



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C09C 3/04, 1/28, 1/42, 1/40	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/45374 (43) Date de publication internationale: 15 octobre 1998 (15.10.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00569 (22) Date de dépôt international: 20 mars 1998 (20.03.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/04308 4 avril 1997 (04.04.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): TALC DE LUZENAC [FR/FR]; F-09250 Luzenac (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): FOURTY, Georges [FR/FR]; 41, rue des Martyrs de la Libération, F-31400 Toulouse (FR). JOUFFRET, Frédéric [FR/FR]; 36, avenue Aristide Briand, F-31400 Toulouse (FR). MONNOT, Patrice [FR/FR]; 6, impasse du Ramier des Catalans, F-31000 Toulouse (FR). (74) Mandataire: CABINET BARRE LAFORGUE & ASSOCIES; 95, rue des Amidonniers, F-31000 Toulouse (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, HU, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: LAMELLAR FILLER PROCESS FOR THE TREATMENT OF POLYMERS (54) Titre: TRAITEMENT DE CHARGES LAMELLAIRES POUR POLYMERES (57) Abstract The invention relates to a process for treating a lamella-type mineral in the form of particles constituted of stacks of sheets, in order to obtain a functional filler for a polymer material. The process is characterized by the fact that the mineral is suspended in a liquid with a predetermined initial particle size, after which the suspension is subjected to a delamination procedure in order to separate the sheet from the particles, and obtain a particle size smaller than the initial particle size. Said suspension is then subjected to selection in order to eliminate the particles larger in size than the predetermined size; it is subsequently dried, and the mineral particles are treated so as to restrict the creation amongst them of strong irreversible bonds. The talcum powder obtained can be incorporated into a thermoplastic material as a functional filler in order to increase the flexural modulus in proportions significantly higher than what is obtained with known fillers, without diminishing the shock resistance of the final material (with respect to the values obtained with said known fillers). (57) Abrégé L'invention concerne un procédé de traitement d'un minéral de type lamellaire se présentant sous forme de particules constituées d'empilements de feuillets élémentaires en vue d'obtenir une charge fonctionnelle pour une matière polymère. Ce procédé se caractérise en ce que (a) on met le minéral en suspension dans un liquide avec une granulométrie initiale prédéterminée, (b) on soumet la suspension à une opération de délamination adaptée pour réaliser une séparation de feuillets des particules et obtenir une granulométrie inférieure à la granulométrie initiale, (c) on soumet ensuite la suspension à une sélection de façon à éliminer les particules de taille supérieure à une taille prédéterminée, (d) on sèche la suspension, (e) on traite les particules minérales de façon à limiter la création de liaisons fortes irréversibles entre celles-ci. La poudre de talc obtenue peut être incorporée comme charge fonctionnelle dans une matière thermoplastique en vue d'en augmenter le module d'élasticité en flexion dans des proportions significativement plus élevées que ce qui est obtenu avec les charges connues, et ce, sans réduction de la résistance au choc du matériau final (par rapport aux valeurs obtenues avec lesdites charges connues).		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

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

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

TRAITEMENT DE CHARGES LAMELLAIRES POUR POLYMERES

5 L'invention concerne un procédé de traitement d'un minéral de type lamellaire (c'est-à-dire dont la structure est constituée par un empilement de feuillets élémentaires), en vue d'obtenir une poudre de lamellarité élevée ; elle vise en particulier à fabriquer
10 des poudres de talc, kaolin ou mica, présentant à la fois une granulométrie fine ou très fine et une lamellarité élevée. Elle s'étend à des applications desdites poudres comme charges fonctionnelles de matières thermoplastiques en vue d'augmenter le module d'élasticité en flexion de ces
15 matières pour une résistance au choc donnée. Par "charge fonctionnelle", on entend un additif incorporé à la matière thermoplastique en vue d'en augmenter les performances (par opposition à une "charge passive" qui modifie peu les propriétés de la matière plastique obtenue et sert
20 essentiellement à en abaisser le coût).

Il est maintenant courant d'incorporer aux matières thermoplastiques des charges minérales sous forme de poudres, telles que poudres de talc, kaolin ou mica, en vue d'en augmenter le module d'élasticité en flexion. (Ce
25 module d'élasticité en flexion est défini par la norme "ISO 178" qui décrit la procédure de mesure de ce module : toutes les mesures dudit module qui sont fournies par la suite sont effectuées selon cette norme). Cette augmentation du module d'élasticité en flexion du matériau obtenu permet de réduire
30 les dimensions des pièces fabriquées à partir dudit matériau et donc de les alléger pour une rigidité donnée ; cette réduction de poids est essentielle dans plusieurs secteurs de l'industrie, en particulier dans le secteur automobile et

le secteur de l'emballage ; elle conduit également à une diminution des coûts.

A l'heure actuelle, les poudres minérales qui sont incorporées aux matières thermoplastiques sont des poudres fines ; pour le talc en particulier, la granulométrie moyenne est généralement comprise entre 2 et 10 microns et est obtenue par broyage et sélection à sec, en particulier dans des installations de type "microniseur à air ou à vapeur" où le minéral est broyé et sélectionné à sec.

Pour accroître encore la valeur du module d'élasticité en flexion, il est proposé dans plusieurs publications de réduire la granulométrie des poudres utilisées (cf. par exemple "W. Hobenberger, Fillers, Kunststoffe plast Europe 86, July 1996, 7, pp 973-977" ; "De Wilhelm Schober, Talc for thermoplastics, Industrial minerals, May 1995, pp 49-53") ; l'idée consistant à lier le module d'élasticité en flexion du matériau final obtenu à la granulométrie de la charge est à l'heure actuelle généralisée dans le domaine des charges fonctionnelles pour thermoplastiques, et les professionnels s'attachent à perfectionner les techniques de broyage et de sélection à sec pour obtenir des poudres de plus en plus fines (les techniques de broyage et de sélection à sec étant en effet connues pour permettre d'obtenir industriellement de faibles granulométries).

Il existe par ailleurs un autre type de broyage, dit broyage en voie humide, consistant à disposer le minéral en suspension dans un liquide et à l'agiter en présence d'une charge broyante de billes. Cette technique de broyage en voie humide est généralement utilisée pour broyer et homogénéiser des peintures ou pour broyer des charges minérales dans l'industrie papetière. Par exemple, WO/9712002 et WO/9624639 décrivent des pigments de pâte à papier, ayant subi un broyage en voie humide permettant d'améliorer les qualités optiques des papiers obtenus.

L'efficacité du broyage est mesurée par le D.I. obtenu (« Delamination Index » : différence entre une caractéristique de granulométrie du produit fini et une caractéristique de granulométrie du produit soumis au
5 broyage) ; il convient de souligner que cet index D.I. caractérise non pas de façon intrinsèque une poudre mais une opération mise en œuvre, en terme de granulométrie.

Des études ont été effectuées dans le domaine des matières thermoplastiques pour évaluer l'intérêt
10 d'utiliser ce type de technique de broyage humide pour des charges minérales fonctionnelles à incorporer dans des matières plastiques, mais ces études ont abouti à une conclusion négative : si le module d'élasticité en flexion peut être augmenté (à granulométrie équivalente) en
15 utilisant un broyage en voie humide, cette technique de broyage humide conduit par contre à un défaut rédhibitoire dans la fabrication des matières plastiques, à savoir : une chute considérable de la résistance au choc du matériau plastique obtenu. (La résistance au choc évoquée dans tout
20 ce qui suit est la résistance au choc CHARPY non entaillé à - 20° C, mesurée selon la norme "ISO 179"). On pourra par exemple se reporter à la publication suivante qui évoque ces essais de broyage en voie humide pour réaliser des charges minérales de matières thermoplastiques : " L.J. Michot et
25 al, Journ. Mater. Sci. (1993), 28 (7) pp 1856-66".

L'état de l'art antérieur dans le domaine des charges minérales fonctionnelles incorporables aux matières thermoplastiques est donc actuellement le suivant :

. d'une part, le broyage en voie humide n'a
30 jamais été utilisé industriellement compte tenu des problèmes de résistance aux chocs qu'il entraîne (sauf pour des charges essentiellement à base de mica en vue de réaliser des pièces n'exigeant que des résistances aux chocs très faibles),

. d'autre part, la voie de développement industriel pour augmenter le module d'élasticité en flexion du matériau final consiste à affiner la granulométrie des poudres minérales utilisées comme charges, en améliorant les techniques de broyage à sec de ces poudres.

La présente invention se propose de fournir une nouvelle poudre minérale, notamment de talc, kaolin ou mica, adaptée pour être incorporée comme charge fonctionnelle dans une matière thermoplastique en vue d'en augmenter le module d'élasticité en flexion dans des proportions significativement plus élevées que ce qui est obtenu avec les charges connues, et ce, sans réduction de la résistance au choc du matériau final (par rapport aux valeurs obtenues avec lesdites charges connues).

Par "poudre", on entend aussi bien un produit non compacté dans lequel les particules sont libres les unes par rapport aux autres, qu'un produit densifié où les particules ou certaines particules sont provisoirement liées en agglomérats.

La poudre minérale visée par l'invention est en particulier une poudre de talc, de kaolin ou de mica, et se caractérise par :

. une répartition granulométrique telle que la diamètre médian des particules D_{50} soit sensiblement compris entre 0,5 et 5 microns, le diamètre de coupure D_{95} inférieur à 10 microns et le diamètre de coupure D_{98} inférieur à 20 microns,

. une surface spécifique (BET) supérieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$,

. un indice de lamellarité élevé supérieur à 2,8 et préférentiellement à 4.

Par "diamètre médian D_{50} ", on entend un diamètre tel que 50 % des particules en poids ont une taille inférieure audit diamètre ; par "diamètre de coupure D_{95} ",

on entend un diamètre tel que 95 % des particules en poids ont une taille inférieure audit diamètre ; par "diamètre de coupure D_{98} ", on entend un diamètre tel que 98 % des particules en poids ont une taille inférieure audit diamètre. Pour des particules non sphériques, la taille est constituée par le diamètre sphérique équivalent (diamètre de Stocks). Toutes les mesures des diamètres D_{50} , D_{95} , D_{98} sont effectuées au moyen d'un appareil "sédigraph" (marque déposée) par sédimentation par gravité conformément à la norme AFNOR X11-683.

Par "surface spécifique (BET)", on entend l'aire de la surface des particules de la poudre rapportée à l'unité de masse, déterminée selon la méthode BET par la quantité d'argon adsorbée à la surface desdites particules de façon à former une couche monomoléculaire recouvrant complètement ladite surface (mesure selon la méthode BET, norme AFNOR X 11 - 621 et 622).

"L'indice de lamellarité" caractérise la forme de la particule et plus particulièrement son aplatissement (grande dimension/épaisseur). Dans tout ce qui suit, cet indice de lamellarité sera mesuré par l'écart entre, d'une part, la valeur de la dimension moyenne des particules de la poudre obtenue par une mesure de granulométrie par diffraction laser Malvern en voie humide, (norme AFNOR NFX11-666) et d'autre part, la valeur du diamètre moyen D_{50} obtenue par une mesure par sédimentation au moyen d'un "Sédigraph" (norme AFNOR X11-683), cet écart étant rapporté au diamètre moyen D_{50} . On pourra se reporter à l'article "G. BAUDET et J.P RONA, Ind. Min. Mines et Carr. Les techn. juin juillet 1990 pp 55-61" qui montre que cet indice est corrélé au rapport moyen de la plus grande dimension de la particule à sa plus petite dimension.

Par "lamellarité élevée", on entend une poudre dont l'indice de lamellarité est grand, et en particulier supérieur à 2,8.

Les paramètres de granulométrie et de lamellarité sont supposés mesurés sur les particules élémentaires dont est constituée la poudre. Ces mesures visant la géométrie des particules peuvent être perturbées par l'introduction d'additifs susceptibles d'entraîner une floculation ou une agglomération des particules élémentaires (masquant celles-ci lors de la caractérisation). Les mesures seront donc effectuées après élimination éventuelle de ces additifs afin de revenir à la forme naturelle de la poudre (ensemble de particules élémentaires).

La poudre conforme à l'invention associe une granulométrie fine ou très fine et une lamellarité élevée et peut être fabriquée par le procédé suivant :

(a) on met le minéral en suspension dans un liquide avec une granulométrie initiale prédéterminée,

(b) on soumet la suspension à une opération de délamination adaptée pour réaliser une séparation de feuillets des particules et obtenir une granulométrie inférieure à la granulométrie initiale,

(c) on soumet ensuite la suspension à une sélection de façon à éliminer les particules de taille supérieure à une taille prédéterminée,

(d) on sèche la suspension,

(e) on traite les particules minérales de façon à limiter la création de liaisons fortes irréversibles entre celles-ci.

Le minéral, en particulier talc, kaolin ou mica, est de préférence choisi avec une granulométrie initiale de diamètre médian D_{50} supérieur à 5 microns, l'opération de délamination conduisant à une granulométrie de diamètre médian D_{50} inférieur à 5 microns. En outre, la

7

sélection est en particulier réalisée pour éliminer au moins 98 % des grosses particules de diamètre supérieur à 20 microns.

Par "minéral de type lamellaire", on entend
5 un minéral dont la structure est constituée par un empilement de feuillets élémentaires. Le procédé de l'invention peut en particulier être mis en oeuvre en utilisant comme minéral du talc, et en particulier un talc macrocristallin prébroyé dont le caractère lamellaire est le
10 plus prononcé ; par "talc macrocristallin", on entend un talc qui contient naturellement des cristaux élémentaires de grande dimension (notamment supérieure à 15 microns) observables sur des lames minces, par opposition à des talcs microcristallins ayant naturellement des cristaux
15 élémentaires de faible dimension. On choisira avantageusement un talc macrocristallin prébroyé présentant un diamètre médian D₅₀ supérieur à 10 microns.

Dans tout ce qui suit, on entend par "talc" soit le minéral silicate de magnésium hydraté, soit le
20 minéral chlorite (silicate de magnésium et d'aluminium hydraté), soit un mélange des deux, associé le cas échéant à d'autres minéraux (dolomite,...), soit encore, une substance minérale issue du talc et présentant des propriétés analogues.

25 Par "séchage", on entend toute opération tendant à réduire la quantité d'eau de la suspension. Ce séchage peut en particulier être réalisé par atomisation ou granulation-séchage.

Le procédé de l'invention peut être mis en
30 oeuvre selon le mode préférentiel de mise en oeuvre suivant :

L'opération de délaminage est avantageusement réalisée par broyage en disposant dans la suspension une charge broyante et en créant une agitation de

la suspension jusqu'à obtenir des particules minérales présentant un diamètre médian D_{50} sensiblement compris entre 0,5 et 5 microns, et une surface spécifique (BET) supérieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$,

5 La sélection est en particulier une sélection hydrodynamique exécutée de façon à obtenir un diamètre de coupure D_{95} inférieur à 10 microns et un diamètre de coupure D_{98} inférieur à 20 microns.

Dans l'opération de broyage, la charge
10 broyante est constituée par des "billes", ce terme devant être pris dans sa signification la plus générale "d'éléments broyants adaptés pour engendrer par agitation une attrition des particules solides contenues dans la suspension", la forme de ces éléments, généralement sphérique ou sphéroïde,
15 n'étant pas limitative.

L'opération de sélection hydrodynamique est connue en elle-même et opère par sédimentation différentielle : elle permet de séparer les particules en fonction de leur taille (en fait de leur poids) et de
20 sélectionner une répartition désirée (en l'exemple $D_{95} < 10 \text{ } \mu\text{m}$ et $D_{98} < 20 \text{ } \mu\text{m}$).

Les analyses ont montré que la poudre obtenue par mise en oeuvre du procédé de l'invention combine les caractéristiques précédemment indiquées, à
25 savoir de façon résumée : une granulométrie fine ou très fine et une lamellarité élevée. Les expérimentations effectuées au moyen de ladite poudre ont permis de constater, de façon inattendue, que celle-ci engendre, lorsqu'elle est utilisée comme charge fonctionnelle dans une
30 matière thermoplastique, une augmentation significative du module d'élasticité en flexion du matériau final obtenu par rapport à une charge comparable connue (c'est-à-dire de même nature chimique et présentant une granulométrie comparable) et ce, sans réduction de la résistance au choc du matériau

9

final. Le module d'élasticité en flexion est généralement augmenté d'au moins 15 %, ce qui constitue un résultat remarquable, la résistance au choc étant identique (aux erreurs de mesure près).

5 L'invention est l'aboutissement de tâtonnements et essais qui, en premier lieu, ont conduit à remettre en cause le préjugé de l'art antérieur en faveur d'une utilisation de poudres de plus en plus fines. Les inventeurs ont en particulier réalisé une campagne d'essais
10 en fabriquant par broyage à sec des poudres de diverses granulométries s'étalant depuis des poudres fines ($D_{50} = 5 \mu\text{m}$) jusqu'à des poudres de très grande finesse ($D_{50} = 0,5 \mu\text{m}$) : ils ont pu démontrer que, en fait, le module d'élasticité en flexion passe par un maximum puis
15 décroît lorsque la finesse de la poudre augmente, de sorte qu'il est illusoire de s'attacher à fabriquer des poudres de plus en plus fines : paradoxalement, au-dessous d'une valeur, on obtient un effet opposé à celui recherché.

Cette mise en évidence a conduit les
20 inventeurs à abandonner la technique de broyage à sec (dont l'intérêt essentiel est de permettre d'atteindre industriellement de grande finesse) et à explorer d'autres techniques et en particulier la technique de délaminage par broyage humide en tentant de pallier le défaut qui interdit
25 actuellement l'utilisation de cette technique, à savoir une chute de la résistance aux chocs des matériaux plastiques obtenus. Les inventeurs ont mis en évidence que la combinaison des opérations de traitement suivantes du minéral de départ :

30 . délaminage pour obtenir un indice de lamellarité élevé et une répartition granulométrique spécifique -définie précédemment-,

. sélection pour sélectionner une fraction spécifique -définie précédemment- de cette répartition,

10

. séchage et traitement des particules minérales pour limiter l'apparition de liaisons fortes entre celles-ci,

permettait d'obtenir une poudre minérale qui combinait une
5 répartition granulométrique fine du type prédéfini et une lamellarité élevée (supérieure à 2,8 et généralement supérieure à 4), et conduisait aux performances précédemment décrites (augmentation du module d'élasticité en flexion, constance de la résistance aux chocs) lorsqu'elle était
10 incorporée comme charge fonctionnelle dans une matière thermoplastique. Ce résultat est difficilement explicable à l'heure actuelle.

Il convient de noter que le traitement des particules minérales pour limiter l'apparition de liaisons
15 fortes est impératif. En effet, le délaminage du minéral crée de nouvelles surfaces qui ont une propension à développer des liaisons (et notamment des liaisons fortes) entraînant la formation d'agglomérats stables : on a pu mettre en évidence que ces agglomérats entraînent une chute
20 considérable de la résistance aux chocs s'ils demeurent lors de l'incorporation de la poudre dans la matière thermoplastique. Par la neutralisation des liaisons fortes, le traitement visé évite la formation de ces agglomérats ou les rend spontanément destructibles lorsqu'ils sont disposés
25 dans une phase organique liquide ou visqueuse. Ce traitement consiste avantageusement à ajouter à la suspension, avant séchage complet, un additif apte à s'adsorber à la surface des particules minérales. Cet additif est de préférence un composé à chaînes carbonées hydrophobes portant des radicaux
30 polaires, en particulier de la famille des amines, des silanes, des siloxanes, des alcools ou des acides. Ces radicaux s'adsorbent sur les surfaces créés lors du délaminage du minéral et neutralisent leur propension à développer des liaisons fortes. Pour réduire les pertes

ΛΛ

d'additif, celui-ci est de préférence ajouté à la suspension après la sélection hydrodynamique avant le séchage ou au début de celui-ci. La quantité d'additif peut notamment être comprise entre 0,1 % et 2 % en poids par rapport au poids de minéral.

Il faut aussi souligner que le minéral de départ à l'état divisé qui est soumis au procédé de l'invention, doit être relativement grossier (D_{50} supérieur à 5 microns et préférentiellement supérieur à 10 microns). Dans le cas contraire, on ne réussit pas à obtenir une poudre dont l'indice de lamellarité est suffisamment élevé (cet indice demeurant alors inférieur à 2,8), et le module d'élasticité en flexion du matériau final n'est pas significativement amélioré par rapport à celui obtenu avec des charges minérales connues comparables.

De préférence, le minéral de départ est mis en suspension dans de l'eau en présence d'un agent dispersant de façon que le poids de matière sèche rapporté au poids total de la suspension soit sensiblement compris entre 10 % et 60 %.

On obtient ainsi une suspension homogène apte à subir l'opération de broyage (b) dans les meilleures conditions.

Cette opération de broyage est avantageusement réalisée de façon à obtenir un diamètre médian D_{50} des particules sensiblement compris entre 1 et 3,5 microns et une surface spécifique sensiblement comprise entre 15 et 40 m^2/g . L'ajustement des conditions de mise en oeuvre du broyage pour obtenir de telles valeurs est à la portée de l'homme du métier ; ces valeurs paraissent conduire à une augmentation plus importante du module d'élasticité en flexion lorsque la poudre est utilisée comme charge fonctionnelle.

Selon un mode de mise en oeuvre avantageux, il est en particulier possible de disposer dans la suspension des billes ayant un diamètre moyen sensiblement compris entre 0,5 et 3 mm, en quantité telle que le volume
5 de billes soit compris entre 60 % et 90 % du volume total (suspension et billes). L'énergie de broyage peut notamment être ajustée à une valeur comprise entre 200 et 400 kilowatt.heure par tonne, la durée du broyage étant fonction de la nature de la poudre et de sa granulométrie de
10 départ, et réglée dans chaque cas pour atteindre les valeurs désirées du diamètre médian D_{50} et de la surface spécifique.

L'opération de sélection hydrodynamique est de préférence réalisée en prévoyant un recyclage des
15 particules les plus grosses rejetées vers une nouvelle opération de broyage. Cette sélection hydrodynamique peut en particulier être exécutée dans un sélecteur à turbines (centrifugation de la suspension dans une turbine munie de fentes de sélection) ou dans un hydrocyclone (création d'un
20 vortex de séparation et sélection) ou dans une centrifugeuse à vis sans fin d'extraction (centrifugation de la suspension dans un bol et séparation par vis d'extraction).

Le séchage de la suspension est avantageusement réalisé de façon à atteindre un taux
25 résiduel de liquide inférieur à 1 %, ce qui permet ensuite une utilisation directe de la poudre comme charge fonctionnelle ; en pratique ce taux résiduel sera de préférence abaissé au-dessous de 0,5 % pour faciliter cette utilisation directe.

30 Dans le procédé de l'invention, la poudre est de préférence réalisée à l'état compacté de façon à se présenter sous forme d'agglomérats (provisaires) de particules plus faciles à manipuler, en choisissant un mode de séchage approprié, en particulier atomisation ou

13

granulation-séchage. Il convient de souligner que lors de leur incorporation dans la matière thermoplastique, ces agglomérats (au sein desquels les particules sont liées par de simples forces de Van der Waals) se dispersent spontanément lors du mélange et de l'agitation, du fait de la neutralisation préalable des liaisons fortes susceptibles d'apparaître entre particules.

Selon un premier mode de mise en oeuvre, le séchage est réalisé par atomisation, précédée le cas échéant d'une concentration en matière sèche pour obtenir un poids de matière sèche sensiblement compris entre 40 % et 60 % du poids total.

Selon un autre mode de mise en oeuvre, le séchage est réalisé par granulation-séchage consistant à former dans un premier temps des agglomérats de particules et à les chauffer pour en extraire une partie de l'eau sous forme de vapeur, cette granulation-séchage étant, le cas échéant, précédée d'une concentration en matière sèche pour obtenir un poids de matière sèche sensiblement compris entre 50 % et 90 % du poids total.

L'invention s'étend aux applications de la poudre ainsi fabriquée et en particulier aux applications de celle-ci comme charge fonctionnelle dans une matière thermoplastique en vue d'en augmenter le module d'élasticité en flexion pour une résistance au choc donnée.

De telles applications permettent notamment, en utilisant du talc comme minéral de départ, de fabriquer des pièces en matière thermoplastique à base de polypropylène ayant des modules d'élasticité en flexion supérieurs d'au moins 15 % à ceux des pièces obtenues au moyen des charges minérales comparables connues. Le procédé de fabrication de ces pièces se caractérise en particulier en ce que :

14

. on utilise comme charge fonctionnelle une poudre de talc traitée conformément au procédé défini précédemment,

5 . on mélange ladite poudre de talc à la matière thermoplastique à l'état fondu, le cas échéant avec des additifs (stabilisant, pigment, agent glissant, antistatique...), de façon que la proportion pondérale de talc soit comprise entre 5 % et 35 % par rapport à la matière thermoplastique,

10 . on réalise une opération de formage à partir du mélange précité de façon à obtenir une pièce à la forme désirée et à orienter les particules de talc selon des directions préférentielles.

Les conditions spécifiques suivantes
15 permettent de fabriquer des pièces intérieures d'automobile de faible épaisseur telle que tableau de bord, au moyen d'une matière thermoplastique à base de polypropylène contenant une proportion minoritaire d'élastomère :

. on utilise une poudre de talc conforme à
20 l'invention ayant un diamètre médian D_{50} des particules sensiblement compris entre 0,5 et 2,5 microns, un diamètre de coupure D_{95} inférieur à 8 microns, un diamètre de coupure D_{98} inférieur à 15 microns, et une surface spécifique (BET) sensiblement comprise entre 15 et 25 m²/g,

25 . on mélange ladite poudre de talc à la matière thermoplastique à l'état fondu de façon que la proportion pondérale de talc soit sensiblement comprise entre 15 % et 25 % par rapport à la matière thermoplastique,

. on réalise le formage dans un moule
30 présentant des paroi parallèles de grande surface par rapport à l'épaisseur dudit moule, la matière étant injectée sous pression à travers des moyens d'injection (buses ou filières) propres à engendrer une orientation des particules de talc parallèles aux parois de grande surface du moule.

15

Un tel procédé permet en particulier de fabriquer des pièces en matière thermoplastique à base de copolymère d'éthylène et de propylène qui se caractérisent en ce qu'elles contiennent une proportion de talc égale à 25
5 % (± 1 %) par rapport à la matière thermoplastique, et en ce qu'elles présentent un module d'élasticité en flexion égal (± 5 % près) à 2 600 mégapascals, et une résistance au choc égale à 40 kilojoules/m² (± 5 % près) (résistance CHARPY non entaillée à - 20° C).

10 Les exemples qui suivent illustrent le procédé de traitement conforme à l'invention, les caractéristiques des poudres obtenues et les performances auxquelles celles-ci conduisent lorsqu'elles sont utilisées comme charges fonctionnelles dans des matières
15 thermoplastiques.

EXEMPLE 1 PREPARATION D'UNE POUDRE DE TALC
CONFORME A L'INVENTION

A/ Mise en suspension du minéral lamellaire

Pour la préparation d'une suspension de
20 talc, on introduit successivement :

- . 48 kg d'eau;
- . 800 g d'un agent dispersant type "Polysel S (BASF)", soit 0,8-0,9 % d'une solution commerciale par rapport au talc sec en pondéral,
- 25 . 32 kg de minéral lamellaire (talc) grossier (granulométrie : 0 - 100 μ m) (provenant de la mine de Val Chisone en Italie).

Cette étape permet de mouiller complètement le talc et d'obtenir une suspension dont la viscosité est
30 compatible avec l'étape de broyage.

B/ Délaminage du talc lamellaire

Cette opération s'effectue par attrition au moyen d'un broyeur type Alpine Discoplex 500 ADP ayant une chambre de broyage de 10 litres. Le broyeur est revêtu de

16

polyuréthane afin d'éviter le grisaillement du talc par usure du revêtement acier. On introduit dans la chambre de broyage une charge en bille de 80 % en volume environ. Les billes utilisées sont en oxyde de zirconium ($Zr_2 O_3$). Le diamètre des billes est de 1 mm. La suspension de talc est alimentée dans le broyeur par une pompe à vis excentrique à un débit de 420 kg/h de pulpe. L'attrition est effectuée à une vitesse de rotation du rotor central de 380 tours/minute en circuit fermé sur le batch pendant le temps nécessaire afin d'obtenir la finesse désirée (contrôlée si nécessaire par diffraction laser) et correspond à une énergie consommée de 305 kw.h/t.

La température ($T^\circ < 65^\circ C$) et la viscosité de la suspension sont contrôlées pendant toute l'opération de délaminage et peuvent être ajustées par ajout de dispersant dans celle-ci.

Le produit récupéré est ensuite analysé par "Sédigraph" ou diffraction laser afin de contrôler le délaminage. L'étape de délaminage est réalisée en circuit fermé permettant de contrôler directement l'énergie introduite.

C/ Sélection en voie humide du produit délaminé

L'opération de sélection hydrodynamique est réalisée à l'aide d'un sélecteur à turbine "Alpine AHP 200" à partir de la suspension broyée humide précédente.

L'alimentation de la suspension diluée à 14,3 % d'extrait sec se fait avec un débit de 2700 l/heure, soit un débit de talc sec de 425 kg/h. La vitesse de sélection de la turbine est réglée à une vitesse comprise entre 2700 et 3500 tours/minute ; le débit d'extraction des refus est réglé à l'aide d'une pompe à vis excentrique entre 180 et 270 l/h afin d'obtenir la finesse désirée des particules.

17

Les produits "fins" sélectionnés sont récupérés avec un rendement pondéral de 60 à 80 % correspondant à une énergie consommée comprise entre 5 et 50 kW.h/t. Ils sont concentrés par centrifugation jusqu'à obtenir un taux résiduel liquide/solide voisin de 30 à 40 %.

Les produits ont été caractérisés par répartition granulométrique surface spécifique (BET) et indice de lamellarité. Le tableau 1 correspond à des poudres de talc obtenues conformément à l'invention. Le tableau 2 donné à titre de témoin correspond à des poudres obtenues par micronisation à sec à l'aide d'un dispositif de type "jet-mill" correspondant à l'art antérieur et provenant d'un minerai de talc lamellaire de la mine de Val Chisone en Italie.

15

TABLEAU 1

EXEMPLES	A	B	C
PROPRIETES DU TALC			
Distribution granulométrique :			
20 D95 (μm)	5,2	6,2	5,4
D50 (μm)	1,3	1,6	1,1
D98 (μm)	6,8	8,1	6,5
Surface spécifique			
BET (m^2/g)	19,0	16,5	20,5
25 Indice lamellarité	10	9	9

TABLEAU 2

EXEMPLES	D	E
PROPRIETES DU TALC		
Distribution granulométrique :		
30 D95 (μm)	10,0	8,0
D50 (μm)	3,8	3,1
D98 (μm)	12,0	10,0
Surface spécifique		
35 BET (m^2/g)	7,0	10,0
Indice lamellarité	1,5	2,5

14

D/ Séchage de la suspension

Les produits "fins" sélectionnés et concentrés sont séchés dans une étuve ventilée à une température comprise entre 60 et 80° C jusqu'à obtenir un taux résiduel liquide/solide inférieur à 0,5 % en poids. Avant séchage complet, on traite le talc avec un additif type octylamine, dans une concentration pondérale de 0,3 % par rapport au talc sec.

10 EXEMPLE 2 : APPLICATION DE LA POUDRE COMME CHARGE FONCTIONNELLE DANS UN POLYPROPYLENE

Un mélange d'une matière thermoplastique à base de copolymère d'éthylène et de propylène, type "PPT 1052 (Hoechst)" et de la poudre de talc préparée à l'exemple précédent est réalisé à l'état fondu dans une extrudeuse bi-vis corotative "Clextral BC21". La proportion de talc introduite étant égale à 25 %, le compound est obtenu à un débit de 3 kg/h, le fourreau étant maintenu à une température voisine de 200° C et la vitesse de bi-vis comprise entre 250 et 300 tours/minute.

Le mélange, coupé sous forme de granulés, est injecté sur une presse "ARBURG (305 ECO Allrounder)" dans un moule donnant des éprouvettes de type ISO 3167.

Les mesures de chocs Chapy et de module en flexion sont réalisées sur ces éprouvettes ISO selon respectivement les normes ISO 179 et ISO 178.

Une comparaison entre les performances de différents compounds polypropylènes a été effectuée en utilisant comme talcs :

30 Tableau 3 : des poudres obtenues conformément à l'invention,

Tableau 4 : à titre de témoin, des poudres obtenues par micronisation à sec à l'aide d'un dispositif type "jet-mill", correspondant à l'art antérieur.

19

TABLEAU 3

5	EXEMPLES	A	B	C
5	EXTRUSION DU MELANGE PP/TALC			
	Polypropylène (%)	75	75	75
	Talc (%)	25	25	25
10	PROPRIETES MECANQUES			
	Module d'élasticité en			
	FLEXION (Mpa)	2560	2530	2550
	Résistance au Choc CHARPY			
	1eU@-20°C (kJ/m ²)	42	38	40

TABLEAU 4

15	EXEMPLES	D	D
15	EXTRUSION DU MELANGE PP/TALC		
	Polypropylène (%)	75	75
	Talc (%)	25	25
20	PROPRIETES MECANQUES		
	Modules d'élasticité en		
	FLEXION (Mpa)	2200	2220
	Résistance au Choc CHARPY		
	1eU@-20°C (kJ/m ²)	41	42

25 Les résultats comparés des poudres obtenues conformément à l'invention (exemples A, B, C) et des poudres correspondant à l'art antérieur (exemples D, E) ont montré un accroissement de 15 % du module d'élasticité en flexion à même résistance au choc. Les talcs D et E sont des talcs

30 couramment employés dans l'industrie des compounds polypropylènes comme ayant le meilleur compromis module d'élasticité en flexion/résistance au choc.

Cette augmentation de 15 % du module d'élasticité en flexion du matériau obtenu permet de réduire

35 les dimensions des pièces fabriquées et se traduit

20

pratiquement par un allègement de 5 % de la pièce finie pour une rigidité donnée.

21
REVENDICATIONS

1/ - Procédé de traitement d'un minéral de type lamellaire se présentant sous forme de particules constituées d'empilements de feuillets élémentaires en vue
5 d'obtenir une charge fonctionnelle pour une matière polymère, caractérisé en ce que :

(a) on met le minéral en suspension dans un liquide avec une granulométrie initiale prédéterminée,

(b) on soumet la suspension à une opération
10 de délaminage adaptée pour réaliser une séparation de feuillets des particules et obtenir une granulométrie inférieure à la granulométrie initiale,

(c) on soumet ensuite la suspension à une sélection de façon à éliminer les particules de taille
15 supérieure à une taille prédéterminée,

(d) on sèche la suspension,

(e) on traite les particules minérales de façon à limiter la création de liaisons fortes irréversibles entre celles-ci.

20 2/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

(a) on met le minéral en suspension dans un liquide avec une granulométrie initiale de diamètre médian D_{50} supérieur à 5 microns,

(b) on soumet la suspension à une opération
25 de délaminage adaptée pour réaliser une séparation de feuillets des particules et obtenir une granulométrie de diamètre médian D_{50} inférieur à 5 microns,

(c) on soumet ensuite la suspension à une
30 sélection de façon à éliminer au moins 98 % des grosses particules de diamètre supérieur à 20 microns,

(d) on sèche la suspension,

22

(e) on traite les particules minérales de façon à limiter la création de liaisons fortes irréversibles entre celles-ci.

3/ - Procédé de traitement d'un minéral de type lamellaire se présentant à l'état divisé en vue d'obtenir une poudre de lamellarité élevée, caractérisé en ce qu'il combine les étapes de traitement suivantes :

(a) on met le minéral à l'état divisé en suspension dans un liquide, le minéral de départ présentant un diamètre médian D_{50} supérieur à 5 microns,

(b) on soumet ladite suspension à une opération de délaminage par broyage en disposant dans la suspension une charge broyante et en créant une agitation de la suspension jusqu'à obtenir des particules minérales présentant un diamètre médian D_{50} sensiblement compris entre 0,5 et 5 microns, et une surface spécifique (BET) supérieure à 10 m²/g,

(c) on soumet ensuite la suspension à une sélection hydrodynamique de façon à obtenir un diamètre de coupure D_{95} inférieur à 10 microns et un diamètre de coupure D_{98} inférieur à 20 microns,

(d) on sèche la suspension,

(e) on traite les particules minérales de façon à limiter la création de liaisons fortes irréversibles entre celles-ci.

4/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1, 2 ou 3 dans lequel le minéral de départ est du talc, du kaolin ou du mica.

5/ - Procédé de traitement selon la revendication 4, dans lequel on utilise comme minéral de départ un talc macrocristallin prébroyé.

6/ - Procédé de traitement selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise comme

23

minéral de départ un talc prébroyé présentant un diamètre médian D₅₀ supérieur à 10 microns.

7/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caractérisé en ce que (a) on met le minéral en suspension dans de l'eau en présence d'un agent dispersant de façon que le poids de matière sèche rapporté au poids total de la suspension soit sensiblement compris entre 10 % et 60 %.

8/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que (b) l'opération de délamination à laquelle est soumise la suspension est réalisée de façon à obtenir un diamètre médian D₅₀ des particules sensiblement compris entre 1 et 3,5 microns et une surface spécifique sensiblement comprise entre 15 et 40 m²/g.

9/ - Procédé de traitement selon la revendication 3 dans lequel (b) l'opération de broyage est réalisée en disposant dans la suspension une charge de billes en un matériau plus dur que le minéral, le volume de billes étant compris entre 60 % et 90 % du volume total (suspension et billes), les billes ayant un diamètre moyen sensiblement compris entre 0,5 et 3 mm.

10/ - Procédé de traitement selon la revendication 9, dans lequel (b) l'opération de broyage est réalisée avec une énergie de broyage sensiblement comprise entre 200 et 400 kilowatt.heure par tonne.

11/ - Procédé de traitement selon la revendication 3, dans lequel (c) les particules les plus grosses rejetées lors de la sélection hydrodynamique sont recyclées vers une nouvelle opération de broyage (b).

12/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que (e) le traitement des particules minérales est effectué avant séchage complet de la suspension par ajout d'un additif apte à s'adsorber à la

24

surface des particules en vue de neutraliser leur propension à développer des liaisons fortes.

13/ - Procédé de traitement selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'additif (e) est
5 ajouté à la suspension après la sélection hydrodynamique, avant le séchage ou au début de celui-ci.

14/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que (e) on ajoute
comme additif un composé à chaînes carbonées hydrophobes
10 portant des radicaux polaires.

15/ - Procédé de traitement selon la revendication 14, caractérisé en ce que (e) on ajoute comme additif un composé de la famille des amines, des silanes, des siloxanes, des alcools ou des acides.

16/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 12, 13, 14 ou 15, caractérisé en ce que (e) on ajoute l'additif de façon que son poids rapporté au poids
de minéral soit sensiblement compris entre 0,1 % et 2 %.

17/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que (d) le séchage
20 de la suspension est réalisé de façon à atteindre un taux résiduel de liquide/solide inférieur à 1 %.

18/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 17, permettant d'obtenir une poudre
25 compactée se présentant sous forme d'agglomérats de particules, dans lequel (d) le séchage est réalisé par atomisation, précédée le cas échéant d'une concentration en matière sèche pour obtenir un poids de matière sèche sensiblement compris entre 40 % et 60 % du poids total.

19/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 17, permettant d'obtenir une poudre
30 compactée se présentant sous forme d'agglomérats de particules, dans lequel (d) le séchage est réalisé par granulation-séchage consistant à former dans un premier

25

temps des agglomérats de particules et à les chauffer pour en extraire une partie de l'eau sous forme de vapeur, cette granulation-séchage étant, le cas échéant, précédée d'une concentration en matière sèche pour obtenir un poids de
5 matière sèche sensiblement compris entre 50 % et 90 % du poids total.

20/ - Poudre de talc, kaolin ou mica, présentant une surface spécifique (BET) supérieure à 10 m²/g, une répartition granulométrique telle que le diamètre médian
10 des particules D₅₀ soit sensiblement compris entre 0,5 et 5 microns, le diamètre de coupure D₉₅ inférieur à 10 microns et le diamètre de coupure D₉₈ inférieur à 20 microns, caractérisée en ce que, en combinaison avec les caractéristiques de granulométrie et de surface spécifique
15 précitées, ladite poudre possède un indice de lamellarité élevé supérieur à 2,8.

21/ - Poudre de talc, kaolin ou mica, selon la revendication 20 se présentant à l'état compacté sous forme d'agglomérats de particules, aptes à se redisperser
20 dans une phase liquide ou visqueuse.

22/ - Application de la poudre de talc, kaolin ou mica, conforme à l'une des revendications 20 ou 21, comme charge fonctionnelle dans une matière thermoplastique en vue d'en augmenter le module d'élasticité
25 en flexion pour une résistance au choc donnée.

23/ - Procédé de fabrication d'une pièce en matière thermoplastique à base de polypropylène, chargée au moyen d'une poudre minérale, caractérisé en ce que :

. on utilise une poudre de talc traitée
30 conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 19,

. on mélange ladite poudre de talc à la matière thermoplastique à l'état fondu de façon que la

26

proportion pondérale de talc soit comprise entre 5 % et 35 % par rapport à la matière thermoplastique,

. on réalise une opération de formage à partir du mélange précité de façon à obtenir une pièce à la forme désirée et à orienter les particules de talc selon des directions préférentielles.

24/ - Procédé selon la revendication 23 pour fabriquer une pièce intérieure d'automobile de faible épaisseur telle que tableau de bord, au moyen d'une matière thermoplastique à base de polypropylène contenant une proportion minoritaire d'élastomère, caractérisé en ce que :

. on utilise une poudre de talc ayant un diamètre médian D_{50} des particules sensiblement compris entre 0,5 et 2,5 microns, un diamètre de coupure D_{95} inférieur à 8 microns, un diamètre de coupure D_{98} inférieur à 15 microns, et une surface spécifique (BET) sensiblement comprise entre 15 et 25 m^2/g ,

. on mélange ladite poudre de talc à la matière thermoplastique à l'état fondu de façon que la proportion pondérale de talc soit sensiblement comprise entre 15 % et 25 % par rapport à la matière thermoplastique,

. on réalise le formage dans un moule présentant des paroi parallèles de grande surface par rapport à l'épaisseur dudit moule, la matière étant injectée sous pression à travers des moyens d'injection propres à engendrer une orientation des particules de talc parallèles aux parois de grande surface du moule.

25/ - Pièce en matière thermoplastique à base de copolymère d'éthylène et polypropylène, fabriquée conformément au procédé selon l'une des revendications 23 ou 24, caractérisée en ce qu'elle contient une proportion de talc égale à 25 % (± 1 %) par rapport à la matière thermoplastique, et en ce que son module d'élasticité en flexion est égal (± 5 % près) à 2 600 mégapascals, et sa

27

résistance du choc égale à 40 kilojoules/m² (à ± 5 % près)
(résistance CHARPY non entaillée à - 20° C).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09C3/04 C09C1/28 C09C1/42 C09C1/40

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)

IPC 6 C09C

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 268 (C-444), 29 August 1987 & JP 62 072739 A (SUMITOMO CHEM. CO.), 3 April 1987, see abstract ---	20, 22
X	WO 95 17998 A (TALC DE LUZENAC) 6 July 1995 see page 6, line 28 - page 7, line 27 ---	20-23
X	WO 97 12002 A (ENGELHARD CORP.) 3 April 1997 see page 3, paragraph 3 see page 11, last paragraph - page 12, line 1; claims 1-7 ---	20
A	---	1-4, 9, 10
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 1998

Date of mailing of the international search report

09/07/1998

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

Van Bellingen, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00569

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 96 24639 A (ENGELHARD CORP.) 15 August 1996 see claim 1 ---	20
A	W0 97 02323 A (ENGELHARD CORP.) 23 January 1997 see claim 1 -----	1,18,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9517998 A	06-07-1995	FR 2714326 A	30-06-1995
		AU 1319595 A	17-07-1995
		CA 2178336 A	06-07-1995
		EP 0737123 A	16-10-1996
		FI 962675 A	28-06-1996
WO 9712002 A	03-04-1997	US 5645635 A	08-07-1997
		AU 6287996 A	17-04-1997
WO 9624639 A	15-08-1996	AU 4919296 A	27-08-1996
		US 5645635 A	08-07-1997
		US 5749958 A	12-05-1998
WO 9702323 A	23-01-1997	US 5624488 A	29-04-1997
		AU 5367196 A	05-02-1997
		EP 0846147 A	10-06-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e Internationale No

PCT/FR 98/00569

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C09C3/04 C09C1/28 C09C1/42 C09C1/40		
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) CIB 6 C09C		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 268 (C-444), 29 août 1987 & JP 62 072739 A (SUMITOMO CHEM. CO.), 3 avril 1987, voir abrégé ---	20, 22
X	WO 95 17998 A (TALC DE LUZENAC) 6 juillet 1995 voir page 6, ligne 28 - page 7, ligne 27 ---	20-23
X	WO 97 12002 A (ENGELHARD CORP.) 3 avril 1997 voir page 3, alinéa 3 voir page 11, dernier alinéa - page 12, ligne 1; revendications 1-7 ---	20
A	--- -/--	1-4, 9, 10
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 juin 1998		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09/07/1998
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 Van Bellingen, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den .e Internationale No

PCT/FR 98/00569

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités. avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 24639 A (ENGELHARD CORP.) 15 août 1996 voir revendication 1 ---	20
A	WO 97 02323 A (ENGELHARD CORP.) 23 janvier 1997 voir revendication 1 -----	1,18,20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. le Internationale No

PCT/FR 98/00569

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9517998 A	06-07-1995	FR 2714326 A	30-06-1995
		AU 1319595 A	17-07-1995
		CA 2178336 A	06-07-1995
		EP 0737123 A	16-10-1996
		FI 962675 A	28-06-1996
WO 9712002 A	03-04-1997	US 5645635 A	08-07-1997
		AU 6287996 A	17-04-1997
WO 9624639 A	15-08-1996	AU 4919296 A	27-08-1996
		US 5645635 A	08-07-1997
		US 5749958 A	12-05-1998
WO 9702323 A	23-01-1997	US 5624488 A	29-04-1997
		AU 5367196 A	05-02-1997
		EP 0846147 A	10-06-1998