

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 913 428**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **07 01595**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 09 D 1/00** (2006.01), C 09 C 3/10, B 02 C 23/06,  
C 01 F 11/18, C 08 F 220/00, C 08 K 9/04

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 05.03.07.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 12.09.08 Bulletin 08/37.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *COATEX S.A.S Société par actions  
simplifiée* — FR.

⑦② Inventeur(s) : SUAU JEAN MARC, MONGOIN  
JACQUES, RUHLMANN DENIS et GUERRET OLI-  
VIER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : COATEX.

⑤④ UTILISATION DANS UNE PEINTURE, D'UN CARBONATE DE CALCIUM BROYÉ À SEC AVEC UN  
COPOLYMÈRE DE L'ACIDE (METH) ACRYLIQUE AVEC UNE FONCTION ALCOXY OU HYDROXY  
POLYALKYLENEGLYCOL.

⑤⑦ L'invention réside dans l'utilisation dans une peinture  
d'un carbonate de calcium caractérisé en ce qu'il est obtenu  
par un broyage à sec d'une part, et en ce qu'il est broyé à  
sec en présence d'un agent d'aide au broyage qui est un co-  
polymère de l'acide (méth)acrylique avec un monomère  
portant une fonction alcoxy ou hydroxy polyalkylène glycol  
d'autre part. L'invention concerne aussi les peintures ainsi  
obtenues.

FR 2 913 428 - A1



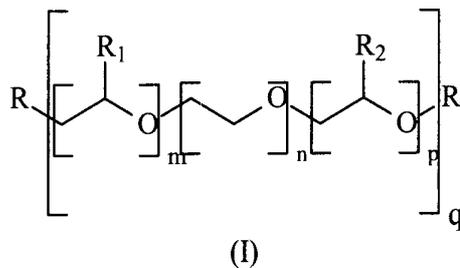
**UTILISATION DANS UNE PEINTURE, D'UN CARBONATE DE CALCIUM  
BROYE A SEC AVEC UN COPOLYMERE DE L'ACIDE (METH)ACRYLIQUE  
AVEC UNE FONCTION ALCOXY OU HYDROXY  
POLYALKYLENEGLYCOL**

5

La présente invention concerne le domaine des peintures, lesdites peintures contenant au moins une matière minérale qui est un carbonate de calcium obtenu par broyage à sec.

10 Un premier objet de l'invention consiste en l'utilisation dans une peinture, d'un carbonate de calcium caractérisé en ce que ledit carbonate est broyé à sec en présence d'un agent d'aide au broyage d'une part, et en ce que l'agent d'aide au broyage d'autre part est un copolymère constitué :

- 15 a) d'au moins un monomère anionique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs mélanges,
- b) et d'au moins un monomère non ionique, de formule (I) :



20 dans laquelle :

- m, n, p et q sont des entiers tels que : m, n, p ≤ 150, q ≥ 1, et 5 ≤ (m+n+p)q ≤ 150, et préférentiellement 15 ≤ (m+n+p)q ≤ 120,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 25 - R<sub>2</sub> 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, 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, ou encore au groupe constitué par l'acrylamide et le méthacrylamide,

- 5 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, préférentiellement 1 à 4 atomes de carbone, R' étant très préférentiellement le radical méthyle,

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

10

- c) et éventuellement d'au moins un autre monomère choisi parmi l'anhydride (méth)acrylique, le (méth)acrylamide, ou parmi les esters (méth)acryliques, tels que préférentiellement les acrylates et méthacrylates ayant de 1 à 20 atomes de carbone dans leur radical ester, tels que très préférentiellement les acrylates de méthyle, d'éthyle, d'isopropyle, de n-propyle, d'isobutyle, de n-butyle, de ter-butyle, de 2-éthylhexyle, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, les méthacrylates hydroxylés tels que ceux d'hydroxyéthyle et d'hydroxypropyle, ou parmi des monomères vinyliques aromatiques tels que préférentiellement le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, le styrène sulfonate, ou l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique, ou parmi les monomères organophosphatés, tels que préférentiellement les phosphates d'acrylate et de méthacrylate d'éthylène glycol, ou les phosphates d'acrylate et de méthacrylate d'oxyéthylène et / ou d'oxypropylène glycol, et de leurs mélanges.

25

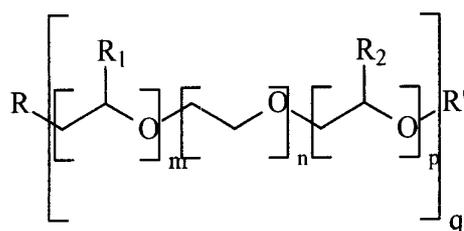
On pourra désigner cet agent d'aide au broyage à travers l'expression de copolymère de l'acide (méth)acrylique avec un monomère portant une fonction alcoxy ou hydroxy polyalkylèneglycol.

30

Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en pourcentage en poids des monomères (la somme des pourcentages en poids de tous les monomères étant égale à 100 %) :

a) de 0,5 % à 50 %, préférentiellement de 1 % à 25 %, très préférentiellement de 5 % à 20 %, d'au moins un monomère anionique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs mélanges,

5 b) de 50 % à 99,5 %, préférentiellement de 75 % à 99 %, très préférentiellement de 80 % à 95 %, d'au moins un monomère non ionique, de formule (I) :



(I)

10 dans laquelle :

- m, n, p et q sont des entiers tels que :  $m, n, p \leq 150$ ,  $q \geq 1$ , et  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 15 -  $R_2$  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, ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au
- 20 groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées, ou encore au groupe constitué par l'acrylamide et le méthacrylamide,
- $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes
- 25 de carbone, préférentiellement 1 à 4 atomes de carbone,  $R'$  étant très préférentiellement le radical méthyle,

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

c) et de 0 % à 50 % d'au moins un autre monomère choisi parmi l'anhydride

30 (méth)acrylique, le (méth)acrylamide, ou parmi les esters (méth)acryliques, tels que préférentiellement les acrylates et méthacrylates ayant de 1 à 20 atomes de

carbone dans leur radical ester, tels que très préférentiellement les acrylates de méthyle, d'éthyle, d'isopropyle, de n-propyle, d'isobutyle, de n-butyle, de t-butyle, de 2-éthylhexyle, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, les méthacrylates hydroxylés tels que ceux d'hydroxyéthyle et d'hydroxypropyle, ou parmi des  
5 monomères vinyliques aromatiques tels que préférentiellement le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, le styrène sulfonate, ou l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique, ou parmi les monomères organophosphatés, tels que préférentiellement les phosphates d'acrylate et de méthacrylate d'éthylène glycol, ou les phosphates d'acrylate et de méthacrylate d'oxyéthylène et / ou  
10 d'oxypropylène glycol, et de leurs mélanges.

Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que ledit copolymère est obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, et est éventuellement partiellement ou totalement  
15 neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'un cation monovalent ou polyvalent, lesdits agents étant choisis préférentiellement parmi l'ammoniaque ou parmi les hydroxydes et / ou oxydes de calcium, de magnésium, ou parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium, ou parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et / ou cycliques telles que préférentiellement la  
20 stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la morpholine, et de manière préférentielle en ce que l'agent de neutralisation est choisi parmi la triéthanolamine et l'hydroxyde de sodium.

25 Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que ledit copolymère est obtenu par des procédés de polymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée  
30 et préférentiellement par la polymérisation contrôlée par des nitroxydes (NMP) ou par des cobaloxymes, par la polymérisation par transfert d'atome radicalaire (ATRP), par la polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés, choisis parmi des carbamates, des dithioesters ou des trithiocarbonates (RAFT) ou des xanthates.

Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que ledit copolymère 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 préférentiellement au groupe  
5 constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

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

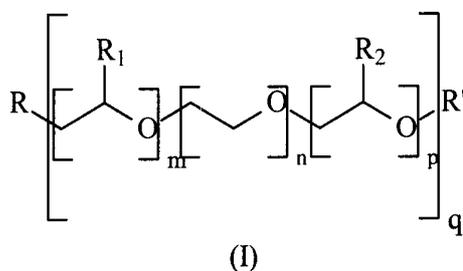
Cette utilisation est aussi caractérisée en ce qu'on met en œuvre de 0,05 % à 5 %,  
10 préférentiellement de 0,1 % à 3 %, très préférentiellement de 0,1 % à 1 % en poids sec dudit copolymère, par rapport au poids sec de carbonate de calcium pendant le broyage à sec dudit carbonate.

Un deuxième objet de l'invention est constitué des peintures obtenues par utilisation du  
15 carbonate de calcium broyé à sec selon l'invention.

## REVENDICATIONS

1 – Utilisation dans une peinture d'un carbonate de calcium caractérisé en ce que ledit carbonate est broyé à sec en présence d'un agent d'aide au broyage d'une part, et en ce  
5 que l'agent d'aide au broyage d'autre part est un copolymère constitué :

- a) d'au moins un monomère anionique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs mélanges,
- 10 b) et d'au moins un monomère non ionique, de formule (I) :



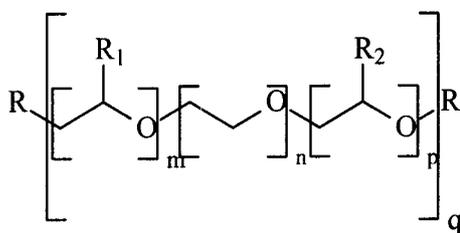
dans laquelle :

- m, n, p et q sont des entiers tels que : m, n, p  $\leq$  150, q  $\geq$  1, et 5  $\leq$  (m+n+p)q  $\leq$  150, et préférentiellement 15  $\leq$  (m+n+p)q  $\leq$  120,
  - R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>2</sub> 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, ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  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, ou encore au  
20 groupe constitué par l'acrylamide et le méthacrylamide,
  - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, préférentiellement 1 à 4 atomes de carbone, R' étant très préférentiellement le radical méthyle,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- 25

c) et éventuellement d'au moins un autre monomère choisi parmi l'anhydride (méth)acrylique, le (méth)acrylamide, ou parmi les esters (méth)acryliques, tels que préférentiellement les acrylates et méthacrylates ayant de 1 à 20 atomes de carbone dans leur radical ester, tels que très préférentiellement les acrylates de méthyle, d'éthyle, d'isopropyle, de n-propyle, d'isobutyle, de n-butyle, de ter-butyle, de 2-éthylhexyle, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, les méthacrylates hydroxylés tels que ceux d'hydroxyéthyle et d'hydroxypropyle, ou parmi des monomères vinyliques aromatiques tels que préférentiellement le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, le styrène sulfonate, ou l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique, ou parmi les monomères organophosphatés, tels que préférentiellement les phosphates d'acrylate et de méthacrylate d'éthylène glycol, ou les phosphates d'acrylate et de méthacrylate d'oxyéthylène et / ou d'oxypropylène glycol, et de leurs mélanges.

2 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en pourcentage en poids des monomères (la somme des pourcentages en poids de tous les monomères étant égale à 100 %) :

- a) de 0,5 % à 50 %, préférentiellement de 1 % à 25 %, très préférentiellement de 5 % à 20 %, d'au moins un monomère anionique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs mélanges,
- b) de 50 % à 99,5 %, préférentiellement de 75 % à 99 %, très préférentiellement de 80 % à 95 %, d'au moins un monomère non ionique, de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- m, n, p et q sont des entiers tels que : m, n, p  $\leq$  150, q  $\geq$  1, et 5  $\leq$  (m+n+p)q  $\leq$  150, et préférentiellement 15  $\leq$  (m+n+p)q  $\leq$  120,

- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>2</sub> 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, ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  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, ou encore au groupe constitué par l'acrylamide et le méthacrylamide,
  - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, préférentiellement 1 à 4 atomes de carbone, R' étant très préférentiellement le radical méthyle,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) et de 0 % à 50 % d'au moins un autre monomère choisi parmi l'anhydride (méth)acrylique, le (méth)acrylamide, ou parmi les esters (méth)acryliques, tels que préférentiellement les acrylates et méthacrylates ayant de 1 à 20 atomes de carbone dans leur radical ester, tels que très préférentiellement les acrylates de méthyle, d'éthyle, d'isopropyle, de n-propyle, d'isobutyle, de n-butyle, de t-butyle, de 2-éthylhexyle, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, les méthacrylates hydroxylés tels que ceux d'hydroxyéthyle et d'hydroxypropyle, ou parmi des monomères vinyliques aromatiques tels que préférentiellement le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, le styrène sulfonate, ou l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique, ou parmi les monomères organophosphatés, tels que préférentiellement les phosphates d'acrylate et de méthacrylate d'éthylène glycol, ou les phosphates d'acrylate et de méthacrylate d'oxyéthylène et / ou d'oxypropylène glycol, et de leurs mélanges.
- 3 - Utilisation, selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit copolymère est obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, et est éventuellement partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'un cation monovalent ou polyvalent, lesdits agents étant choisis

- préférentiellement parmi l'ammoniaque ou parmi les hydroxydes et / ou oxydes de calcium, de magnésium, ou parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium, ou parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et / ou cycliques telles que préférentiellement la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la morpholine, et de manière préférentielle en ce que l'agent de neutralisation est choisi parmi la triéthanolamine et l'hydroxyde de sodium.
- 5
- 10 4 - Utilisation, selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit copolymère est obtenu par des procédés de polymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée et préférentiellement par la polymérisation contrôlée par des nitroxydes (NMP) ou par des cobaloxymes, par la polymérisation par transfert d'atome radicalaire (ATRP), par la polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés, choisis parmi des carbamates, des dithioesters ou des trithiocarbonates (RAFT) ou des xanthates.
- 15
- 20 5 - Utilisation, selon l'une des revendications 1 ou 4, caractérisée en ce que ledit copolymère 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 préférentiellement au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.
- 25
- 30 6 - Utilisation, selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'on met en œuvre de 0,05 % à 5 %, préférentiellement de 0,1 % à 3 %, très préférentiellement de 0,1 % à 1 % en poids sec dudit copolymère, par rapport au poids sec de carbonate de calcium pendant le broyage à sec dudit carbonate.
- 7 - Peintures caractérisées en ce qu'elles sont obtenues par utilisation du carbonate de calcium broyé à sec selon l'une des revendications 1 à 6.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 692022  
FR 0701595

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 01/96007 A (COATEX SAS [FR]; SUAU JEAN MARC [FR]; JACQUEMET CHRISTIAN [FR]; MONGOI) 20 décembre 2001 (2001-12-20) * exemple 13 *	7	C09D1/00 C09C3/10 B02C23/06 C01F11/18 C08F220/00 C08K9/04
A	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 199910 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1999-114722 XP002464460 & JP 10 338518 A (KURIMOTO IRON WORKS LTD) 22 décembre 1998 (1998-12-22) * abrégé *	1-7	
A	----- EP 0 412 027 A (COATEX SA [FR]) 6 février 1991 (1991-02-06) * revendications *	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B02C C09C C09D C01F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		14 janvier 2008	Pollio, Marco
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0701595 FA 692022**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14-01-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0196007	A	20-12-2001	AU 6762701	A 24-12-2001
			BR 0111616	A 18-03-2003
			CA 2410518	A1 20-12-2001
			EP 1294476	A1 26-03-2003
			FR 2810261	A1 21-12-2001
			MX PA02012162	A 06-06-2003
			NO 20025809	A 22-01-2003
			TW 552337	B 11-09-2003
			US 2004019148	A1 29-01-2004
			UY 26773	A1 31-01-2002
			ZA 200300153	A 10-02-2004
-----				
JP 10338518	A	22-12-1998	AUCUN	
-----				
EP 0412027	A	06-02-1991	AT 162845	T 15-02-1998
			AU 633601	B2 04-02-1993
			AU 6010390	A 07-02-1991
			CA 2020584	A1 05-02-1991
			DD 297180	A5 02-01-1992
			DE 69031994	D1 05-03-1998
			FR 2650594	A1 08-02-1991
			JP 3076762	A 02-04-1991
			NO 903424	A 05-02-1991
			NZ 234506	A 28-04-1993
			US 5145902	A 08-09-1992
-----				