce de couchage par mélange de :

- 100 parts en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium qui est du marbre de Norvège et qui est commercialisé par la société OMYA™ sous le nom de Hydrocarb™ 90, et dont la teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 78 % du poids total de la suspension ;
- 10 parts en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW™ CHEMICALS sous le nom de DL 966, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium ;
- une certaine quantité du polymère à tester (selon l'invention ou selon l'art antérieur), cette quantité étant exprimée en parts en poids sec de polymère, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium.

On réalise ainsi une sauce de couchage dont on fixe la teneur en poids sec à 69 % du poids total de ladite sauce.

Mesure de la viscosité Brookfield™

Pour chacune des sauces ainsi formulées, on réalise tout d'abord, à 25 °C, la mesure de la viscosité Brookfield™ à 100 tours par minute notée μ_{100} selon la méthode bien connue de l'homme du métier.

Mesure de la rétention d'eau

On détermine ensuite pour chaque sauce une valeur de rétention d'eau, selon la méthode suivante.

La rétention d'eau est déterminée grâce à un appareil du type AAGWR commercialisé par la société GRADEK™.

Cet appareil est constitué d'une chambre de mesure dans laquelle on dispose un papier test dénommé "Test Blotter Paper", recouvert par un toile plastique perforée dénommée "Test Filter PCTE", le papier et la toile étant commercialisés par la société GRADEK™.

On introduit ensuite dans la chambre 10 ml de la sauce de couchage à tester.

L'appareil AAGWR permet d'exercer une certaine pression sur la sauce de couchage, conduisant tout ou partie de l'eau et des substances hydrosolubles contenues dans la sauce à traverser la toile plastique perforée et à migrer dans le papier test.

Concrètement, on applique une pression de 0,5 bar pendant 90 secondes.

- 5 La différence entre le poids du papier test avant l'expérience P_0 , et après l'expérience P_1 , donne le poids d'eau et des substances hydrosolubles contenues dans sauce de couchage et qui ont migré dans le papier test au cours de l'expérience.

10 Concrètement, on détermine une valeur relative d'augmentation de la rétention d'eau égale à : $(P_1 - P_0) / P_0$.

On détermine cette valeur lorsqu'aucun polymère n'est mis en œuvre dans la sauce de couchage :

$$R_0 = [(P_1 - P_0) / P_0]_{\text{quantité de polymère} = 0}$$

15 Pour chacun des polymères mis en œuvre, on détermine la valeur relative d'augmentation de la rétention d'eau, en fonction de la quantité de polymère x mise en œuvre :

$$R_x = [(P_1 - P_0) / P_0]_{\text{quantité de polymère} = x}$$

On représente alors, pour une quantité x de polymère mise en œuvre :

$$R\% = (R_x - R_0) / R_0 * 100 \text{ en fonction de la viscosité Brookfield } \mu_{100}.$$

20

Essai n° 1

25 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthyl cellulose commercialisée par la société HUBER™ sous le nom de Finnfix™ 10, dans une proportion égale à, exprimée en parts de CMC sec pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium :

- 30
- 0,2 pour l'essai 1-a
 - 0,45 pour l'essai 1-b
 - 0,7 pour l'essai 1-c

Essai n° 2

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un copolymère de l'acide méthacrylique

et de l'acrylate d'éthyle, dans une proportion égale à, exprimée en parts en poids sec de copolymère pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium :

- 5
- 0,2 pour l'essai 2-a
 - 0,3 pour l'essai 2-b
 - 0,55 pour l'essai 2-c

Essai n° 3

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un polymère constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 5,9 % d'acide acrylique
 - 1,6 % d'acide méthacrylique
- 15 - 92,5 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à 5 000 g/mole

ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 2 560 000 g/mole.

Ce polymère est mis en oeuvre dans une proportion égale à, exprimée en parts en poids sec de polymère pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium :

- 20
- 0,3 pour l'essai 3-a
 - 0,8 pour l'essai 3-b
 - 1,2 pour l'essai 3-c
- 25 - 3,0 pour l'essai 3-d

Essai n° 4

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un polymère constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 30
- 5,9 % d'acide acrylique
 - 1,6 % d'acide méthacrylique

- 92,5 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à 5 000 g/mole

ledit polymère ayant un poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 950 000 g/mole.

5 Ce polymère est mis en oeuvre dans une proportion égale à, exprimée en parts en poids sec de polymère pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium :

- 0,3 pour l'essai 4-a
- 0,8 pour l'essai 4-b

10 - 1,2 pour l'essai 4-c

Essai n° 5

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre un polymère constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

15

- 5,9 % d'acide acrylique
- 1,6 % d'acide méthacrylique
- 92,5 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à 5 000 g/mole

20 ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 4 350 000 g/mole.

Ce polymère est mis en oeuvre dans une proportion égale à, exprimée en parts en poids sec de polymère pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium :

- 25
- 0,3 pour l'essai 5-a
 - 0,8 pour l'essai 5-b
 - 1,2 pour l'essai 5-c

30 Pour chacun des essais n° 1 à 5, les valeurs de la viscosité Brookfield™ mesurée à 25°C et à 100 tours par minute (μ_{100}) ainsi que de l'augmentation relative de la rétention d'eau (R%) sont données dans le tableau 1.

Par ailleurs, on indique que la valeur de μ_{100} est égale à 112 mPa.s pour la sauce ne contenant aucun additif, et que la valeur de la rétention d'eau $P_1 - P_0$ est égale à 239 grammes pour cette même sauce ne contenant aucun additif.

Essai n°	Art Antérieur / Invention	μ_{100} (mPa.s)	R _% (%)
1-a	Art Antérieur	800	33
1-b	Art Antérieur	1800	46
1-c	Art Antérieur	2800	49
2-a	Art Antérieur	1100	58
2-b	Art Antérieur	1450	69
2-c	Art Antérieur	2600	74
3-a	Invention	216	35
3-b	Invention	570	57
3-c	Invention	917	65
3-d	Invention	1600	83
4-a	Invention	198	32
4-b	Invention	575	49
4-c	Invention	940	61
5-a	Invention	436	37
5-b	Invention	704	63
5-c	Invention	1106	72

5

Tableau 1 : viscosité Brookfield™ mesurée à 25 °C et à 100 tours par minute (μ_{100}) et augmentation relative de la rétention d'eau (R_%)

Ces résultats ont été représentés sur la figure 1.

10

L'examen de cette figure démontre clairement que l'utilisation des polymères peigne selon l'invention permet d'améliorer le couple rétention d'eau / viscosité Brookfield™, c'est-à-dire d'obtenir :

15

- pour une viscosité Brookfield™ donnée, une rétention d'eau meilleure (plus élevée) qu'avec l'utilisation d'un agent épaississant rétenteur d'eau de l'art antérieur dans la sauce de couchage,
- ou pour une rétention d'eau donnée, une viscosité Brookfield™ meilleure (plus faible) qu'avec un agent épaississant rétenteur d'eau de l'art antérieur dans la

20

sauce de couchage.

Exemple 2

Cet exemple illustre le procédé de fabrication de sauces de couchage selon l'invention, sauces dans lesquelles on introduit directement, sous forme d'une solution aqueuse, un polymère peigne, obtenu par greffage d'au moins une fonction oxyde de polyalkylène sur la chaîne polymérique, ladite chaîne résultant de la polymérisation d'au moins un monomère insaturé éthylénique.

10 Fabrication des sauces de couchage

Pour chacun des essais n° 6 à 14, on réalise une sauce de couchage par mélange de :

- 15 - 100 parts en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium qui est du marbre de Norvège et qui est commercialisé par la société OMYA™ sous le nom de Hydrocarb™ 90, et dont la teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 78 % du poids total de la suspension ;
- 11 parts en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW™ CHEMICALS sous le nom de DL 966, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium ;
- 20 - 0,4 parts en poids sec d'alcool polyvinylique pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium ;
- 1 parts en poids sec d'azurant optique commercialisé par la société BAYER™ sous le nom de Blancophor™ P, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium ;
- 25 - le polymère à tester (selon l'invention ou selon l'art antérieur), dans 2 quantités égales à 0,4 et 0,6 parts en poids sec dudit polymère, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium.

30 On réalise ainsi une sauce de couchage dont on fixe la teneur en poids sec à 68 % du poids total de ladite sauce.

Mesure de la viscosité Brookfield™

Pour chacune des sauces ainsi formulées, on réalise tout d'abord, à 25 °C, la mesure de la viscosité Brookfield™ à 100 tours par minute notée μ_{100} selon la méthode bien connue de l'homme du métier.

5 Mesure de la rétention d'eau

On détermine ensuite pour chaque sauce une valeur de rétention d'eau, selon la méthode telle que décrite dans l'exemple 1.

10 Essai n° 6

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthyl cellulose commercialisée par la société METSA SERLA™ sous le nom de Finnfix™ 10.

Essai n° 7

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un polymère constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 5,9 % d'acide acrylique
- 1,6 % d'acide méthacrylique
- 20 - 92,5 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à 5 000 g/mole

ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 2 560 000 g/mole.

Essai n° 8

25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un polymère constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 6,0 % d'acide acrylique
- 94 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à
- 30 750 g/mole

ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 1 574 000 g/mole.

Essai n° 9

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un polymère constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 6 % d'acide acrylique
 - 5 - 94 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à 2 000 g/mole
- ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 2 085 000 g/mole.

Essai n° 10

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un polymère constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 30 % d'acide acrylique
 - 70 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à
 - 15 5 000 g/mole
- ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 60 000 g/mole.

Essai n° 11

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un polymère constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 40 % d'acide acrylique
 - 60 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à
 - 25 5 000 g/mole
- ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 67 000 g/mole.

Essai n° 12

30 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un polymère constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 5,0 % d'acide acrylique
- 2,6 % d'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique

- 92,4 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à 5 000 g/mole

ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 460 000 g/mole.

5 Essai n° 13

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un polymère constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 15,6 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol
- 10 - 84,4 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à 5 000 g/mole

ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 2 560 000 g/mole.

Essai n° 14

- 15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un polymère constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

- 6,0 % d'acide acrylique
- 94,0 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal
- 20 à 3 000 g/mole

ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 2 560 000 g/mole.

- 25 Comme pour l'exemple 1, on représente, pour une quantité x (ici égale à 0, 0,4 et 0,6 parts en poids sec dudit polymère pour 100 parts de carbonate de calcium) de polymère mise en œuvre :

$R_{\%} = (R_x - R_0) / R_0 * 100$ en fonction de la viscosité Brookfield μ_{100} .

Cette représentation est en figure 2.

- 30 L'examen de cette figure démontre clairement que l'utilisation des polymères peigne selon l'invention permet d'améliorer le couple rétention d'eau / viscosité Brookfield™, c'est-à-dire d'obtenir :

- pour une viscosité Brookfield™ donnée, une rétention d'eau meilleure (plus élevée) qu'avec l'utilisation d'un agent épaississant rétenteur d'eau de l'art antérieur dans la sauce de couchage,
- ou pour une rétention d'eau donnée, une viscosité Brookfield™ meilleure (plus faible) qu'avec un agent épaississant rétenteur d'eau de l'art antérieur dans la sauce de couchage.

Exemple 3

10 Cet exemple illustre le procédé de fabrication de sauces de couchage selon l'invention, sauce dans laquelle on introduit, un polymère peigne, obtenu par greffage d'au moins une fonction oxyde de polyalkylène sur la chaîne polymérique, ladite chaîne résultant de la polymérisation d'au moins un monomère insaturé éthylénique.

15 Ce polymère est introduit sous forme d'une dispersion aqueuse de carbonate de calcium, ledit polymère ayant été mis en œuvre pour disperser ledit carbonate de calcium dans l'eau.

Fabrication des sauces de couchage

20 Pour chacun des essais n° 15 à 17, on réalise une sauce de couchage par mélange de :

- 100 parts en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium qui est un marbre de Norvège, dont la teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 78 % du poids total de la dispersion, et contenant un polymère ayant servi à broyer ou à disperser ledit carbonate de calcium, ledit polymère étant un polymère de l'art antérieur ou le polymère selon l'invention ;
- 11 parts en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW™ CHEMICALS sous le nom de DL 966, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium ;
- 30 - 0,6 parts en poids sec d'une carboxyméthyl cellulose commercialisée par la société METSA SERLA™ sous le nom de Finnfix™ 10 ;
- 0,3 parts en poids sec d'alcool polyvinylique, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium ;

- 0,5 parts en poids sec d'azurant optique commercialisé par la société BAYER sous le nom de Blancophor™ P, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium ;
On réalise ainsi une sauce de couchage dont on fixe la teneur en poids sec à 67 % du poids total de ladite sauce.

5

Mesure de la viscosité Brookfield™

Pour chacune des sauces ainsi formulées, on réalise tout d'abord, à 25 °C, la mesure de la viscosité Brookfield™ à 100 tours par minute notée μ_{100} selon la méthode bien connue de l'homme du métier.

10

Mesure de la rétention d'eau

On détermine ensuite pour chaque sauce une valeur de rétention d'eau, selon la méthode telle que décrite dans l'exemple 1.

15

Essai n° 15

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 2 % en poids sec d'un homopolymère de l'acide acrylique par rapport au poids sec de carbonate de calcium, pour disperser dans l'eau ledit carbonate de calcium.

20

Essai n° 16

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2 % en poids sec d'un polymère (par rapport au poids sec de carbonate de calcium) constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

25

- 5,9 % d'acide acrylique
- 1,6 % d'acide méthacrylique
- 92,5 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à 5 000 g/mole

30

ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 2 560 000 g/mole.

Ce polymère a servi à disperser dans l'eau le carbonate de calcium.

Essai n° 17

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 2 % en poids sec d'un polymère (par rapport au poids sec de carbonate de calcium) constitué de, exprimé en pourcentage en poids des monomères :

5

- 5,9 % d'acide acrylique
- 1,6 % d'acide méthacrylique
- 92,5 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire égal à 5 000 g/mole

10

ledit polymère ayant un poids moléculaire égal à 2 560 000 g/mole.

Ce polymère a servi à broyer dans l'eau le carbonate de calcium.

15

Les valeurs de la viscosité Brookfield mesurée à 100 tours / minute et de la rétention d'eau telles qu'indiquées auparavant, ont été indiquées dans le tableau 2, en ce qui concerne les sauces de couchage correspondant aux essais n° 15 à 17.

Essai n°	Art Antérieur / Invention	Viscosité Brookfield 100 tours / minute (mPa.s)	Rétention d'eau (g/m ²)
15	Art Antérieur	2800	138
16	Invention	1400	113
17	Invention	1150	105

Tableau 3

20

La lecture du tableau 3 démontre que, les polymères mis en œuvre selon l'invention, permettent de diminuer la viscosité Brookfield des sauces de couchage, tout en améliorant leur rétention d'eau.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de sauces de couchage, lesdites sauces contenant :

5

- (a) au moins une matière minérale,
- (b) au moins un liant,
- (c) de l'eau,

10

caractérisé en ce qu'est introduit dans la composition précitée, comme agent permettant d'augmenter la rétention d'eau et de diminuer la viscosité Brookfield™ de la composition, au moins un polymère peigne, obtenu par greffage d'au moins une fonction oxyde de polyalkylène sur la chaîne polymérique, ladite chaîne résultant de la polymérisation d'au moins un monomère insaturé éthylénique.

15

2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit polymère est introduit :

1. avec la matière minérale, sous forme de poudre sèche, et / ou de dispersion aqueuse et / ou de suspension aqueuse résultant des étapes de :

20

- broyage et / ou dispersion en milieu humide et préférentiellement aqueux de la matière minérale en présence dudit polymère, et éventuellement en présence d'au moins un agent de broyage en voie humide et / ou d'au moins un agent dispersant, conduisant à l'obtention d'une dispersion et / ou d'une suspension aqueuse de la matière minérale ;

25

- et dans le cas de la poudre sèche uniquement, du séchage de la dispersion et / ou de la suspension aqueuse de la matière minérale, puis éventuellement traitement et classification de la poudre obtenue ;

30

2. et / ou avec la matière minérale, sous forme de dispersion aqueuse et / ou de suspension aqueuse, résultant des étapes de :

- broyage à sec de la charge minérale, éventuellement en présence d'au moins un agent de broyage à sec, puis éventuellement traitement et classification de la poudre obtenue ;
- 5
- mise en dispersion et / ou en suspension aqueuse de la poudre obtenue, avec introduction dudit polymère et éventuellement en présence d'un agent dispersant ;
3. et / ou avec la matière minérale sous forme de poudre sèche, et / ou de
- 10 dispersion aqueuse et / ou de suspension aqueuse résultant des étapes de :
- introduction dudit polymère dans une dispersion et / ou dans une suspension aqueuse contenant la matière minérale ;
- 15
- et dans le cas de la poudre sèche uniquement, du séchage de la dispersion et / ou de la suspension aqueuse de la matière minérale, puis éventuellement traitement et classification de la poudre obtenue ;
4. et / ou sous forme de poudre sèche mélangée avec les autres constituants a), b)
- 20 et c) ;
5. et / ou sous forme de solution aqueuse mélangée avec les autres constituants a), b) et c) ;
- 25 3 – Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la sauce de couchage contient, en pourcentage en poids de chaque constituant par rapport au poids total de la sauce de couchage :
- 30
- (a) contient de 3 parts à 20 parts, préférentiellement de 5 parts à 15 parts en poids sec de liant, pour 100 parts en poids sec de matière minérale,
 - (b) contient de 0,1 parts à 2 parts, préférentiellement de 0,1 à 1,5 parts en poids sec de polymère peigne, pour 100 parts en poids sec de matière minérale,

(c) contient de l'eau dans une quantité en poids comprise entre 20 % et 80 %, par rapport au poids total de la sauce de couchage.

4 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on met aussi
5 en œuvre au moins un agent rétenteur d'eau et / ou épaississant autre que le polymère peigne utilisé.

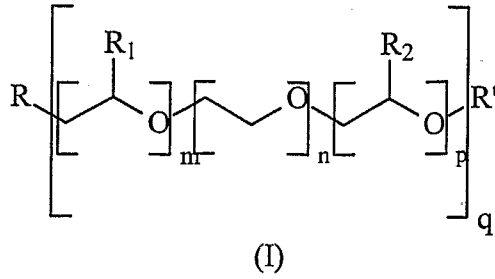
5 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la matière
minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les
10 dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica, le noir de carbone 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 encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou
15 encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, préférentiellement choisie parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, le kaolin, le talc et les mélanges de ces charges, très préférentiellement choisie parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique ou leurs mélanges, et encore plus préférentiellement choisie parmi le marbre, la calcite, la
20 craie ou leurs mélanges.

6 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le liant est choisi
parmi les liants hydrosolubles et notamment l'amidon, ou parmi les liants polymères
latex synthétiques tels que les styrène-acrylique et les styrène-butadiène ou leurs
25 mélanges, ou les mélanges de ces liants.

7 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les polymères
peigne ont un poids moléculaire noté M_w compris entre 100 000 g/mole et 10 000 000
g/mole, préférentiellement entre 1 000 000 g/mole et 7 000 000 g/mole.

30

8 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les polymères
peigne contiennent au moins un monomère de formule (I) :



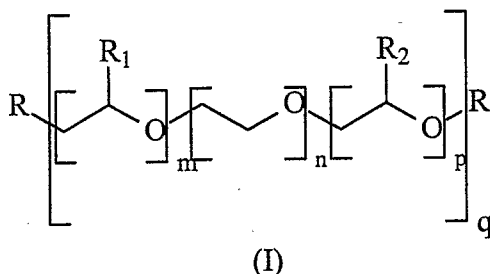
dans laquelle :

- 5 - m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq$
- 10 150,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe
- 15 des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides
- 20 ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une
- 25 amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs mélanges.

9 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce les polymères peigne se composent :

(a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange,

5 (b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



10 dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 15 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
- R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturés,
- 20
- 25 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un

phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs mélanges, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
5 ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

(c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

25 (d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques,

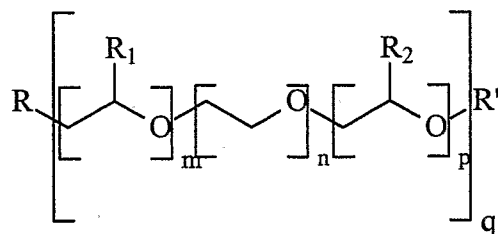
10 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit polymère peigne est constitué :

30

(a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou

encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

(b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



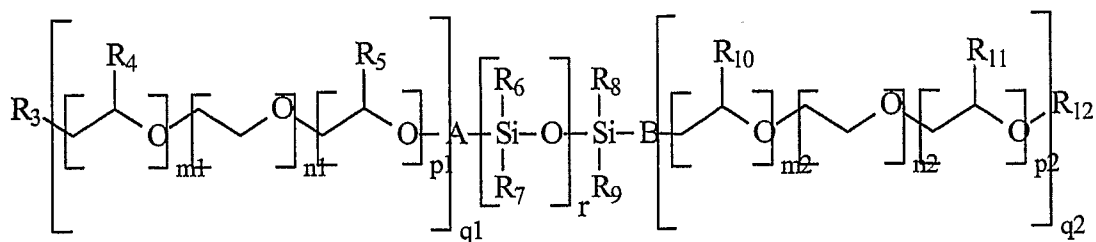
(I)

20 dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 25 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs mélanges, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- (c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alpaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



dans laquelle :

5

- m_1 , p_1 , m_2 et p_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n_1 et n_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

10

- q_1 et q_2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ et $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,

15

- R_3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturés,

20

- R_4 , R_5 , R_{10} et R_{11} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,

25

- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

dans laquelle :

- m_3 , p_3 , m_4 et p_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
 - n_3 et n_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
 - q_3 et q_4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
 - r' représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
 - R_{13} représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R_{14} , R_{15} , R_{20} et R_{21} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
 - R_{16} , R_{17} , R_{18} et R_{19} , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

25

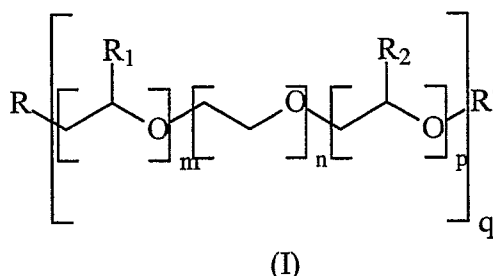
11 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit polymère peigne est constitué, exprimé en poids :

- (a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique, ou encore les

30

hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

(b) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



20 dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 25 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, et préférentiellement tel que $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R₁ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R₂ représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

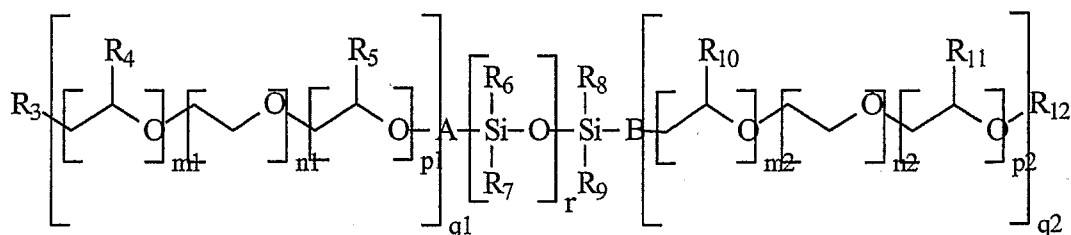
- 5 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 10 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable tel qu'un phosphate, un phosphonate, un sulfate, un sulfonate, un carboxylique, ou encore une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un ammonium quaternaire, ou encore leurs mélanges, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 15

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- 20 (c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'un monomère
- 25
- 30

organofluoré, ou encore d'un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



5

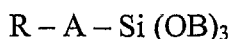
dans laquelle :

- m_1 , p_1 , m_2 et p_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 10 - n_1 et n_2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q_1 et q_2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$ et $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$,
- r représente un nombre tel que $1 \leq r \leq 200$,
- 15 - R_3 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers
- 20 - allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturés,
- R_4 , R_5 , R_{10} et R_{11} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 25 - R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R_{12} représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,

- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

5



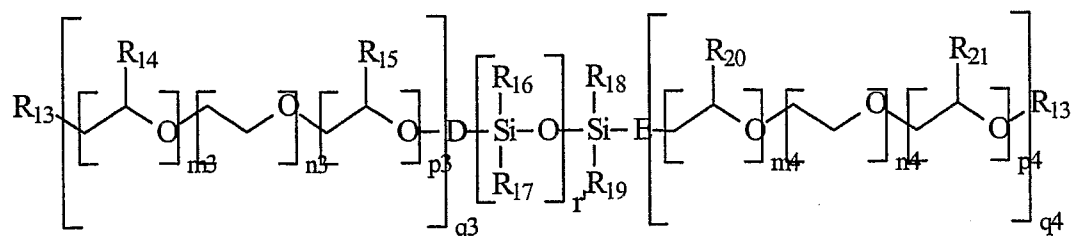
dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthhanes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

20

(d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triacrylate de triméthylolpropane, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :

25



(III)

dans laquelle :

- m_3 , p_3 , m_4 et p_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n_3 et n_4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q_3 et q_4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ et $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$,
- r' représente un nombre tel que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R_{14} , R_{15} , R_{20} et R_{21} , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R_{16} , R_{17} , R_{18} et R_{19} , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

12 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit polymère peigne est obtenu par des procédés de copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert connus, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée tels que la

méthode dénommée Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), la méthode dénommée Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), la méthode dénommée Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou encore la méthode dénommée Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

5

13 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit polymère peigne obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, peut être partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

20

14 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ledit polymère peigne issu de la réaction de polymérisation peut, avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

25

15 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que ledit polymère est séché.

30

16 – Sauces de couchage caractérisées en ce qu'elles sont obtenues par le procédé selon l'une des revendications 1 à 15.

17 – Utilisation des sauces de couchage selon la revendication 16, pour le couchage du papier et du carton.

REVENDEICATIONS MODIFIEES
Reçues par le Bureau international le 07 may 2007 (07 05 2007)

1 - Procédé de fabrication de sauces de couchage, lesdites sauces contenant :

5

- (a) au moins une matière minérale,
- (b) au moins un liant,
- (c) de l'eau,

10 caractérisé en ce qu'est introduit dans la composition précitée, un agent permettant d'augmenter la rétention d'eau et de diminuer la viscosité Brookfield™ de la composition, cet agent consistant en au moins un polymère peigne, obtenu par greffage d'au moins une fonction oxyde de polyalkylène sur la chaîne polymérique, ladite chaîne résultant de la polymérisation d'au moins un monomère insaturé éthylénique.

15

2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit polymère est introduit :

- 1. avec la matière minérale, sous forme de poudre sèche, et / ou de dispersion aqueuse et / ou de suspension aqueuse résultant des étapes de :

20

- broyage et / ou dispersion en milieu humide et préférentiellement aqueux de la matière minérale en présence dudit polymère, et éventuellement en présence d'au moins un agent de broyage en voie humide et / ou d'au moins un agent dispersant, conduisant à l'obtention d'une dispersion et /
- 25 ou d'une suspension aqueuse de la matière minérale ;

25

- et dans le cas de la poudre sèche uniquement, du séchage de la dispersion et / ou de la suspension aqueuse de la matière minérale, puis éventuellement traitement et classification de la poudre obtenue ;

30

- 2. et / ou avec la matière minérale, sous forme de dispersion aqueuse et / ou de suspension aqueuse, résultant des étapes de :

FIGURE 1/2

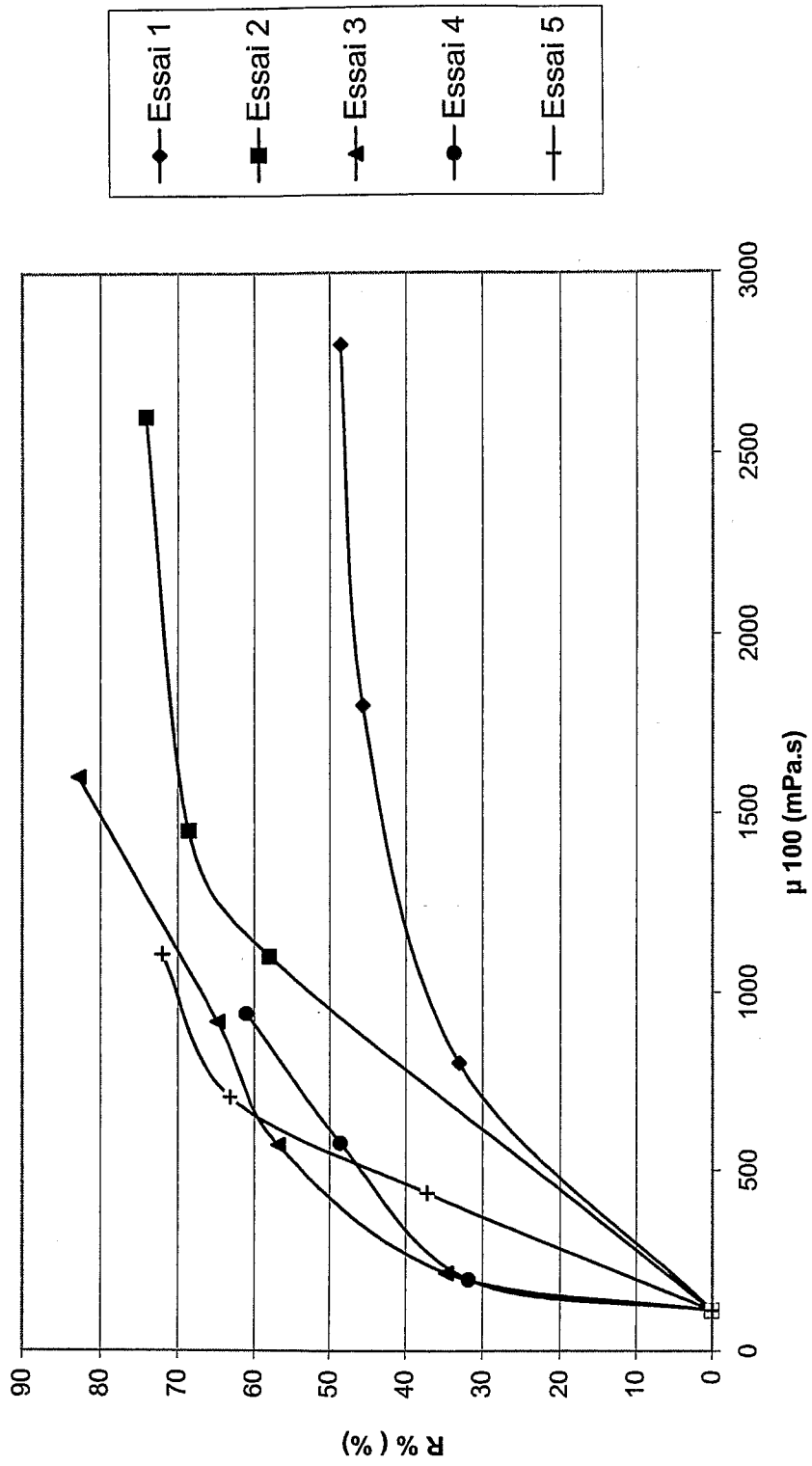
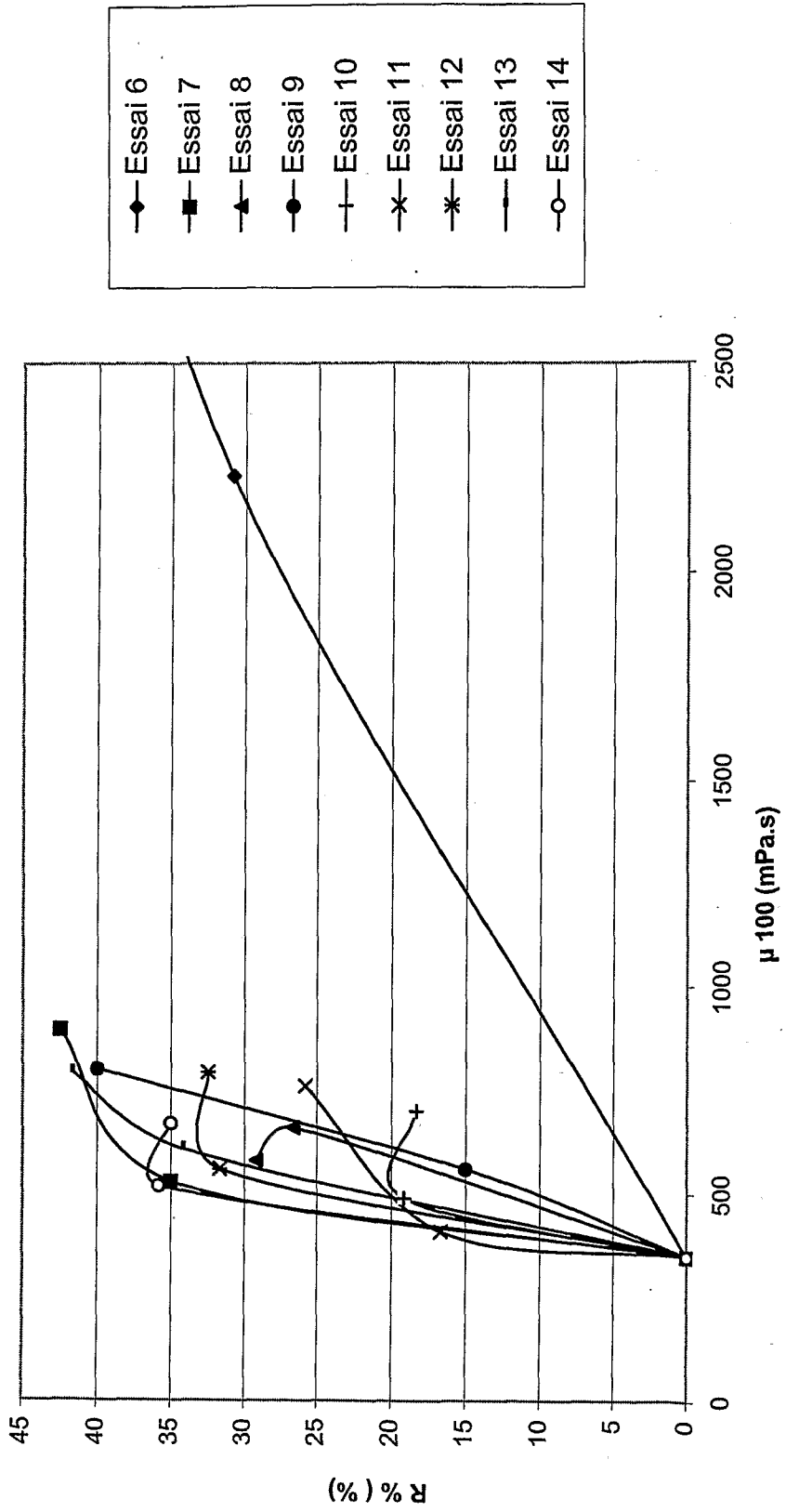


FIGURE 2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/003575A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D21H19/58 C08F220/06

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)

D21H C08F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 491 209 A (HELMER ET AL) 13 February 1996 (1996-02-13) column 1, lines 19-24 column 3, lines 32-60 column 6, lines 21-61	1-17
X	FR 2 846 978 A (COATEX) 14 May 2004 (2004-05-14) cited in the application page 1, lines 1-17; claims; example 10	1-17
A	US 4 780 500 A (SINKA ET AL) 25 October 1988 (1988-10-25) column 1, lines 1-39; claim 1	1-17
A	US 2002/156179 A1 (EGRAZ JEAN-BERNARD ET AL) 24 October 2002 (2002-10-24) paragraphs [0006], [0007], [0017], [0161]; claims 1,8	1-17

 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

2 March 2007

Date of mailing of the international search report

13/03/2007

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

Frison, Céline

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2006/003575

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5491209	A	13-02-1996	CN 1092430 A	21-09-1994
FR 2846978	A	14-05-2004	AU 2003292345 A1	03-06-2004
			BR 0315301 A	16-08-2005
			CA 2505099 A1	27-05-2004
			CN 1717425 A	04-01-2006
			EP 1565504 A1	24-08-2005
			WO 2004044022 A1	27-05-2004
			JP 2006505707 T	16-02-2006
			KR 20050074559 A	18-07-2005
			MX PA05004816 A	22-07-2005
			US 2006106186 A1	18-05-2006
US 4780500	A	25-10-1988	NONE	
US 2002156179	A1	24-10-2002	US 2003144408 A1	31-07-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/IB2006/003575

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. D21H19/58 C08F220/06

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)
 D21H C08F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 491 209 A (HELMER ET AL) 13 février 1996 (1996-02-13) colonne 1, ligne 19-24 colonne 3, ligne 32-60 colonne 6, ligne 21-61	1-17
X	FR 2 846 978 A (COATEX) 14 mai 2004 (2004-05-14) cité dans la demande page 1, ligne 1-17; revendications; exemple 10	1-17
A	US 4 780 500 A (SINKA ET AL) 25 octobre 1988 (1988-10-25) colonne 1, ligne 1-39; revendication 1	1-17
	-/--	

 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

2 mars 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/03/2007

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

Frison, Céline

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2006/003575

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	<p>US 2002/156179 A1 (EGRAZ JEAN-BERNARD ET AL) 24 octobre 2002 (2002-10-24) alinéas [0006], [0007], [0017], [0161]; revendications 1,8</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2006/003575

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5491209	A	13-02-1996	CN 1092430 A	21-09-1994
FR 2846978	A	14-05-2004	AU 2003292345 A1 BR 0315301 A CA 2505099 A1 CN 1717425 A EP 1565504 A1 WO 2004044022 A1 JP 2006505707 T KR 20050074559 A MX PA05004816 A US 2006106186 A1	03-06-2004 16-08-2005 27-05-2004 04-01-2006 24-08-2005 27-05-2004 16-02-2006 18-07-2005 22-07-2005 18-05-2006
US 4780500	A	25-10-1988	AUCUN	
US 2002156179	A1	24-10-2002	US 2003144408 A1	31-07-2003