

(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
30 septembre 2004 (30.09.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/083316 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C09C 1/02, D21H 17/67
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/IB2004/000773
- (22) Date de dépôt international : 17 mars 2004 (17.03.2004)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 03/03281 18 mars 2003 (18.03.2003) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : OMYA AG [CH/CH]; Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen (CH).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GANE, Patrick [GB/CH]; Studenweg 8, CH-4852 Rothrist (CH). BURI, Matthias [CH/CH]; Matteliweg 20, CH-4852 Rothrist (CH). BLUM, Rene, Vinzenz [CH/CH]; Sagiacher 3, CH-4915 St Urban (CH).
- (74) Mandataire : RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel Richebourg, "Le Clos du Golf", 69, rue Saint Simon, F-42000 Saint-Etienne (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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (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, IT, LU, 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).
- Déclaration en vertu de la règle 4.17 :
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: NOVEL INORGANIC PIGMENT CONTAINING CALCIUM CARBONATE, AQUEOUS SUSPENSION CONTAINING SAME, AND USES THEREOF

(54) Titre : NOUVEAU PIGMENT MINÉRAL CONTENANT DU CARBONATE DE CALCIUM, SUSPENSION AQUEUSE LE CONTENANT ET SES USAGES

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of inorganic pigments containing a material formed *in situ* by a double and/or multiple reaction between a calcium carbonate and one or more products of a reaction between said carbonate and one or more medium- to high-strength H₃O⁺ ion donors and one or more products of a reaction between said carbonate and gaseous CO₂ formed *in situ* and/or supplied from an external source, and at least one aluminium silicate and/or at least one synthetic silica and/or at least one calcium silicate and/or at least one silicate of a monovalent salt such as sodium silicate and/or potassium silicate and/or lithium silicate, and/or at least one aluminium hydroxide and/or at least one sodium and/or potassium aluminate, containing less than 0.1 wt % of the monovalent salt silicate such as sodium, potassium or lithium silicate or mixtures thereof, based on the dry weight of the calcium carbonate, having a pH higher than 7.5 at 20 °C, and the uses thereof in paper-making applications such as adding a filler to and/or coating paper, particularly raw printing stock for offset printing in particular, or digital printing such as ink jet and/or laser printing.

(57) Abrégé : La présente invention concerne le secteur technique des pigments minéraux contenant un produit formé *in situ* par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H₃O⁺ moyennement forts à forts et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec du CO₂ gazeux formé *in situ* et/ou provenant d'une alimentation externe, et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un aluminat de sodium et/ou de potassium, contenant moins de 0,1% en poids de silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium ou de lithium ou leurs mélanges, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, ayant un pH supérieur à 7,5 mesuré à 20°C, et leurs utilisations dans les applications papetières comme la charge de masse et/ou le couchage du papier et plus particulièrement du papier support d'impression, notamment l'impression offset, ou l'impression digitale comme l'impression par jet d'encre et/ou laser.

WO 2004/083316 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

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

NOUVEAU PIGMENT MINERAL CONTENANT DU CARBONATE DE
CALCIUM, SUSPENSION AQUEUSE LE CONTENANT ET SES USAGES.

5 La présente invention concerne le secteur technique des charges minérales et concerne
notamment des pigments minéraux contenant un produit formé in situ par la double
et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction
dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts
et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé in situ et/ou
10 provenant d'une alimentation externe, et au moins un silicate d'aluminium et/ou au
moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un
silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium
et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins
un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un aluminate de sodium et/ou de potassium,
15 utilisées dans les applications papetières, telles que la charge de masse et/ou le
couchage du papier, et plus particulièrement du papier support d'impression,
notamment l'impression offset, et plus particulièrement l'impression digitale comme
l'impression par jet d'encre et/ou laser et leurs améliorations par des traitements
appropriés en couchage et/ou en masse afin notamment d'améliorer l'imprimabilité des
20 papiers couchés et/ou non couchés, et/ou l'aptitude de l'encre à ne pas transpercer le
papier couramment appelée dans le domaine papetier « ink stricke through » ainsi que
l'aptitude de l'encre à ne pas être vue au recto du papier, aptitude également
couramment dénommée dans le domaine papetier « ink show through » et/ou encore
afin de diminuer les bavures d'encre lors d'impression par jet d'encre.

25

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un pigment minéral
contenant un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate
de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs
donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et le ou les produits de réaction dudit
30 carbonate avec du CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une alimentation

externe, et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium
5 et/ou au moins un aluminate de sodium et/ou de potassium, ainsi que le pigment minéral obtenu par le procédé.

Ce pigment minéral selon l'invention peut éventuellement être mis en suspension
10 aqueuse au moyen d'un électrolyte anionique pour obtenir une suspension anionique aqueuse de charge contenant un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une
15 alimentation externe, et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un aluminate de sodium et/ou de potassium.

20

Cette suspension aqueuse anionique contient éventuellement un ou plusieurs électrolytes anioniques tels que par exemple un ou plusieurs dispersants.

25 Ce pigment minéral selon l'invention peut éventuellement être mis en suspension aqueuse au moyen d'un électrolyte cationique pour obtenir une suspension cationique aqueuse de charge contenant un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et le ou les produits de
30 réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une

alimentation externe, et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un aluminat de sodium et/ou de potassium.

Ce pigment minéral selon l'invention peut éventuellement être mis en suspension aqueuse au moyen d'un électrolyte faiblement anionique pour obtenir une suspension aqueuse faiblement anionique de charge contenant un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une alimentation externe, et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un aluminat de sodium et/ou de potassium.

L'invention concerne enfin l'utilisation dudit pigment minéral et/ou de ses suspensions aqueuses comme charge de masse dans la fabrication de la feuille de papier non couchée et/ou comme support de formulation de couchage dans les opérations de traitement de surface du papier et/ou de couchage du papier.

En dernier lieu, l'invention concerne le papier support, pour impression digitale comme l'impression par jet d'encre, contenant ladite suspension aqueuse de pigment minéral contenant un pigment formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une

alimentation externe, et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un aluminat de sodium et/ou de potassium.

Il est bien connu de l'homme du métier d'incorporer des charges ou pigments tels que le carbonate de calcium dans les compositions de couchage du papier mises en œuvre dans les techniques d'enregistrement et d'impression par jet d'encre afin que le papier absorbe rapidement l'encre appliquée donnant ainsi de la netteté (sharpness) d'impression, des bavures moindres, et une aptitude à ne pas transpercer améliorées de l'impression, c'est-à-dire une densité d'impression améliorée tout en assurant une impression rapide.

Il est également bien connu de l'homme du métier de mettre en œuvre du silicate de sodium pour améliorer les propriétés du carbonate de calcium.

Ainsi l'homme du métier connaît la demande de brevet WO 98/20079 qui, au contraire de la présente invention propose un carbonate de calcium contenant au moins 0,1 % en poids, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, de silicate de sodium et au moins 0,1 % en poids, par rapport au poids sec de carbonate de calcium d'un acide faible ou d'alun et n'enseigne que le traitement d'un carbonate de calcium avec du silicate de sodium et un acide dit faible pour rendre ledit carbonate de calcium résistant aux acides dans la fabrication des papiers neutre à faiblement acide. Ainsi ce document n'enseigne nullement la solution proposée par la présente invention en vue d'obtenir les performances requises par les nouvelles techniques d'impression du papier.

De même, la demande de brevet WO 95/03251, qui décrit une simple addition d'une solution aqueuse de silicate de soude dans un lait de chaux puis une réaction de ladite chaux avec du gaz carbonique à température élevée pour former un carbonate de

calcium destiné à remplacer le dioxyde de titane comme charge de masse du papier, n'enseigne rien qui puisse résoudre le présent problème.

5 Une autre demande de brevet WO 00/26305 décrit l'ajout de silicate de soude dans une suspension de carbonate de calcium mais sans utilisation de donneur d'ions H_3O^+ et ce procédé ne permet pas d'obtenir une densité d'impression suffisante pour satisfaire pleinement l'utilisateur final.

10 Un autre document de l'art antérieur WO 01/92422, qui décrit un procédé de fabrication d'un pigment composite de carbonate de calcium et de silicate par ajout de silicate de sodium à un carbonate de calcium précipité à la fin de la précipitation du carbonate de calcium par le gaz carbonique pour obtenir un pigment composite de surface spécifique BET comprise entre 5 et 25 m^2/g , propose ainsi l'utilisation d'un silicate soluble sans mise en œuvre de donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts
15 en décrivant une technique différente qui aboutit à un taux élevé de bavures présentes sur la lame lors du couchage.

L'enseignement de tout cet art antérieur relatif au traitement du carbonate de calcium par du silicate de soude ne permet pas à l'homme du métier d'obtenir les performances
20 requises par les nouvelles techniques d'impression du papier.

Il existe donc un besoin important de l'utilisateur final visant à obtenir un papier à forte densité d'impression lors d'une impression par jet d'encre, c'est-à-dire à obtenir un papier présentant une diminution des bavures d'encre et une augmentation de
25 l'aptitude de l'encre à ne pas transpercer le papier.

D'autre part, le WO 00/39222 décrit un procédé pour former un pigment permettant une réduction du poids du papier pour une épaisseur donnée mais n'enseigne aucune solution au problème que résout la présente invention à savoir l'amélioration des
30 propriétés du papier consistant en une réduction des bavures de l'encre lors de

l'impression de la feuille de papier contenant le même pigment dans sa masse et en couchage, ces impressions étant réalisées aux vitesses très élevées mises en œuvre dans les nouvelles techniques d'impression.

- 5 Un autre document « Nordic Pulp and Paper Research Journal », Vol 17 n° 2/2002, pp 119-129, qui décrit le contrôle de la dynamique d'absorption de l'encre aqueuse dans les structures de revêtement pigmenté poreux pour améliorer les performances d'impression, montre que le volume du pore du revêtement correspond au potentiel d'absorption de l'eau provenant des encres, telles que les encres d'impression digitale
10 sur un support non absorbant en ne parlant nullement d'améliorer la densité d'impression.

Poursuivant ses recherches pour réduire les bavures de l'encre des papiers ainsi qu'augmenter l'aptitude de l'encre à ne pas transpercer le papier couramment appelée
15 dans le domaine papetier « ink stricke through » dans la masse de la feuille avec le même pigment, la Demanderesse a alors, de manière surprenante, trouvé qu'un pigment minéral contenant un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et le ou les produits de
20 réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une alimentation externe, et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde
25 d'aluminium et/ou au moins un aluminat de sodium et/ou de potassium, et contenant moins de 0,1 % en poids de silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium ou de lithium ou leurs mélanges, de préférence tel que le silicate de sodium, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, permet d'obtenir un papier avec une aptitude réduite à former des bavures d'encre des papiers couchés ainsi
30 qu'une meilleure aptitude de l'encre à ne pas transpercer le papier couramment appelée

dans le domaine papetier « ink stricke through » dans la masse de la feuille lors d'une impression par jet d'encre.

D'autre part la Demanderesse a également trouvé que le pigment minéral précité selon
5 l'invention permet d'améliorer sur la coucheuse le comportement de la formulation pour l'impression par jet d'encre.

De plus, la Demanderesse a également trouvé que le pigment minéral précité selon
10 l'invention permet d'obtenir un pigment utilisable aussi bien en charge de masse qu'en couchage et que ce pigment est indépendant des systèmes de couchage utilisés, c'est-à-dire que ce pigment est utilisable aussi bien dans une application charge de masse que dans une application couchage mettant indifféremment en œuvre une presse encolleuse, ou un film presse, ou une coucheuse à jet ou encore une coucheuse à lame.

15 La Demanderesse a également mis au point un procédé d'obtention d'un pigment minéral contenant un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et le ou les produits de
20 réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une alimentation externe, et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde
25 d'aluminium et/ou au moins un aluminat de sodium et/ou de potassium, permettant d'obtenir un papier à forte densité d'impression lors d'une impression par jet d'encre.

L'invention a donc pour objet un pigment minéral contenant un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de
réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement
30 forts à forts et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé

in situ et/ou provenant d'une alimentation externe, et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou
5 au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un aluminat de sodium et/ou de potassium, et contenant moins de 0,1 % en poids de silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium ou de lithium ou leurs mélanges, de préférence tel que le silicate de sodium, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, permettant d'obtenir un papier à forte densité d'impression lors d'une impression par
10 jet d'encre.

Un autre objet de l'invention concerne la suspension aqueuse du pigment minéral selon l'invention précité.

15 Un autre objet de l'invention est également un procédé de fabrication d'un pigment minéral contenant un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et le ou les produits de
20 réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une alimentation externe, et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un aluminat de sodium et/ou de potassium et contenant
25 moins de 0,1 % en poids de silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium ou de lithium ou leurs mélanges, de préférence tel que le silicate de sodium, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

L'invention a également pour objet le pigment minéral obtenu par le procédé selon
30 l'invention ainsi que sa mise en oeuvre comme charge de masse dans la fabrication de

la feuille de papier et son utilisation dans les opérations de traitement de surface du papier et/ou de couchage du papier.

Enfin un autre objet de l'invention est le papier pour impression par jet d'encre
5 contenant le pigment minéral selon l'invention.

Le pigment minéral selon l'invention se caractérise en ce qu'il contient un produit
formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou
10 les produits de réaction dudit carbonate avec du CO₂ gazeux formé in situ et/ou
provenant d'une alimentation externe, et le ou les produits de réaction dudit carbonate
avec un ou plusieurs donneurs d'ions H₃O⁺ moyennement forts à forts et au moins un
silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de
calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium
15 et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le
silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un
aluminate de sodium et/ou de potassium, et en ce qu'il contient moins de 0,1 % en
poids de silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium ou de
lithium ou leurs mélanges, de préférence tel que le silicate de sodium, par rapport au
20 poids sec de carbonate de calcium,
et se caractérise en ce qu'il a un pH supérieur à 7,5 mesuré à 20°C.

De manière particulière, le pigment minéral selon l'invention est caractérisé en ce que
le carbonate de calcium est un carbonate de calcium naturel ou un mélange de
25 carbonate de calcium naturel avec du talc, du kaolin, du dioxyde de titane, de l'oxyde
de magnésium ou avec tout minéral inerte vis-à-vis des donneurs d'ions H₃O⁺
moyennement forts à forts.

De manière tout à fait préférée ce carbonate de calcium naturel est choisi parmi un
marbre, une calcite, une craie, une dolomie ou leurs mélanges.

30

Il est également caractérisé de manière particulière en ce que le ou les donneurs d'ions H_3O^+ forts sont choisis parmi les acides forts, ou leurs mélanges générant des ions H_3O^+ , et sont préférentiellement choisis parmi les acides ayant un pK_a inférieur ou égal à zéro à 22°C et plus particulièrement choisis parmi l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou leurs mélanges et caractérisé en ce que le ou les donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts sont choisis parmi les acides ayant un pK_a compris entre 0 et 2,5 inclus à 22°C et plus particulièrement choisis parmi H_2SO_3 , HSO_4^- , H_3PO_4 , l'acide oxalique ou leurs mélanges, et encore plus préférentiellement parmi les acides formant des sels de cation bivalent, comme le calcium, presque insolubles dans l'eau, c'est-à-dire de solubilité inférieure à 0,01% en masse.

De manière particulière, le pigment minéral selon l'invention se caractérise en ce qu'il a une surface spécifique BET comprise entre 25 m^2/g et 200 m^2/g mesurée selon la norme ISO 9277, préférentiellement entre 30 m^2/g et 80 m^2/g et très préférentiellement entre 35 m^2/g et 60 m^2/g ainsi qu'un diamètre médian, déterminé par une mesure au Sedigraph™5100, compris entre 0,1 et 50 micromètres, préférentiellement compris entre 0,5 et 40 micromètres et très préférentiellement entre 1 et 10 micromètres.

La suspension aqueuse selon l'invention se caractérise en ce qu'elle contient le pigment minéral selon l'invention.

Le procédé de fabrication, selon l'invention, d'un pigment minéral à l'état sec ou en suspension aqueuse contenant un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une alimentation externe, et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le

silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un aluminat de sodium et/ou de potassium et contenant moins de 0,1 % en poids de silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium ou de lithium ou leurs mélanges, de préférence tel que le silicate
5 de sodium, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, se caractérise en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- 10 a) le traitement du carbonate de calcium en phase aqueuse avec le ou les donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et le traitement avec le CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une alimentation externe, traitement partie intégrante de l'étape a),
- 15 b) l'addition antérieure et/ou simultanée à l'étape a) d'au moins un silicate d'aluminium et/ou d'au moins une silice synthétique et/ou d'au moins un silicate de calcium et/ou d'au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et éventuellement l'addition antérieure et/ou simultanée d'un aluminat de sodium et/ou potassium,
- 20 c) éventuellement l'ajout d'une base, préférentiellement d'une base à ion bivalent, très préférentiellement de la chaux et/ou du carbonate de calcium sous forme sèche ou en suspension aqueuse contenant éventuellement un ou plusieurs dispersants anioniques, cationiques et/ou faiblement anioniques,
- 25 d) éventuellement une mise en suspension aqueuse anionique du produit obtenu dans l'étape b) ou c) à une concentration en matière sèche comprise entre 1 % et 80 % à l'aide éventuellement d'au moins un électrolyte anionique,
- 30 e) éventuellement une mise en suspension aqueuse cationique du produit obtenu dans l'étape b) ou c) par l'ajout d'au moins un électrolyte cationique,
- f) éventuellement une mise en suspension aqueuse faiblement anionique du produit obtenu dans l'étape b) ou c) par l'ajout d'au moins un électrolyte faiblement anionique.
- g) éventuellement un séchage après l'une des étapes c) à f).

De manière particulière, le procédé selon l'invention se caractérise en ce que le carbonate de calcium est un carbonate de calcium naturel ou un mélange de carbonate de calcium naturel avec du talc, du kaolin, du dioxyde de titane, de l'oxyde de magnésium ou avec tout minéral inerte vis-à-vis des donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et de manière tout à fait préférée ce carbonate de calcium naturel est choisi parmi un marbre, une calcite, une craie, une dolomie ou leurs mélanges.

De manière plus particulière, le procédé selon l'invention se caractérise en ce que le ou les donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts sont choisis parmi tout acide moyennement fort à fort, ou tout mélange de tels acides, générant des ions H_3O^+ et notamment générant des ions H_3O^+ dans les conditions du traitement.

Selon un mode de réalisation également préféré, l'acide fort sera choisi parmi les acides ayant un pK_a inférieur ou égal à zéro à 22°C et plus particulièrement choisi parmi l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation également préféré, l'acide moyennement fort sera choisi parmi les acides ayant un pK_a compris entre 0 et 2,5 inclus à 22°C et plus particulièrement choisi parmi H_2SO_3 , HSO_4^- , H_3PO_4 , l'acide oxalique ou leurs mélanges et encore plus préférentiellement parmi les acides formant des sels de cation bivalent, comme le calcium, presque insolubles dans l'eau, c'est-à-dire de solubilité inférieure à 0,01 % en masse. On peut citer, notamment par exemple, le pK_{a1} de H_3PO_4 égal à 2,161 (Römpf Chemie, Edition Thieme).

Selon un mode de réalisation également préféré, le ou les acides forts pourront être mélangés à l'acide ou aux acides moyennement forts.

Selon l'invention, la quantité en mole de donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts par rapport au nombre de moles de $CaCO_3$ est au total comprise entre 0,05 et 1, préférentiellement entre 0,1 et 0,5.

5 Selon un mode de réalisation préférée, l'étape a) et/ou l'étape b) peuvent être répétées plusieurs fois.

De même selon un mode de réalisation préféré, la température pendant l'étape a) du traitement est comprise entre $5^{\circ}C$ et $100^{\circ}C$, et préférentiellement entre $65^{\circ}C$ et $90^{\circ}C$.

De manière également préférée, la durée des étapes a) à c) du traitement dure de 0,01 heure à 24 heures et préférentiellement de 0,2 heure à 6 heures.

10 Selon encore un mode de réalisation préféré, entre une heure et vingt quatre heures et plus particulièrement entre une heure et cinq heures après la fin du traitement, le pH est supérieur à 7,5 et la teneur de silicate de sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium, de lithium ou leurs mélanges est inférieure à 0,1 % en poids par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

15

Le procédé de traitement, selon l'invention, est mis en œuvre en phase aqueuse à des concentrations en matière sèche faibles, moyennement fortes ou fortes, mais peut être aussi mis en œuvre pour des mélanges de slurries constituées de ces différentes concentrations. De manière préférentielle, la teneur en matière sèche est comprise entre 20 0,3 % et 80 % en poids, très préférentiellement entre 15 % et 60 %.

De manière toute préférée, le procédé selon l'invention se caractérise en ce que l'étape b) est une addition de 0,1 % à 25 %, préférentiellement de 5 % à 10% en poids sec par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

25 De manière particulière l'étape d) met en œuvre de 0,05 % à 5,0 % en poids sec d'un électrolyte anionique choisi parmi les homopolymères ou copolymères à l'état acide non neutralisé, partiellement neutralisé ou totalement neutralisé, des monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou

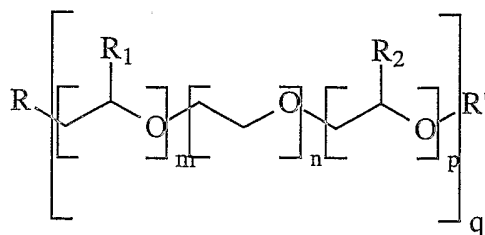
méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C₁ à C₄ des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou à fonction dicarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou à fonction sulfonique 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 à fonction phosphorique 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 à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, ou encore les polyphosphates.

De même l'étape e) met en œuvre, de manière particulière, de 0,05 % à 5,0 % en poids sec d'un électrolyte cationique choisi parmi les homopolymères ou copolymères des monomères cationiques ou ammonium quaternaire à insaturation éthylénique 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.

De même l'étape f) met en œuvre, de manière particulière, de 0,05 % à 5,0 % en poids sec d'un électrolyte faiblement anionique choisi parmi les copolymères faiblement ioniques et hydrosolubles se composant :

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) :

(I)

5 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,
- 10 - 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 par exemple 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 insaturés,
- 20 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, 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),

- 5 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,
- 10
- 15
- 20 d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé dans la suite de la demande monomère réticulant,

Le pigment minéral contenant un produit formé in situ selon l'invention se caractérise en ce qu'il est obtenu par le procédé selon l'invention.

25

Ce produit contient alors moins de 0,1 % en poids de silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium ou de lithium ou leurs mélanges, de préférence tel que le silicate de sodium, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

De manière plus particulière, le pigment minéral obtenu par le procédé selon l'invention se caractérise en ce qu'il a une surface spécifique BET comprise entre 25 m²/g et 200 m²/g mesurée selon la norme ISO 9277, préférentiellement entre 30 m²/g et 80 m²/g et très préférentiellement entre 35 m²/g et 60 m²/g ainsi qu'un diamètre médian, déterminé par une mesure au Sedigraph™5100, compris entre 0,1 et 50 micromètres, préférentiellement compris entre 0,5 et 40 micromètres et très préférentiellement entre 1 et 10 micromètres.

Dans une autre variante, la suspension aqueuse du pigment minéral obtenu selon l'étape d) se caractérise en ce que le pigment minéral a une surface spécifique comprise entre 25 m²/g et 200 m²/g mesurée selon la méthode BET, préférentiellement entre 30 m²/g et 80 m²/g et très préférentiellement entre 35 m²/g et 60 m²/g ainsi qu'un diamètre médian, déterminé par une mesure au Sedigraph™5100, compris entre 0,1 et 50 micromètres préférentiellement compris entre 0,5 et 40 micromètres et très préférentiellement entre 1 et 10 micromètres, et en ce que la suspension a une teneur en matière sèche comprise entre 0,3 % et 80 %, préférentiellement comprise entre 15 % et 60 %, et en ce qu'elle contient de 0,05% à 5,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'au moins un électrolyte anionique.

Cet électrolyte anionique est choisi parmi les électrolytes anioniques précédemment cités.

De manière également plus particulière, la suspension aqueuse du pigment minéral obtenu selon l'étape e) se caractérise en ce que le pigment minéral a une surface spécifique BET comprise entre 25 m²/g et 200 m²/g mesurée selon la norme ISO 9277, préférentiellement entre 30 m²/g et 80 m²/g et très préférentiellement entre 35 m²/g et 60 m²/g ainsi qu'un diamètre médian, déterminé par une mesure au Sedigraph™5100, compris entre 0,1 et 50 micromètres préférentiellement compris entre 0,5 et 40 micromètres et très préférentiellement entre 1 et 10 micromètres, et en ce que la suspension a une teneur en matière sèche comprise entre 0,3 % et 80 %, et en ce qu'elle contient de 0,05% à 5,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'au moins un électrolyte anionique.

préférentiellement comprise entre 15 % et 60 %, et en ce qu'elle contient de 0,1 % à 5,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'au moins un électrolyte cationique.

- 5 Cet électrolyte cationique est choisi parmi les électrolytes cationiques précédemment cités.

10 Dans une autre variante particulière, la suspension aqueuse du pigment minéral obtenu selon l'étape f) se caractérise en ce que le pigment minéral a une surface spécifique BET comprise entre 25 m²/g et 200 m²/g mesurée selon la norme ISO 9277, préférentiellement entre 30 m²/g et 80 m²/g et très préférentiellement entre 35 m²/g et 60 m²/g ainsi qu'un diamètre médian, déterminé par une mesure au Sedigraph™5100, compris entre 0,1 et 50 micromètres préférentiellement compris entre 0,5 et 40
15 micromètres et très préférentiellement entre 1 et 10 micromètres, et en ce que la suspension a une teneur en matière sèche comprise entre 0,3 % et 80 %, préférentiellement comprise entre 15 % et 60 %, et en ce qu'elle contient de 0,1 % à 5,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'au moins un électrolyte faiblement anionique.

20

Selon une variante, le pigment minéral contenant un produit formé in situ selon l'invention se caractérise en ce qu'il est sous forme sèche lorsque l'étape g) du procédé selon l'invention est mise en œuvre.

- 25 Le papier pour impression par jet d'encre selon l'invention se caractérise en ce qu'il contient la charge minérale selon l'invention dans la masse et/ou dans le couchage.

Il se caractérise également en ce qu'il contient la suspension aqueuse du nouveau pigment minéral dans la masse et/ou dans le couchage.

30

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1

5 Cet exemple illustre l'invention et le pigment minéral selon l'invention. Il concerne le procédé de fabrication d'un pigment minéral contenant un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium naturel et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé
10 in situ et/ou provenant d'une alimentation externe et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un aluminat de sodium et/ou de
15 potassium, ainsi que le pigment minéral obtenu par le procédé.

Essai n° 1

Cet essai illustre l'art antérieur.

20 On dilue 0,5 kg, calculé en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à $1 \mu m$, mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société Micromeritics™, sous forme d'une suspension aqueuse de 75 % d'extrait sec,
25 dispersée avec 0,6 % d'un polyacrylate de soude, jusqu'à l'obtention d'une suspension aqueuse d'une concentration en matière sèche de 15 % en poids, par de l'eau distillée, dans le conteneur de 10 litres. Puis on traite la suspension ainsi formée par 10 % d'acide phosphorique en solution à 10 % en poids, à 65°C sous agitation pendant 20 minutes à 500 tours par minute. Après 15 minutes, on fait barboter du CO_2 au travers
30 de la suspension de carbonate de calcium durant 1 heures. Ensuite, le pH a été ajusté,

entre 8 et 8,5 avec une suspension de chaux à une concentration égale à 10 % en poids sec.

Le pigment minéral obtenu a un extrait sec égal à 18,8%, une surface spécifique BET égale à 31,7 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) ainsi qu'un pH égal à 8,4.

5

L'annexe 1 représente l'image du pigment obtenu par microscope électronique de type LEO 435VPi de la société LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

Essai n° 2

10

Cet essai illustre l'art antérieur.

On dilue 0,5 kg, calculé en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm, mesurée au moyen du SedigraphTM 5100 de la société MicromeriticsTM, sous forme d'une suspension aqueuse de 75 % d'extrait sec, dispersée avec 0,6% d'un polyacrylate de soude, jusqu'à l'obtention d'une suspension d'une concentration en matière sèche de 15 % en poids, par de l'eau distillée, dans le conteneur de 10 litres. Puis on traite la suspension ainsi formée par 25 % d'acide phosphorique en solution à 10 % en poids, à 65°C sous agitation pendant 20 minutes à 500 tours par minute. Après 15 minutes, on fait barboter du CO₂ au travers de la suspension de carbonate de calcium durant 1 heure. Ensuite, le pH a été ajusté, entre 8 et 8,5 avec une suspension de chaux à une concentration égale à 10 % en poids sec.

25 Le pigment minéral obtenu a un extrait sec égal à 18,8%, une surface spécifique BET égale à 31,7 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) ainsi qu'un pH égal à 8,4.

L'annexe 2 représente l'image du pigment obtenu par microscope électronique de type LEO 435VPi de la société LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

30

20

Essai n° 3

Cet essai illustre l'art antérieur.

- 5 Pour ce faire, on dilue 0,5 kg, calculé en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre, mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société Micromeritics™, et une surface spécifique BET de 15,5 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) sous la forme d'une dispersion ou slurry de concentration en matière
- 10 sèche égale 75 % avec un dispersant de type polyacrylate de sodium, puis on dilue encore avec de l'eau jusqu'à l'obtention d'un slurry d'une concentration en matière sèche de 20 % en poids, dans le conteneur de 10 litres. On traite ensuite le slurry ainsi formé par 20 % d'acide phosphorique en solution à 10 % en poids, à 65°C sous légère agitation avec un débit de 30 l/min. sous pression atmosphérique au fond du conteneur
- 15 pendant 2 heures. Après 2 heures, on fait barboter du CO₂ au travers de la suspension de carbonate de calcium durant 1 heure.

La charge présente les caractéristiques suivantes :

- Diamètre moyen de grain, analysé par la méthode visuelle sous microscope
- 20 électronique : environ 3-5 micromètres.
- Surface spécifique BET (mesurée selon la norme ISO 9277) : 41,2 m²/g.

L'annexe 3 représente l'image du pigment obtenu par microscope électronique de type LEO 435VPi de la société LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

25

Essai n° 4

Cet essai illustre l'art antérieur.

Pour ce faire, on dilue 100 kg, calculés en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre, mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société Micromeritics™, et une surface spécifique BET de 15 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) sous la forme d'une dispersion ou slurry de concentration en matière sèche égale à 75 % avec un dispersant du type polyacrylate de sodium, avec de l'eau jusqu'à l'obtention d'un slurry d'une concentration en matière sèche de 10 % en poids, dans le conteneur de 3000 litres. Puis on traite le slurry ainsi formé par 30 % d'acide phosphorique en solution à environ 15 % en poids, à 65°C en continu dans 4 cellules de 25 litres dosant ¼ de l'acide phosphorique dans chaque cellule sous légère agitation et avec un débit de 50 litres/min sous pression atmosphérique au fond de chaque cellule. La rétention du produit dans chacune des cellules était de 15 min.

15 La charge présente les caractéristiques suivantes :

- Concentration du slurry : environ 20 %
- Diamètre moyen de grain analysé par la méthode visuelle sous microscope électronique : environ 7-10 micromètres,
- 20 - Surface spécifique BET (mesurée selon la norme ISO 9277) : 45,7 m²/g.

L'annexe 4 représente l'image du pigment obtenu par microscope électronique de type LEO 435VPi de la société LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

25 Essai n° 5

Cet essai illustre l'art antérieur.

Pour ce faire, on dilue 5 kg, calculés en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont

un diamètre inférieur à 1 micromètre, mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société Micromeritics™, et une surface spécifique BET de 15,5 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) sous la forme d'une dispersion ou slurry de concentration en matière sèche égale 75 % avec un dispersant de type polyacrylate de sodium, puis on dilue encore avec de l'eau jusqu'à l'obtention d'un slurry d'une concentration en matière sèche de 20 % en poids, dans le conteneur de 10 litres. On traite ensuite le slurry ainsi formé par 50 % d'acide phosphorique en solution à 10 % en poids, à 65° sous légère agitation avec un débit de 30 litre/min. sous pression atmosphérique au fond du conteneur pendant 2 heures. Après 2 heures, on fait barboter du CO₂ au travers de la suspension de carbonate de calcium durant 1 heure. 24 heures après, le pigment est séché par un sécheur de type « spray dryer ».

La charge présente les caractéristiques suivantes :

- 15 Pour le pigment :
- diamètre moyen de grain, analysé par la méthode visuelle sous microscope électronique : 5 micromètres,
 - surface spécifique BET (mesurée selon la norme ISO 9277) : 41.2 m²/g.
- 20 L'annexe 5 représente l'image du pigment obtenu par microscope électronique de type LEO 435VPi de la société LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

Essai n° 6

- 25 Cet essai illustre l'invention.

On dilue 1500 g, calculés en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm, mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société Micromeritics™, sous forme d'une suspension à 75 % d'extrait sec, dispersée avec

0,6% un polyacrylate de soude, jusqu'à l'obtention d'une suspension aqueuse d'une concentration en matière sèche de 20 % en poids, par de l'eau distillée, dans le conteneur de 10 litres.

5 Puis on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 150 g, calculé en silicate de soude sec, de Stixso RR, PQ Corporation, Valley Forge, PA, USA, un silicate de soude type $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,22$ sous forme d'une solution à 30 % d'extrait sec, pendant 30 minutes. Puis on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 10 % d'acide phosphorique en solution à 30 % en poids, à 65°C sous agitation pendant 30 minutes à 500 tours par minute.

10

Ensuite, le pH a été ajusté, entre 8 et 8,5 avec une suspension de chaux à une concentration égale à 10 % en poids sec.

Après 60 minutes d'agitation à 500 tours par minute, le produit a été refroidi à 23°C.

15 Le pigment minéral obtenu a un extrait sec égal à 18,8%, une surface spécifique BET égale à 39,4 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) ainsi qu'un pH égal à 8,4 et une quantité de silicate de sodium (soluble dans la phase aqueuse de la suspension), mesurée par Spectroscopie Plasma Inductive - d'Emission Optique (ICP-OES) égale à 220 ppm de Si.

20

L'annexe 6 représente l'image du pigment obtenu par microscope électronique de type LEO 435VPi de la société LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

Essai n° 7

25

Cet essai illustre l'invention.

30 On dilue 1500 g, calculés en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm, mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société

Micromeritics™, sous forme d'une suspension aqueuse à 75 % d'extrait sec, dispersée avec 0,6% d'un polyacrylate de soude, jusqu'à l'obtention d'une suspension aqueuse d'une concentration en matière sèche de 20 % en poids, par de l'eau distillée, dans le conteneur de 10 litres.

- 5 Puis on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 150 g, calculé en silicate de soude sec, d' Inosil Na 4237, Van Baerle, CH 4142 Münchenstein, Switzerland, un silicate de soude type $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,29$ sous forme d'une solution à 30 % d'extrait sec, pendant 30 minutes. Puis on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 10 % d'acide phosphorique en solution à 30 % en poids, à 65°C sous agitation pendant 30 minutes à
- 10 500 tours par minute.

Ensuite, le pH a été ajusté, entre 8 et 8,5 avec une suspension de chaux à une concentration égale à 10 % en poids sec.

Après 60 minutes d'agitation à 500 tours par minute, le produit a été refroidi à 23°C.

15

- Le pigment minéral obtenu a un extrait sec égal à 19,1%, une surface spécifique BET égale à 39,9 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) ainsi qu'un pH égal à 8,6 et une quantité de silicate de sodium (soluble dans la phase aqueuse de la suspension), mesurée par Spectroscopie Plasma Inductive - d'Emission Optique (ICP-OES) égale à
- 20 150 ppm de Si.

Essai n° 8

Cet essai illustre l'invention.

25

- On dilue 1500 g, calculés en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm, mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société Micromeritics™, sous forme d'une suspension à 75 % d'extrait sec, disperser avec
- 30 0,6% d'un polyacrylate de soude, jusqu'à l'obtention d'une suspension aqueuse d' une

25

25

concentration en matière sèche de 20 % en poids, par de l'eau distillée, dans le conteneur de 10 litres.

Puis on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 150 g, calculé en silicate de soude sec, d'Inosil Na 4237, Van Baerle, CH-4142 Münchenstein, Switzerland, un silicate de soude type $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,29$ sous forme d'une solution de 30 % d'extrait sec, pendant 2 minutes. Puis on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 10 % d'acide phosphorique en solution à 30 % en poids, à 65°C sous agitation pendant 2 minutes à 500 tours par minute.

10 Ensuite, le pH a été ajusté, entre 8 et 8,5 avec une suspension de chaux à une concentration égale à 10 % en poids sec.

Après 60 minutes d'agitation à 500 tours par minute, le produit a été refroidi à 23°C.

Le pigment minéral obtenu a un extrait sec égal à 19,2 %, une surface spécifique BET égale à 46,6 m^2/g (mesurée selon la norme ISO 9277) ainsi qu'un pH égal à 8,3 et une quantité de silicate de sodium (soluble dans la phase aqueuse de la suspension), mesurée par Spectroscopie Plasma Inductive - d'Emission Optique (ICP-OES) égale à 140 ppm de Si.

20 Essai n° 9

Cet essai illustre l'invention.

On dilue 1500 g, calculés en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 μm , mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société Micromeritics™, sous forme d'une suspension à 75 % d'extrait sec, dispersée avec 0,6 % d'un polyacrylate de soude, jusqu'à l'obtention d'une suspension aqueuse d'une concentration en matière sèche de 20 % en poids, par de l'eau distillée, dans le conteneur de 10 litres.

Puis on traite la suspension ainsi formé à 65°C par 150 g, calculé en silicate de soude sec, d'Inosil Na 4237, Van Baerle, CH 4142 Münchenstein, Switzerland, un silicate de soude type $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,29$ sous forme d'une solution à 30 % d'extrait sec, pendant
5 30 minutes. Puis on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 10 % d'acide phosphorique en solution à 30 % en poids, à 65°C sous agitation pendant 30 minutes à 500 tours par minute.

Ensuite, le pH a été ajusté, entre 8 et 8,5 avec une suspension de chaux à une concentration égale à 10 % en poids sec.

10

Après 60 minutes d'agitation à 500 tours par minute, le produit a été refroidi à 23°C.

Le pigment minéral obtenu a un extrait sec égal à 18,8%, une surface spécifique BET égale à 71,2 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) ainsi qu'un pH égal à 8,2 et une
15 quantité de silicate de sodium (soluble dans la phase aqueuse de la suspension), mesurée par Spectroscopie Plasma Inductive - d'Emission Optique (ICP-OES) égale à 170 ppm de Si.

Essai n° 10

20

Cet essai illustre l'invention.

On dilue 1500 g, calculés en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm, mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société
25 Micromeritics™, sous forme d'une suspension à 75 % d'extrait sec, dispersée avec 0,6 % d'un polyacrylate de soude, jusqu'à l'obtention d'une suspension aqueuse d'une concentration en matière sèche de 20 % en poids, par de l'eau distillée, dans le conteneur de 10 litres.

Puis on traite la suspension ainsi formé à 65°C par 150 g, calculé en hydroxyde d'aluminium sec, de Martifin OL 107, Martinwerk GmbH, Bergheim, Germany, une poudre d'hydroxyde d'aluminium, sous forme d'une poudre pendant 30 minutes.

- 5 Puis on traite la suspension ainsi formé à 65°C par 150 g, calculé en silicate de soude sec, d'Inosil Na 4237, Van Baerle, CH 4142 Münchenstein, Switzerland, un silicate de soude type $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,29$ sous forme d'une solution de 30 % d'extrait sec, pendant 30 minutes. Puis on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 10 % d'acide phosphorique en solution à 30 % en poids, à 65°C sous agitation pendant 30 minutes à
- 10 500 tours par minute.

Ensuite, le pH a été ajusté, entre 8 et 8,5 avec une suspension de chaux à une concentration égale à 10 % en poids sec.

- 15 Après 60 minutes d'agitation à 500 tours par minute, le produit a été refroidi à 23°C.

Le pigment minéral obtenu a un extrait sec égal à 19,6%, une surface spécifique BET égale à 39,6 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) ainsi qu'un pH égal à 8,2.

20 Essai n° 11

Cet essai illustre l'invention.

- Pour ce faire, on dilue 1500 g, calculés en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des
- 25 particules ont un diamètre inférieur à 1 µm, mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société Micromeritics™, sous forme d'une suspension à 75 % d'extrait sec, dispersée avec 0,6 % d'un polyacrylate de soude, jusqu'à l'obtention d'une suspension aqueuse d'une concentration en matière sèche de 20 % en poids, par de l'eau distillée,
- 30 dans le conteneur de 10 litres.

Puis on traite la suspension ainsi formé à 65°C par 64,7 g, calculé en silicate d'aluminium, de Zeocross CG 180, Crossfield, Joliet, IL, USA, sous forme d'une solution à 4,3% d'extrait sec dans l'eau distillé pendant 30 minutes. Puis on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 35 % d'acide phosphorique en solution à 30 % en poids, à 65°C sous agitation pendant 30 minutes à 500 tours par minute.

Ensuite, le pH a été ajusté, entre 8 et 8,5 avec une suspension de chaux à une concentration égale à 10 % en poids sec.

Après 60 minutes d'agitation à 500 tours par minute, le produit a été refroidi à 23°C.

10

Le pigment minéral obtenu a un extrait sec égal à 15,1%, une surface spécifique BET égale à 94,4 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) ainsi qu'un pH égal à 8,6.

L'annexe 7 représente l'image du pigment obtenu par microscope électronique de type LEO 435VPi de la société LEO Elektronenmikroskopie GmbH.

Essai n° 12

Cet essai illustre l'invention.

20

Pour ce faire, on dilue 1500 g, calculés en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm, mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société Micromeritics™, sous forme d'une suspension à 75 % d'extrait sec, dispersée avec 0,6 % d'un polyacrylate de soude, jusqu'à l'obtention d'une suspension aqueuse d'une concentration en matière sèche de 20 % en poids, par de l'eau distillée, dans le conteneur de 10 litres.

Puis on traite la suspension ainsi formée à 70°C par 90 g, calculé en silicate de soude sec, d'Inosil Na 4237, Van Baerle, CH 4142 Münchenstein, Switzerland, un silicate de

30

soude type $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,29$ sous forme d'une solution à 30 % d'extrait sec, pendant 30 minutes. En parallèle on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 15 % d'acide phosphorique en solution à 30 % en poids, à 65°C sous agitation pendant 60 minutes à 500 tours par minute.

5

Ensuite, le pH a été ajusté, entre 8 et 8,5 avec une suspension de chaux à une concentration égale à 10 % en poids sec.

Après 60 minutes d'agitation à 500 tours par minute, le produit a été refroidi à 23°C.

10 Le pigment minéral obtenu a un extrait sec égal à 18,8%, une surface spécifique BET égale à 71,2 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) ainsi qu'un pH égal à 8,2 et une quantité de silicate de sodium (soluble dans la phase aqueuse de la suspension), mesurée par Spectroscopie Plasma Inductive - d'Emission Optique (ICP-OES) égale à 190 ppm de Si.

15

Essai n° 13

Cet essai illustre l'invention.

20 Pour ce faire, on dilue 1500 g, calculés en pigment sec, de carbonate de calcium naturel de type marbre norvégien, de granulométrie telle que 65 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm, mesurée au moyen du Sedigraph™ 5100 de la société Micromeritics™, sous forme d'une suspension à 75 % d'extrait sec, dispersée avec 0,6 % d'un polyacrylate de soude, jusqu'à l'obtention d'une suspension
25 d'une concentration en matière sèche de 20 % en poids, par de l'eau distillée, dans le conteneur de 10 litres.

Puis on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 150 g, calculé en silicate de soude sec, d'Inosil Na 4237, Van Baerle, CH 4142 Münchenstein, Switzerland, un silicate de
30 soude type $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,29$ sous forme d'une solution à 30 % d'extrait sec, pendant

30

30

30 minutes. En parallèle on traite la suspension ainsi formée à 65°C par 10 % d'acide phosphorique en solution à 30 % en poids, à 65°C sous agitation pendant 30 minutes à 500 tours par minute.

- 5 Ensuite, le pH a été ajusté, entre 8 et 8,5 avec une suspension de chaux à une concentration égale à 10 % en poids sec.

Après 60 minutes d'agitation à 500 tours par minute, le produit a été refroidi à 23°C.

- 10 Le pigment minéral obtenu a un extrait sec égal à 18,9%, une surface spécifique BET égale à 40,4 m²/g (mesurée selon la norme ISO 9277) ainsi qu'un pH égal à 8,5 et une quantité de silicate de sodium (soluble dans la phase aqueuse de la suspension), mesurée par Spectroscopie Plasma Inductive - d'Emission Optique (ICP-OES) égale à 220 ppm de Si.

15

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre l'invention et concerne l'utilisation, en impression par jet d'encre, du pigment selon l'invention comme couchage du papier.

20

Pour ce faire dans tous les essais de l'exemple, on prépare une sauce de couchage contenant 100 parts du pigment à tester et 12 parts du liant ACRONAL™ S-360D de BASF avec une concentration en poids de matière sèche ajustée à 25 % ± 0,5 %.

- 25 On applique ensuite 7 g/m² des différentes sauces de couchage contenant le pigment à tester sur des feuilles de papier Synteape™ d'Arjo-Wiggins à l'aide de la coucheuse de laboratoire Erichsen Modèle 624 de la société Erichsen GmbH.KG équipées de lames roulantes échangeables.

Le papier ainsi couché est séché pendant 30 minutes dans un four à 50°C pour obtenir un poids et un taux d'humidité constants.

L'impression est alors effectuée au moyen d'une imprimante Hewlett-Packard Deskjet
5 890 C et d'une cartouche d'encre dénommée Black Ink HP 45.

On mesure alors visuellement la réduction des bavures d'encre des papiers couchés selon l'invention ainsi que leur meilleure aptitude à ne pas transpercer le papier.

10

Essai n° 14

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre le pigment de l'essai n° 1 selon l'art antérieur.

15

L'annexe 8, représente le résultat de l'impression du papier couché avec la sauce de couchage contenant le pigment de l'essai n° 1, et constitue l'essai témoin.

Essai n° 15

20

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le pigment de l'essai n° 6 selon l'invention.

25

L'annexe 9, représente le résultat de l'impression du papier couché avec la sauce de couchage contenant le pigment de l'essai n° 6 et montre que l'impression est nettement meilleure que celle du témoin obtenue avec le pigment de l'essai n° 1, à savoir qu'elle montre que la densité d'impression est supérieure à celle du témoin, c'est-à-dire qu'il y a une réduction des bavures d'encre et que l'encre transperce moins le papier après impression.

30

Essai n° 16

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le pigment de l'essai n° 7 selon l'invention.

5

L'annexe 10, représente le résultat de l'impression du papier couché avec la sauce de couchage contenant le pigment de l'essai n° 7 et montre que l'impression est nettement meilleure que celle du témoin obtenue avec le pigment de l'essai n° 1, à savoir qu'elle montre que la densité d'impression est supérieure à celle du témoin, c'est-à-dire qu'il y a une réduction des bavures d'encre et que l'encre transperce moins le papier après impression.

10

Essai n° 17

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le pigment de l'essai n° 8 selon l'invention.

15

L'annexe 11, représente le résultat de l'impression du papier couché avec la sauce de couchage contenant le pigment de l'essai n° 8 et montre que l'impression est nettement meilleure que celle du témoin obtenue avec le pigment de l'essai n° 1, à savoir qu'elle montre que la densité d'impression est supérieure à celle du témoin, c'est-à-dire qu'il y a une réduction des bavures d'encre et que l'encre transperce moins le papier après impression.

20

25 Essai n° 18

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le pigment de l'essai n° 9 selon l'invention.

L'annexe 12, représente le résultat de l'impression du papier couché avec la sauce de couchage contenant le pigment de l'essai n° 9 et montre que l'impression est nettement meilleure que celle du témoin obtenue avec le pigment de l'essai n° 1, à savoir qu'elle montre que la densité d'impression est supérieure à celle du témoin, c'est-à-dire qu'il y a une réduction des bavures d'encre et que l'encre transperce moins le papier après impression.

Essai n° 19

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le pigment de l'essai n° 10 selon l'invention.

L'annexe 13, représente le résultat de l'impression du papier couché avec la sauce de couchage contenant le pigment de l'essai n° 10 et montre que l'impression est nettement meilleure que celle du témoin obtenue avec le pigment de l'essai n° 1, à savoir qu'elle montre que la densité d'impression est supérieure à celle du témoin, c'est-à-dire qu'il y a une réduction des bavures d'encre et que l'encre transperce moins le papier après impression.

20

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre l'invention et concerne l'utilisation, en impression par jet d'encre, du pigment selon l'invention employé comme charge de masse du papier.

25

Pour ce faire, on forme les feuilles de papier contenant, comme charge, la suspension du pigment à tester.

Ces feuilles de papier ainsi formées sont alors imprimées au moyen d'une imprimante Hewlett-Packard Deskjet 890 C et d'une cartouche d'encre dénommée Black Ink HP 45.

- 5 On détermine ensuite, selon la norme ISO 2469 et au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho™ 2000 (Datacolor) la blancheur R457 mesurée au verso de la page imprimée et correspondant à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm.

Essai n° 20

10

Cet essai illustre l'art antérieur et sert de témoin.

- Dans ce but, on réalise les feuilles de papier à partir d'une pulpe ou pâte de cellulose de degré SR 23 contenant une pâte au sulfate de bois et des fibres constituées à 80 %
15 de bouleau et 20 % de pin. On dilue alors 45 g sec de cette pulpe ou pâte dans 10 litres d'eau en présence de environ 15 g sec de la composition de charges à tester pour obtenir expérimentalement une teneur en charge de 20 % à 0,5 % près. Après 15 minutes d'agitation et l'ajout de 0,06 % en poids sec par rapport au poids sec de papier, d'un agent rétenteur du type polyacrylamide, on forme une feuille de
20 grammage égal à 75 g/m² et chargée à (20 +/- 0,5) %. Le dispositif mis en œuvre pour former la feuille est un système Rapid-Köthen modèle 20.12 MC de la Société Haage.

Les feuilles ainsi formées sont séchées pendant 400 secondes à 92°C et un vide de 940 mbar. La teneur en charge est contrôlée par analyse des cendres.

- 25 La feuille ainsi formée, on en mesure l'épaisseur.

L'épaisseur du papier ou de la feuille de carton représente la distance perpendiculaire entre les deux surfaces parallèles.

Les échantillons sont conditionnés durant 48 heures (norme allemande DIN EN 20187).

5 Cette norme précise que le papier est une substance hygroscopique et, en tant que telle, présente la caractéristique d'être capable d'adapter sa teneur en humidité afin de la rendre appropriée par rapport à celle de l'air environnant. L'humidité est absorbée lorsque l'air ambiant subit une augmentation d'humidité et est au contraire évacuée lorsque l'air ambiant subit une diminution d'humidité.

10 Même si l'humidité relative reste à un niveau constant, la teneur en humidité du papier ne reste pas nécessairement égale si la température n'est pas maintenue constante dans certaines limites. Lors d'une augmentation ou d'une diminution de la teneur en humidité, les propriétés physiques du papier sont modifiées.

15 Pour cette raison, on doit conditionner les échantillons durant au moins une période de 48 heures, jusqu'à ce que l'on atteigne un équilibre. Les échantillons sont également testés sous des conditions climatiques identiques.

Le climat d'essai pour le papier a été établi de manière à correspondre aux données suivantes :

20

Humidité relative : 50 % (+/- 3)

Température : 23°C (+/- 1)

Les résultats obtenus sont:

25

Taux de pigment : 29,3 % en poids,

Poids de la feuille de papier : 80 g/m²

Blancheur R 457 selon la méthode précitée : 75,5 %

30

Essai n° 21

Cet essai illustre l'art antérieur et sert de témoin.

- 5 Pour ce faire, avec le même mode opératoire et le même matériel que ceux de l'essai n° 20, on forme les feuilles de papier contenant, comme charge, la suspension de carbonate de calcium de l'essai n° 2.

Les résultats obtenus sont:

10

Taux de pigment : 27,3 % en poids,

Poids de la feuille de papier : 79 g/m²

Blancheur R 457 selon la méthode précitée : 75,9 %

15

Essai n° 22

Cet essai illustre l'invention.

- 20 Pour ce faire, avec le même mode opératoire et le même matériel que ceux de l'essai n° 20, on forme les feuilles de papier contenant, comme charge, la suspension de carbonate de calcium de l'essai n° 12.

Les résultats obtenus sont :

25

Taux de pigment : 27,8 % en poids,

Poids de la feuille de papier : 82 g/m²

Blancheur R 457 selon la méthode précitée : 79,5 %

30

La blancheur obtenue est nettement meilleure que celle de l'essai n° 21 de l'art antérieur.

Essai n° 23

Cet essai illustre l'invention.

- 5 Pour ce faire, avec le même mode opératoire et le même matériel que ceux de l'essai n° 20, on forme les feuilles de papier contenant, comme charge, la suspension de carbonate de calcium de l'essai n° 13.

Les résultats obtenus sont :

10

Taux de pigment : 29 % en poids,

Poids de la feuille de papier : 81 g/m²

Blancheur R 457 selon la méthode précitée : 77,3 %

- 15 La blancheur obtenue est nettement meilleure que celle de l'essai n° 21 de l'art antérieur.

EXEMPLE 4

20

Cet exemple illustre l'invention et concerne l'utilisation, en impression par jet d'encre, du pigment selon l'invention employé comme couchage du papier et comme charge de masse du papier.

25 Essai n° 24

Cet essai illustre l'invention et utilise pour le couchage le même mode opératoire et le même matériel que ceux mis en œuvre dans l'exemple 2.

De manière similaire pour la charge du papier, on forme, avec le même mode opératoire et le même matériel que ceux de l'essai n° 20, les feuilles de papier contenant, comme charge, la suspension de carbonate de calcium de l'essai n° 11.

- 5 Pour le couchage, l'annexe 14, représente le résultat de l'impression du papier couché avec la sauce de couchage contenant le pigment de l'essai n° 11 et montre que l'impression est nettement meilleure que celle du témoin obtenue avec le pigment de l'essai n° 1, à savoir qu'elle montre que la densité d'impression est supérieure à celle du témoin, c'est-à-dire qu'il y a une réduction des bavures d'encre et que l'encre
- 10 transperce moins le papier après impression.

Les résultats obtenus sont :

Blancheur R 457 selon la méthode précitée : 79,3 %

15

La blancheur obtenue est nettement meilleure que celle de l'essai n° 21 de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1- Pigment minéral contenant du carbonate de calcium caractérisé en ce qu'il contient
5 un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec du CO₂ gazeux formé in situ et/ou provenant d'une alimentation externe, et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H₃O⁺ moyennement forts à forts et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un
10 silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un aluminate de sodium et/ou de potassium, et en ce qu'il contient moins de 0,1 % en poids de silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium ou de
15 lithium ou leurs mélanges, de préférence tel que le silicate de sodium, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, et caractérisé en ce qu'il a un pH supérieur à 7,5 mesuré à 20°C.

2- Pigment minéral selon la revendication 1, caractérisé en ce que le carbonate de calcium est un carbonate de calcium naturel ou un mélange de carbonate de calcium
20 naturel avec du talc, du kaolin, du dioxyde de titane, de l'oxyde de magnésium ou avec tout minéral inerte vis-à-vis des donneurs d'ions H₃O⁺ moyennement forts à forts.

3- Pigment minéral selon la revendication 2, caractérisé en ce que le carbonate de calcium naturel est choisi parmi un marbre, une calcite, une craie, une dolomie ou leurs
25 mélanges.

4- Pigment minéral selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le ou les donneurs d'ions H₃O⁺ moyennement forts à forts sont choisis parmi les acides
30 moyennement forts à forts, ou leurs mélanges générant des ions H₃O⁺.

- 5- Pigment minéral selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que les acides forts sont préférentiellement choisis parmi les acides ayant un pK_a inférieur ou égal à zéro à 22°C et plus particulièrement choisis parmi l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou leurs mélanges et caractérisé en ce que le ou les donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts sont choisis parmi les acides ayant un pK_a compris entre 0 et 2,5 inclus à 22°C et plus particulièrement choisis parmi H_2SO_3 , HSO_4^- , H_3PO_4 , l'acide oxalique ou leurs mélanges, et encore plus préférentiellement parmi les acides formant des sels de cation bivalent, comme le calcium, presque insolubles dans l'eau, c'est-à-dire de solubilité inférieure à 0,01 % en masse.
- 10
- 6- Pigment minéral selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il a une surface spécifique BET comprise entre 25 m^2/g et 200 m^2/g mesurée selon la norme ISO 9277, préférentiellement entre 30 m^2/g et 80 m^2/g et très préférentiellement entre 35 m^2/g et 60 m^2/g ainsi qu'un diamètre médian, déterminé par une mesure au Sedigraph™ 5100, compris entre 0,1 et 50 micromètres, préférentiellement compris entre 0,5 et 40 micromètres et très préférentiellement entre 1 et 10 micromètres.
- 15
- 7- Suspension aqueuse de pigment minéral caractérisée en ce qu'elle contient le pigment minéral selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.
- 20
- 8- Procédé de fabrication, d'un pigment minéral à l'état sec ou en suspension aqueuse contenant un produit formé in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec du CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une alimentation externe, et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou plusieurs donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et au moins un silicate d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium
- 25
- 30

et/ou au moins un aluminat de sodium et/ou de potassium contenant moins de 0,1 % en poids de silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium ou de lithium ou leurs mélanges, de préférence tel que le silicate de sodium, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes

5 suivantes :

- a) le traitement du carbonate de calcium en phase aqueuse avec le ou les donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts et le traitement avec le CO_2 gazeux formé in situ et/ou provenant d'une alimentation externe, traitement partie intégrante de
- 10 l'étape a),
- b) l'addition antérieure et/ou simultanée à l'étape a) d'au moins un silicate d'aluminium et/ou d'au moins une silice synthétique et/ou d'au moins un silicate de calcium et/ou d'au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel
- 15 que le silicate de sodium et éventuellement l'addition antérieure et/ou simultanée d'un aluminat de sodium et/ou potassium,
- c) éventuellement l'ajout d'une base, préférentiellement d'une base à ion bivalent, très préférentiellement de la chaux et/ou du carbonate de calcium sous forme sèche ou en suspension aqueuse contenant éventuellement un ou plusieurs dispersants
- 20 anioniques, cationiques et/ou faiblement anioniques,
- d) éventuellement une mise en suspension aqueuse anionique du produit obtenu dans l'étape b) ou c) à une concentration en matière sèche comprise entre 1 % et 80 % à l'aide éventuellement d'au moins un électrolyte anionique,
- e) éventuellement une mise en suspension aqueuse cationique du produit obtenu dans
- 25 l'étape b) ou c) par l'ajout d'au moins un électrolyte cationique,
- f) éventuellement une mise en suspension aqueuse faiblement anionique du produit obtenu dans l'étape b) ou c) par l'ajout d'au moins un électrolyte faiblement anionique.
- g) éventuellement un séchage après l'une des étapes c) à f).

30

9- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon la revendication 8, caractérisé en ce que le carbonate de calcium est un carbonate de calcium naturel ou un mélange de carbonate de calcium naturel avec du talc, du kaolin, du dioxyde de titane, de l'oxyde de magnésium ou avec tout minéral inerte vis-à-vis des donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts.

10- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon la revendication 9, caractérisé en ce que le carbonate de calcium naturel est choisi parmi un marbre, une calcite, une craie, une dolomie ou leurs mélanges.

11- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon l'une des revendications 8 à 10 caractérisé en ce que le ou les donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts sont choisis parmi les acides moyennement forts à forts, ou leurs mélanges générant des ions H_3O^+ .

12- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon l'une des revendications 8 à 11 caractérisé en ce que les acides forts sont préférentiellement choisis parmi les acides ayant un pK_a inférieur ou égal à zéro à $22^\circ C$ et plus particulièrement choisis parmi l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou leurs mélanges et caractérisé en ce que le ou les donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts sont choisis parmi les acides ayant un pK_a compris entre 0 et 2,5 inclus à $22^\circ C$ et plus particulièrement choisis parmi H_2SO_3 , HSO_4^- , H_3PO_4 , l'acide oxalique ou leurs mélanges, et encore plus préférentiellement parmi les acides formant des sels de cation bivalent, comme le calcium, presque insolubles dans l'eau, c'est-à-dire de solubilité inférieure à 0,01 % en masse.

13- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon l'une des revendications 8 à 12 caractérisé en ce que le ou les acides forts pourront être mélangés à l'acide ou aux acides moyennement forts.

- 14- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon l'une des revendications 8 à 13 caractérisé en ce que la quantité en mole de donneurs d'ions H_3O^+ moyennement forts à forts par rapport au nombre de moles de $CaCO_3$ est au total comprise entre 0,05 et 1, préférentiellement entre 0,1 et 0,5.
- 5
- 15- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon l'une des revendications 8 à 14 caractérisé en ce que l'étape a) et/ou l'étape b) peuvent être répétées plusieurs fois.
- 16- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon l'une des revendications 8 à 15 caractérisé en ce que la température pendant l'étape a) du traitement est comprise entre
- 10 5°C et 100°C, et préférentiellement entre 65°C et 90°C.
- 17- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon la revendication 16 caractérisé en ce que la durée des étapes a) à c) du traitement dure de 0,01 heure à 24 heures.
- 18- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon la revendication 17 caractérisé en ce que la durée des étapes a) à c) du traitement dure de 0.2 heure à 6 heures.
- 15 19- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon la revendication 17 caractérisé en ce qu'entre une heure et vingt quatre heures après la fin du traitement, le pH est supérieur à 7,5 et la teneur de silicate de sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium, de lithium ou leurs mélanges est inférieure à 0,1 % en poids par rapport au poids sec de carbonate de calcium.
- 20 20- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon la revendication 19 caractérisé en ce qu'entre une heure et cinq heures après la fin du traitement, le pH est supérieur à 7,5 et la teneur de silicate de sel monovalent tel que le silicate de sodium, de potassium, de lithium ou leurs mélanges est inférieure à 0,1 % en poids par rapport au poids sec de carbonate de calcium.
- 25 21- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon l'une des revendications 8 à 20 caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en phase aqueuse à des concentrations en matière sèche faibles, moyennement fortes ou fortes, de manière préférentielle, pour

une teneur en matière sèche comprise entre 0,3 % et 80 % en poids, très préférentiellement entre 15 % et 60 %.

22- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon l'une des revendications 8 à 21 caractérisé en ce que l'étape b) est une addition de 0,1 % à 25 %, préférentiellement de 5 à 10 % en poids sec par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

23- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon l'une des revendications 8 à 22 caractérisé en ce que l'étape d) met en œuvre de 0,05 % à 5,0 % en poids sec d'un électrolyte anionique choisi parmi les homopolymères ou copolymères à l'état acide non neutralisé, partiellement neutralisé ou totalement neutralisé, des 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 à fonction dicarboxylique 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 à fonction sulfonique 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 à fonction phosphorique 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 à fonction phosphonique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, ou encore les polyphosphates.

24- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon l'une des revendications 8 à 23 caractérisé en ce que l'étape e) met en œuvre, de 0,05 % à 5,0 % en poids sec d'un électrolyte cationique choisi parmi les homopolymères ou copolymères des

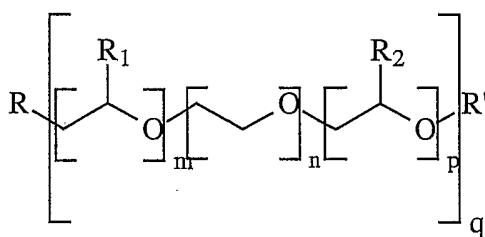
monomères cationiques ou ammonium quaternaire à insaturation éthylénique tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium.

25- Procédé de fabrication d'un pigment minéral selon l'une des revendications 8 à 24 caractérisé en ce que l'étape f) met en œuvre, de 0,05 % à 5,0 % en poids sec d'un électrolyte faiblement anionique choisi parmi les copolymères faiblement ioniques et hydrosolubles se composant :

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

15

b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère 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,
- 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 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

25

- 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
5 groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique 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
10 ou des imides éthyléniquement insaturées,
 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, 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),
- 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
20 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
25 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
30 plusieurs de ces monomères,

d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé dans la suite de la demande monomère réticulant,

5 26- Pigment minéral à l'état sec ou en suspension aqueuse contenant un produit formé
in situ par la double et/ou multi réaction entre un carbonate de calcium et le ou les
produits de réaction dudit carbonate avec du CO₂ gazeux formé in situ et/ou provenant
d'une alimentation externe, et le ou les produits de réaction dudit carbonate avec un ou
plusieurs donneurs d'ions H₃O⁺ moyennement forts à forts et au moins un silicate
10 d'aluminium et/ou au moins une silice synthétique et/ou au moins un silicate de
calcium et/ou au moins un silicate d'un sel monovalent tel que le silicate de sodium
et/ou le silicate de potassium et/ou le silicate de lithium, de préférence tel que le
silicate de sodium et/ou au moins un hydroxyde d'aluminium et/ou au moins un
aluminate de sodium et/ou de potassium, caractérisé en ce qu'il est obtenu par le
15 procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 25.

27- Pigment minéral selon la revendication 26 caractérisé en ce qu'il a une surface
spécifique BET comprise entre 25 m²/g et 200 m²/g mesurée selon la norme ISO 9277,
préférentiellement entre 30 m²/g et 80 m²/g et très préférentiellement entre 35 m²/g et
20 60 m²/g ainsi qu'un diamètre médian, déterminé par une mesure au Sedigraph™5100,
compris entre 0,1 et 50 micromètres, préférentiellement compris entre 0,5 et 40
micromètres et très préférentiellement entre 1 et 10 micromètres.

28-Suspension aqueuse du pigment minéral selon l'une quelconque des revendications
25 26 ou 27 obtenue selon l'étape d) caractérisée en ce que le pigment minéral a une
surface spécifique BET comprise entre 25 m²/g et 200 m²/g mesurée selon la norme
ISO 9277, préférentiellement entre 30 m²/g et 80 m²/g et très préférentiellement entre
35 m²/g et 60 m²/g ainsi qu'un diamètre médian, déterminé par une mesure au
Sedigraph™5100, compris entre 0,1 et 50 micromètres, préférentiellement compris
30 entre 0,5 et 40 micromètres et très préférentiellement entre 1 et 10 micromètres, et en

ce que la suspension a une teneur en matière sèche comprise entre 0,3 % et 80 %, préférentiellement entre 15 % et 60 % et en ce qu'elle contient de 0,05% à 5,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'au moins un électrolyte anionique.

5

29-Suspension aqueuse selon la revendication 25 caractérisé en ce que l'électrolyte anionique est choisi parmi les électrolytes anioniques selon la revendication 23.

30-Suspension aqueuse du pigment minéral selon l'une quelconque des revendications
10 26 ou 27 obtenue selon l'étape e) caractérisée en ce que le pigment minéral a une surface spécifique BET comprise entre 25 m²/g et 200 m²/g mesurée selon la norme ISO 9277, préférentiellement entre 30 m²/g et 80 m²/g et très préférentiellement entre 35 m²/g et 60 m²/g ainsi qu'un diamètre médian, déterminé par une mesure au Sedigraph™5100, compris entre 0,1 et 50 micromètres, préférentiellement compris
15 entre 0,5 et 40 micromètres et très préférentiellement entre 1 et 10 micromètres, et en ce que la suspension a une teneur en matière sèche comprise entre 0,3 % et 80 %, préférentiellement entre 15 % et 60 %, et en ce qu'elle contient de 0,1 % à 5,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'au moins un électrolyte cationique.

20

31-Suspension aqueuse selon la revendication 30 caractérisé en ce que l'électrolyte cationique est choisi parmi les électrolytes cationiques selon la revendication 24.

32-Suspension aqueuse du pigment minéral selon l'une quelconque des revendications
25 26 ou 27 obtenue selon l'étape f) caractérisée en ce que le pigment minéral a une surface spécifique BET comprise entre 25 m²/g et 200 m²/g mesurée selon la norme ISO 9277, préférentiellement entre 30 m²/g et 80 m²/g et très préférentiellement entre 35 m²/g et 60 m²/g ainsi qu'un diamètre médian, déterminé par une mesure au Sedigraph™5100, compris entre 0,1 et 50 micromètres, préférentiellement compris
30 entre 0,5 et 40 micromètres et très préférentiellement entre 1 et 10 micromètres, et en

ce que la suspension a une teneur en matière sèche comprise entre 0,3 % et 80 %, préférentiellement entre 15 % et 60 %, et en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'au moins un électrolyte faiblement anionique.

5

33-Suspension aqueuse selon la revendication 32 caractérisé en ce que l'électrolyte faiblement anionique est choisi parmi les électrolytes faiblement anioniques selon la revendication 25.

10 34- Pigment minéral selon l'une quelconque des revendications 26 ou 27 caractérisé en ce qu'il est sous forme sèche lorsque l'étape g) du procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 25 est mise en œuvre.

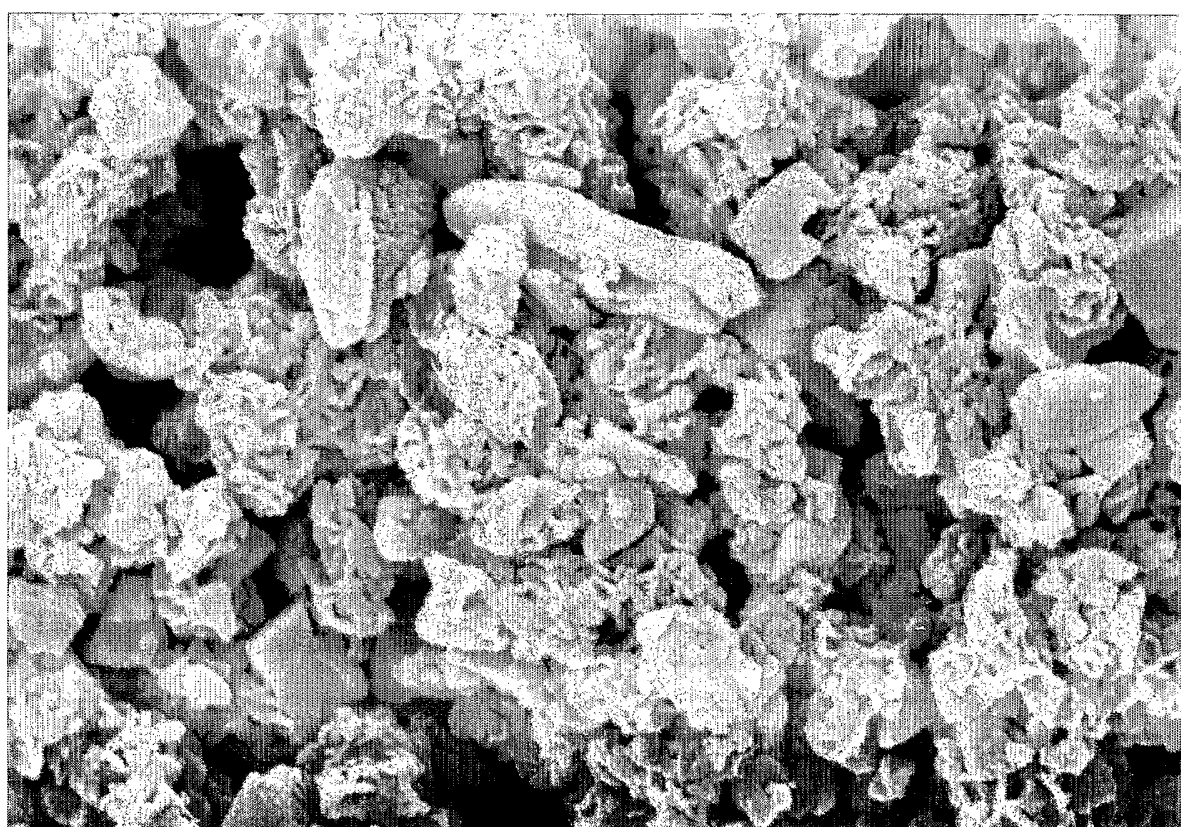
15 35- Utilisation du pigment minéral selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 26 à 27 et 34 comme charge de masse dans la fabrication même de la feuille de papier non couché et/ou comme support de formulation de couchage dans les opérations de traitement de surface du papier et/ou de couchage du papier.

20 36- Utilisation de la suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 7 et 28 à 33 comme charge de masse dans la fabrication même de la feuille de papier non couché et/ou comme support de formulation de couchage dans les opérations de traitement de surface du papier et/ou de couchage du papier.

25 37- Papier pour impression par jet d'encre caractérisé en ce qu'il contient le pigment minéral selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 26 à 27 et 34 dans la masse et/ou dans le couchage.

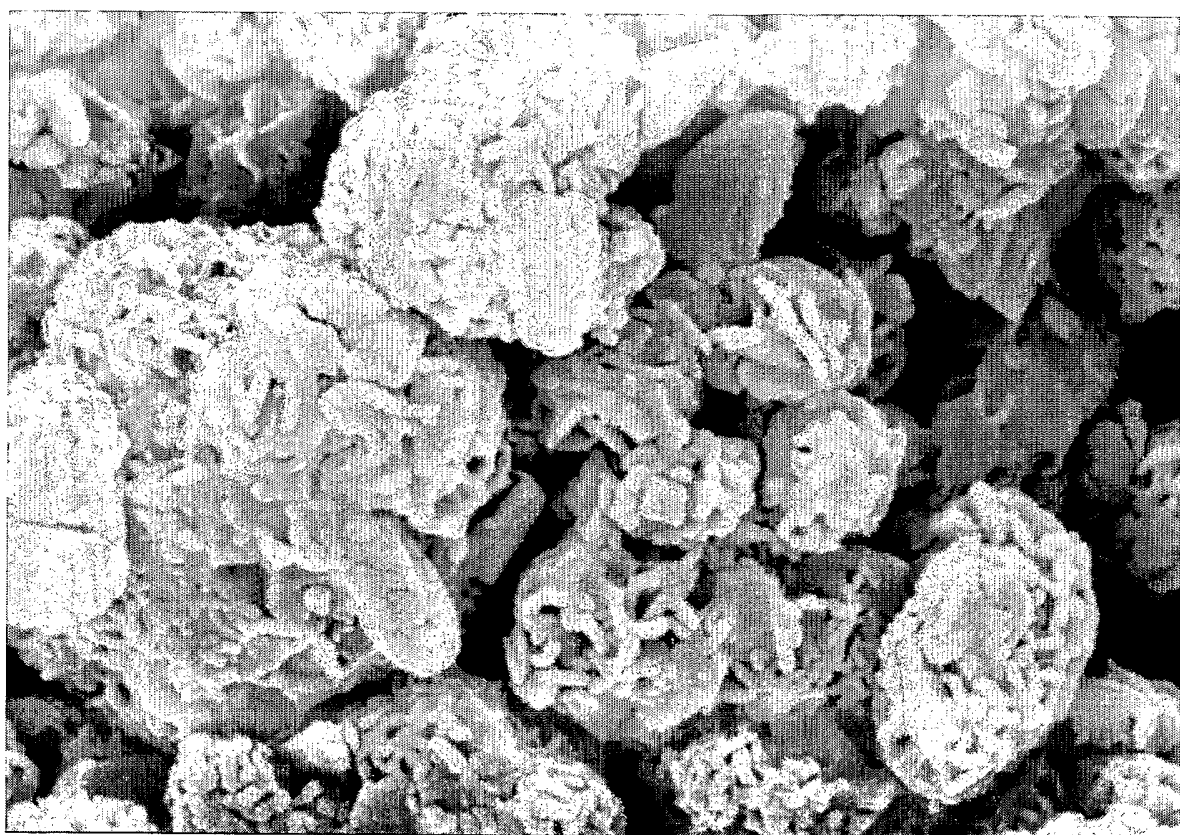
30 38- Papier pour impression par jet d'encre caractérisé en ce qu'il contient la suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 7 et 28 à 33 dans la masse et/ou dans le couchage.

ANNEXE 1



ANNEXE 2

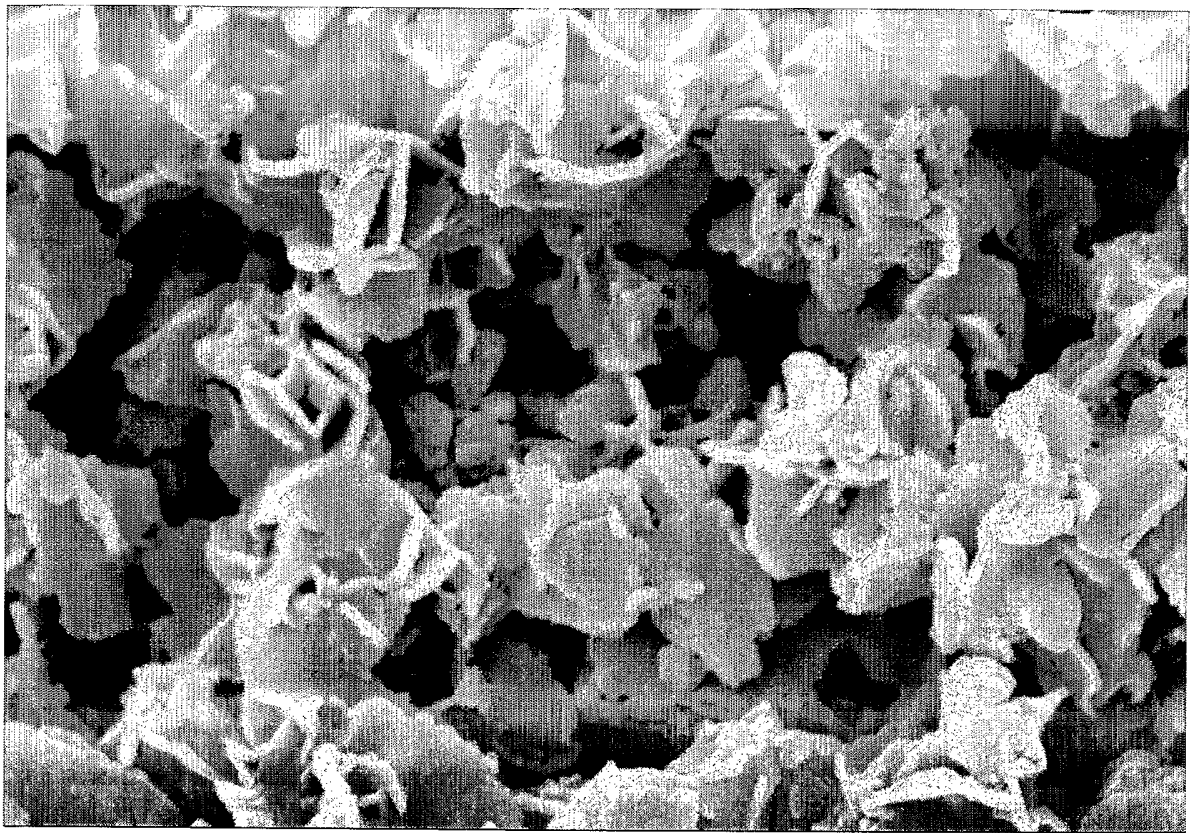
5



10

15

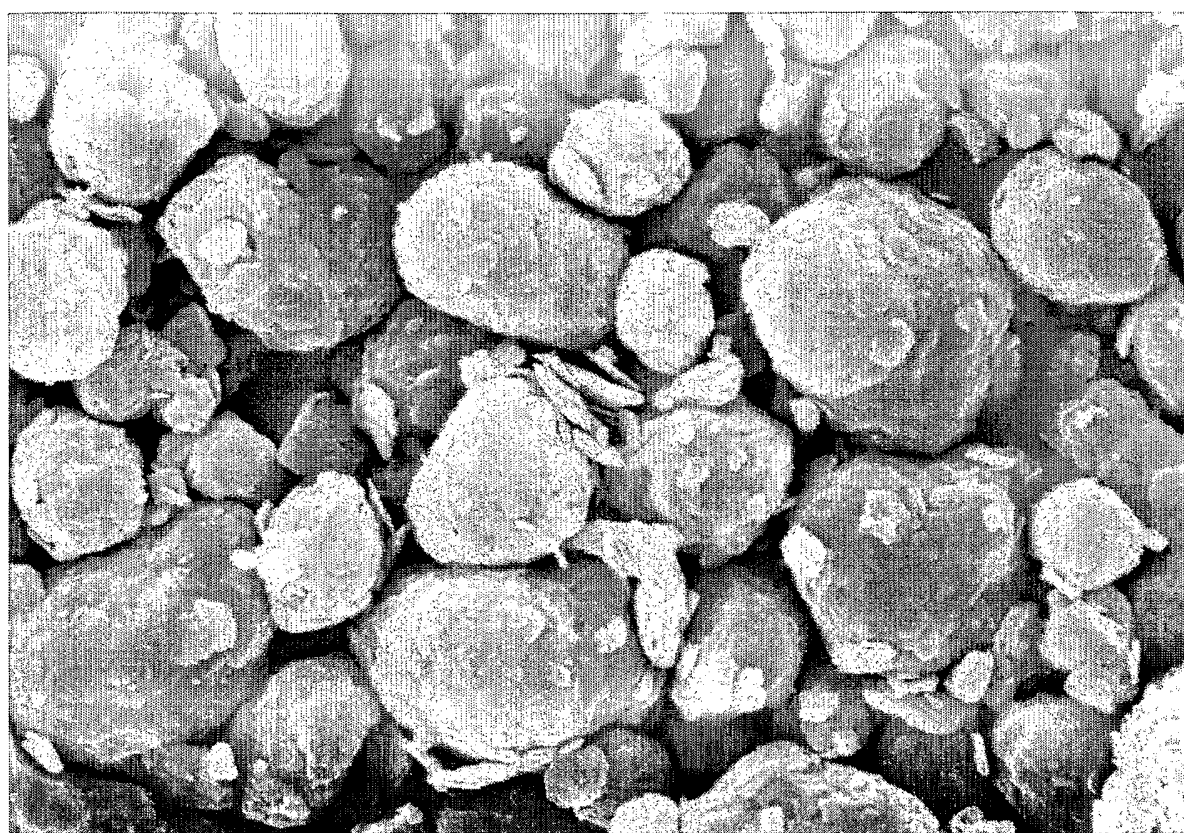
ANNEXE 3



ANNEXE 4

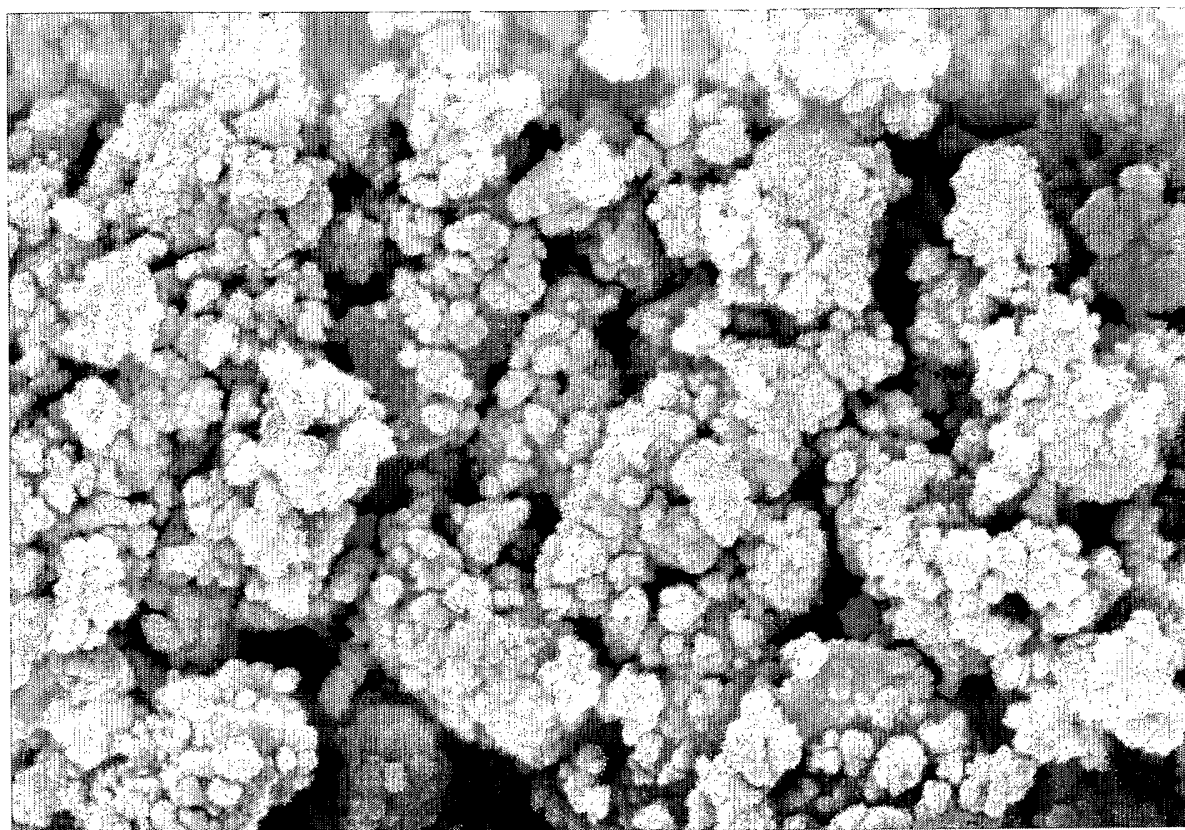


ANNEXE 5

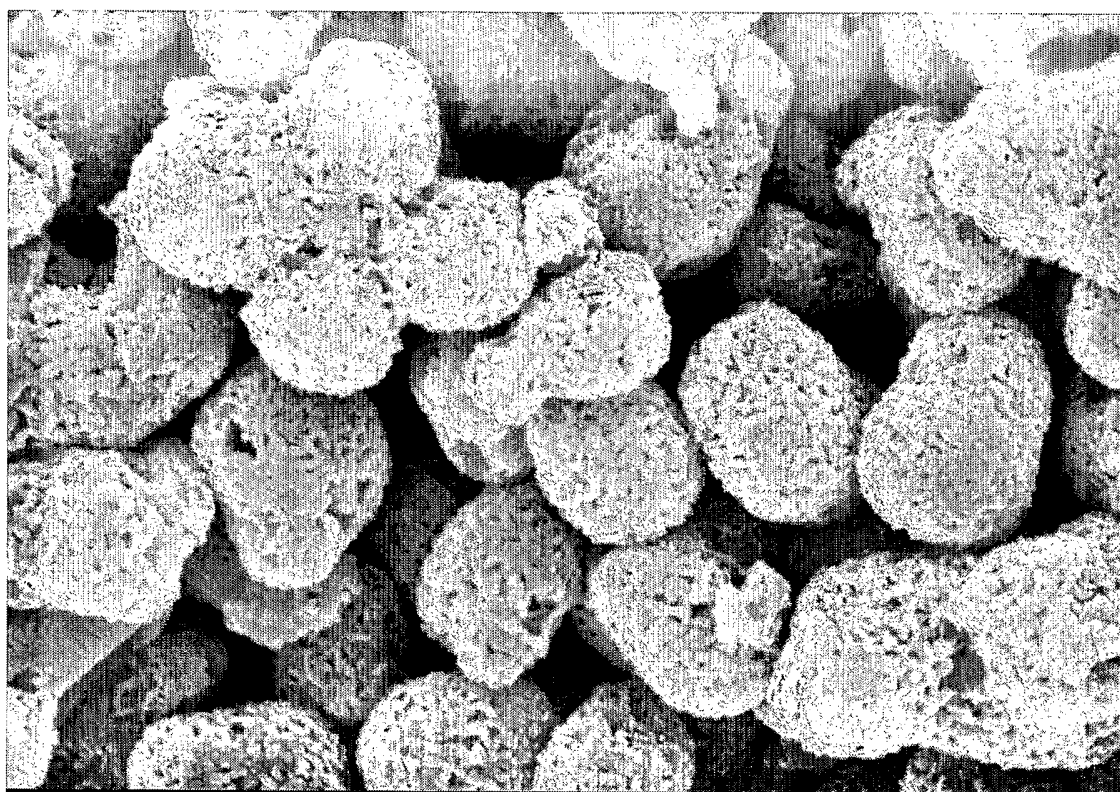


6/14

ANNEXE 6

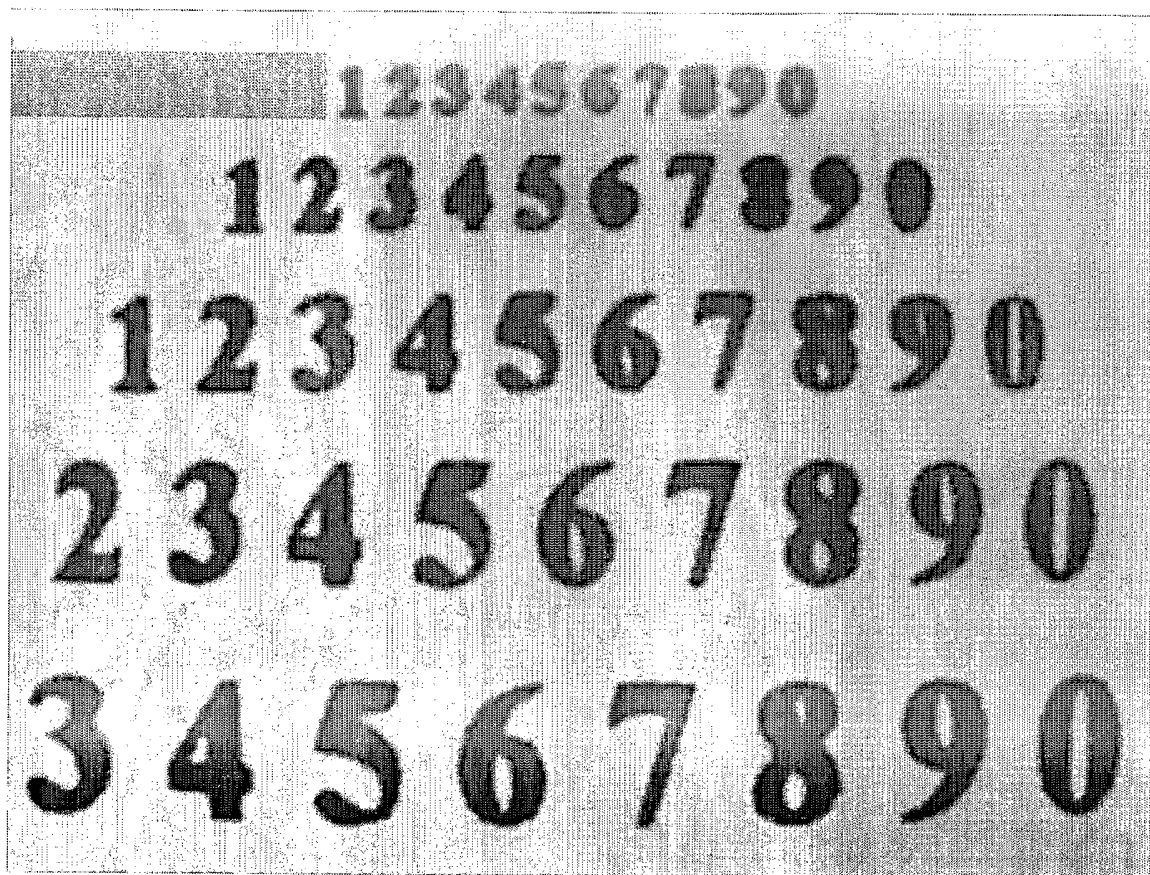


ANNEXE 7



ANNEXE 8

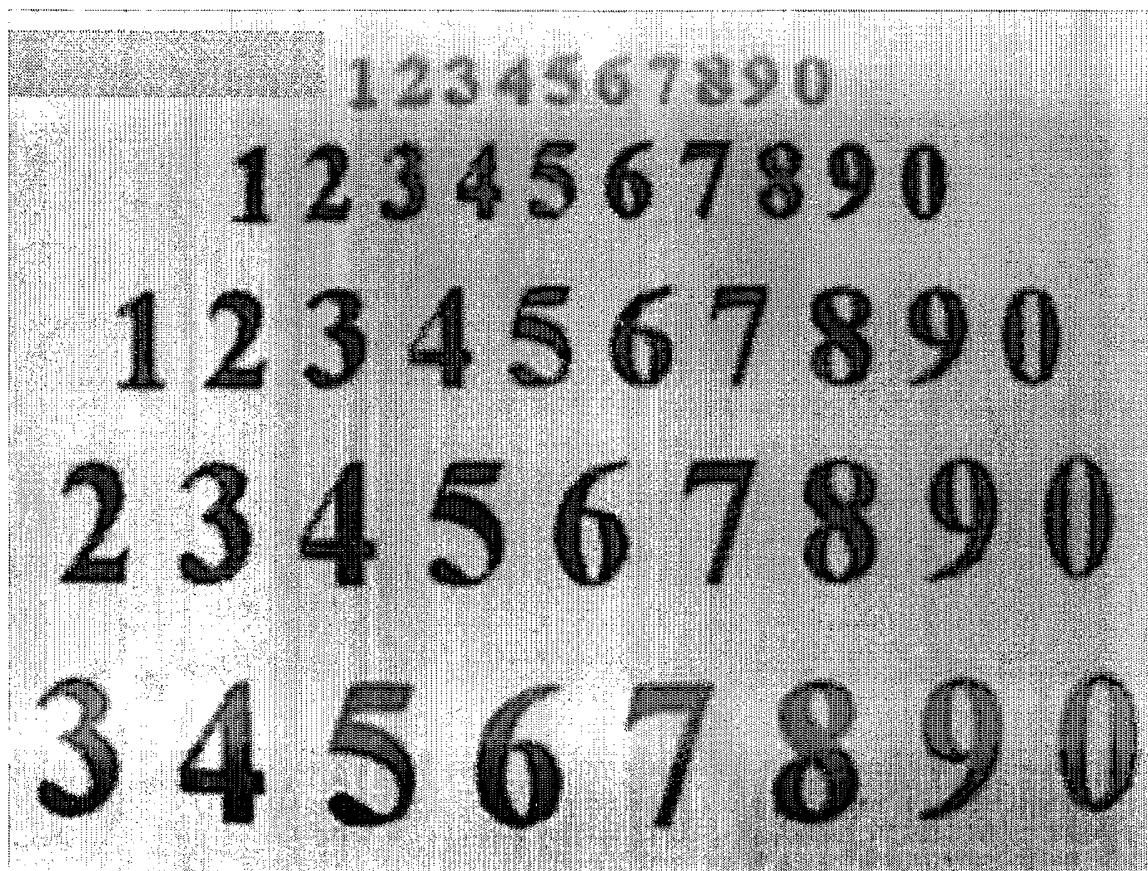
5



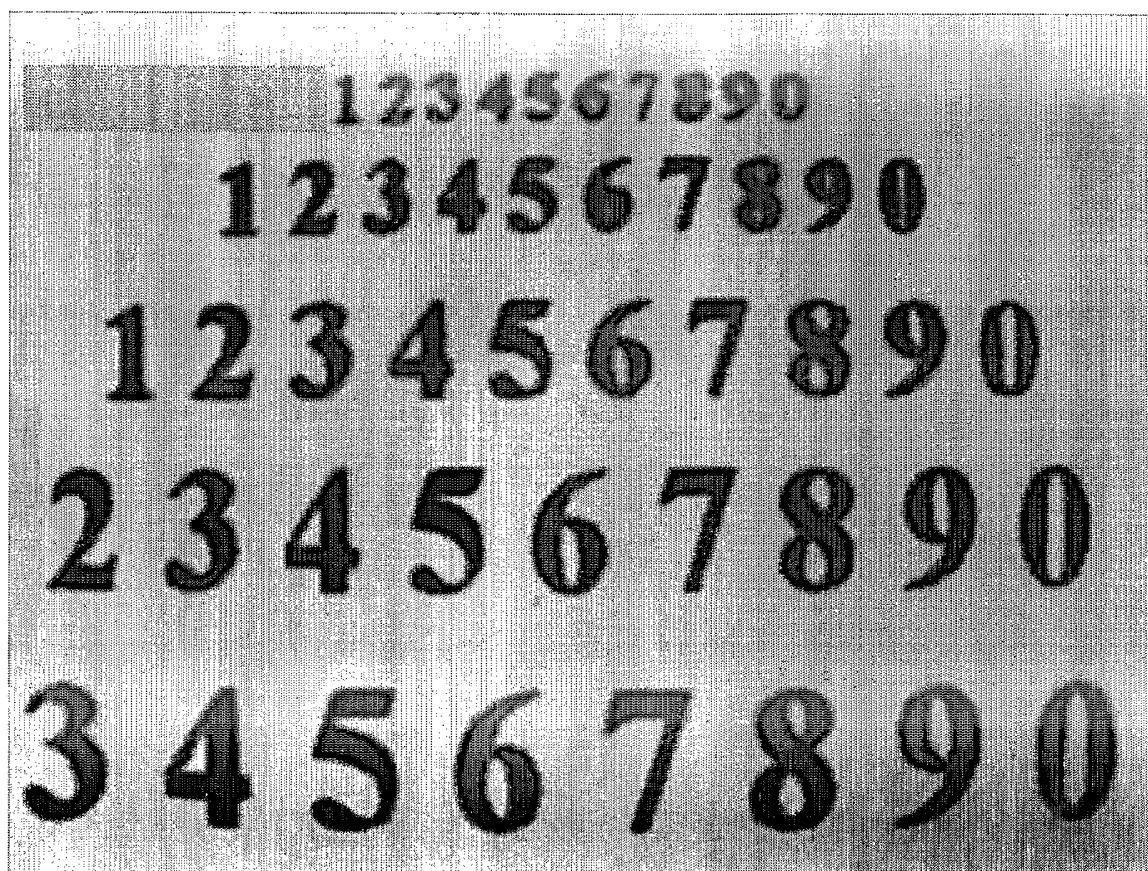
10

15

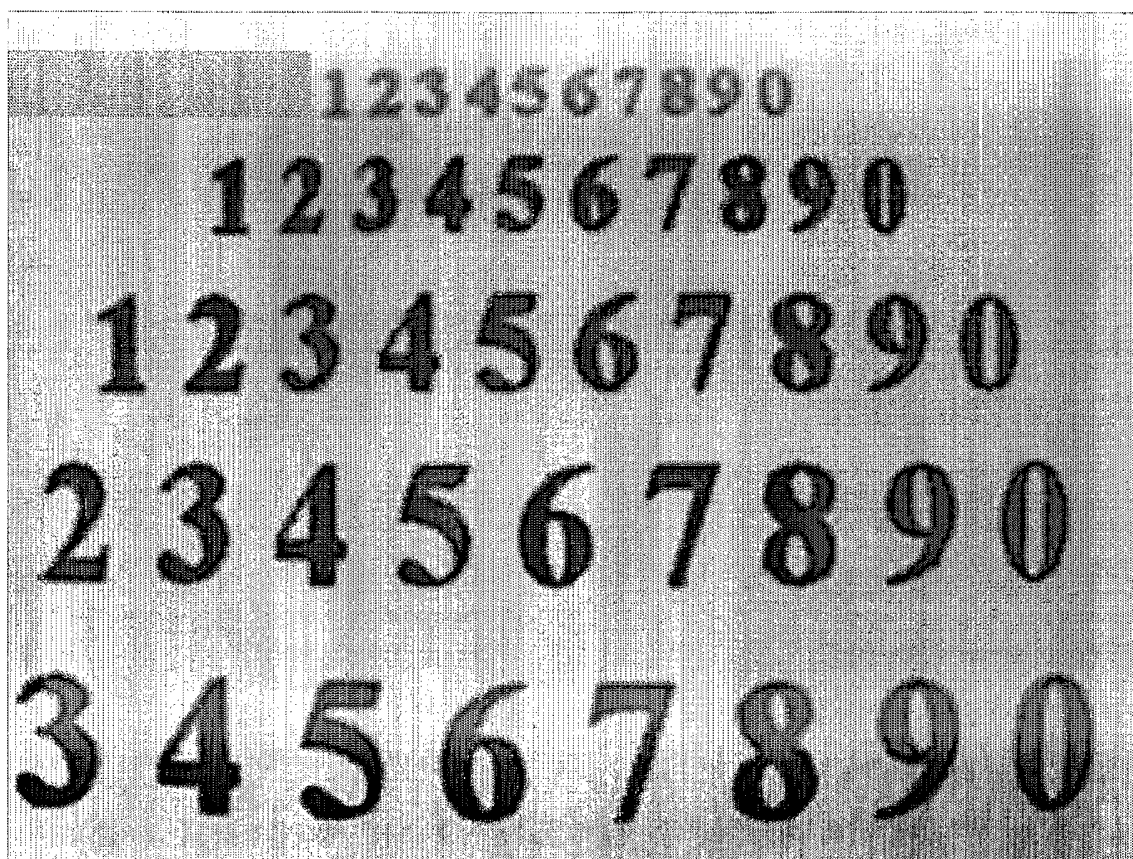
ANNEXE 9



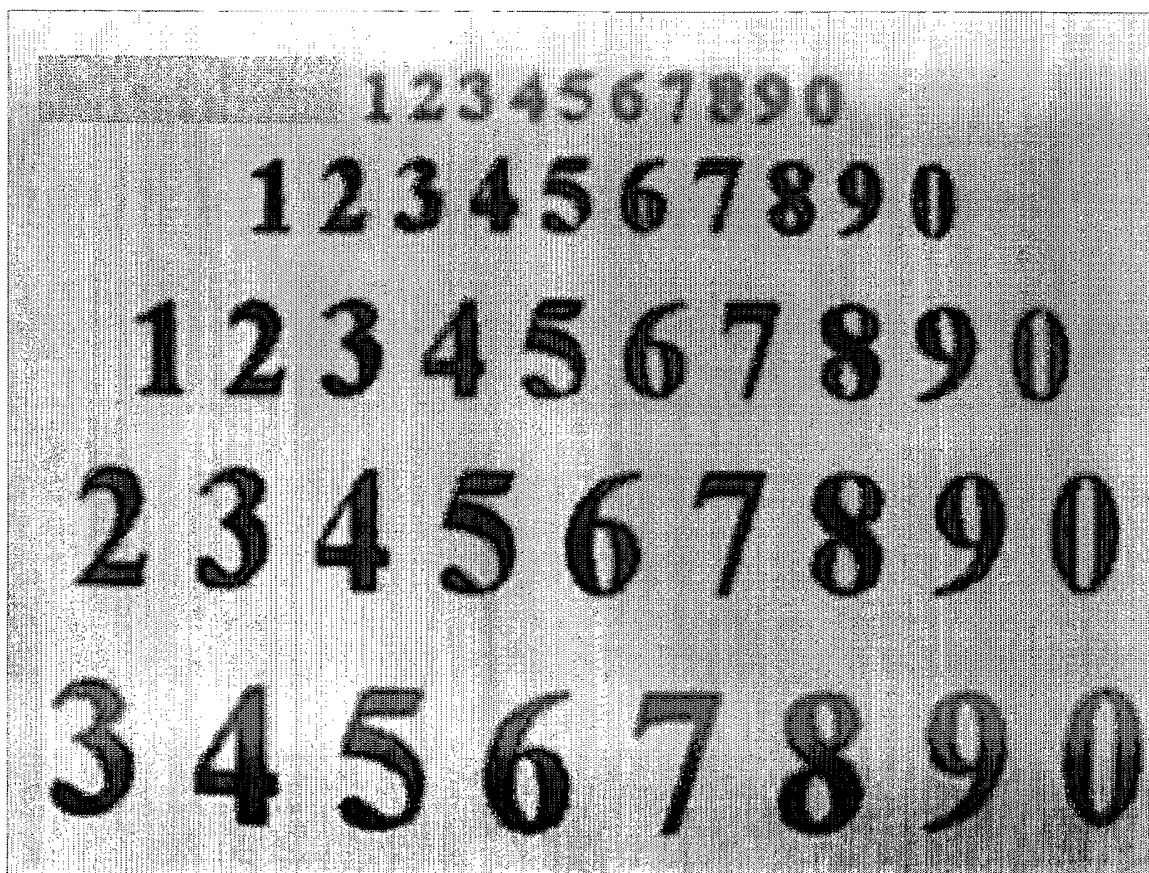
ANNEXE 10



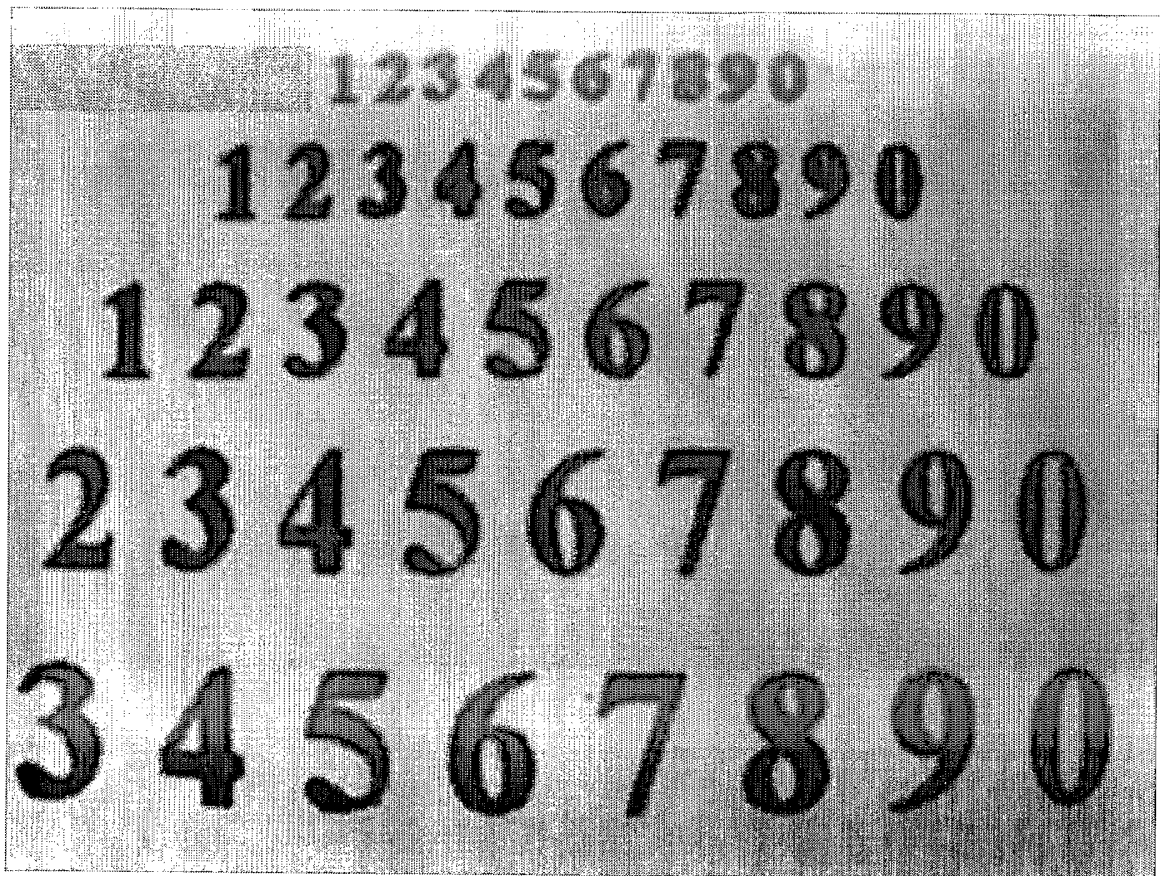
ANNEXE 11



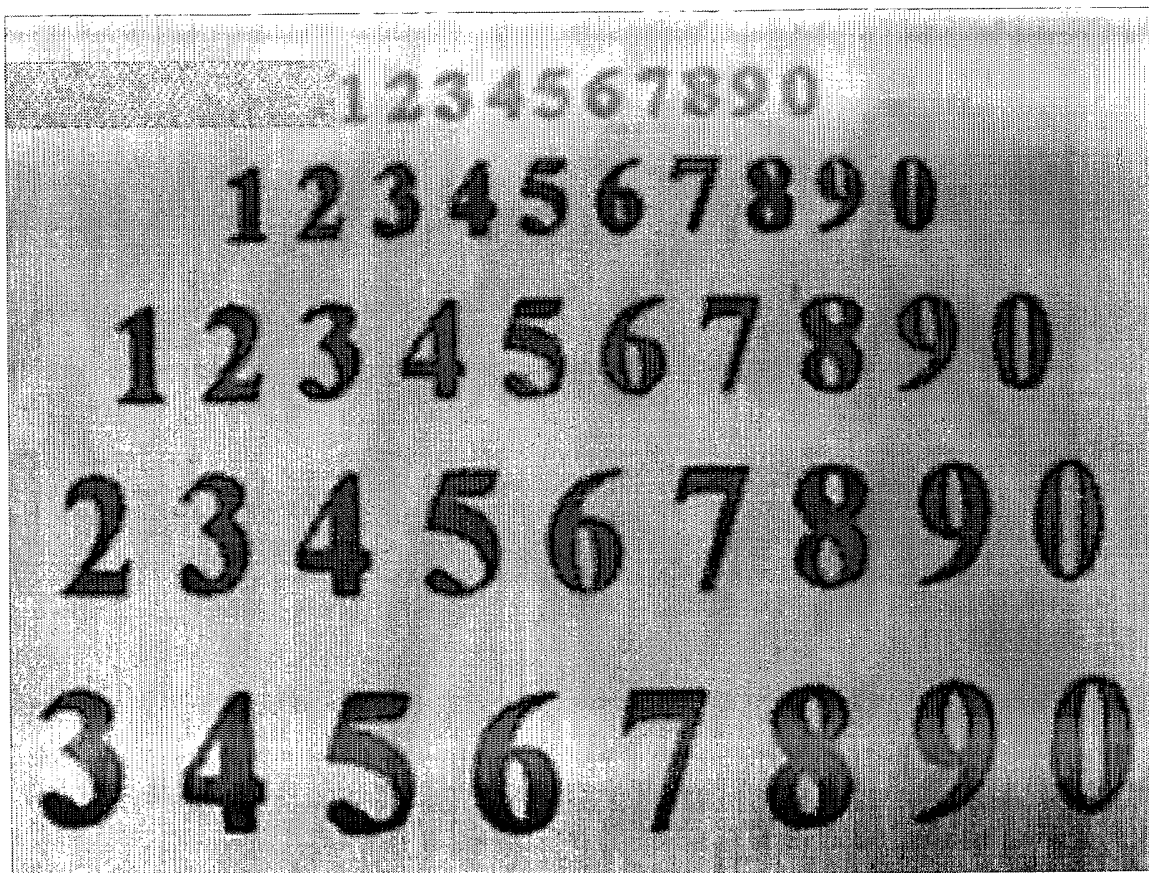
ANNEXE 12



ANNEXE 13



ANNEXE 14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB2004/000773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C1/02 D21H17/67

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 7 C09C D21H

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 164 006 A (CHAPNERKAR VASANT D ET AL) 17 November 1992 (1992-11-17) column 1, line 28 - line 46 column 2, line 47 - column 3, line 14 column 3, line 38 - line 54 -----	1-38
A	WO 01/40576 A (HAAKANSSON PHILIP ;STORA KOPPARBERGS BERGSLAGS AB (SE)) 7 June 2001 (2001-06-07) page 1, line 6 - line 30 page 4, line 18 - line 24 page 5, line 13 - line 23 -----	1-38
A	FR 2 787 802 A (PLUSS STAUFFER AG) 30 June 2000 (2000-06-30) the whole document -----	1-38

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

7 July 2004

Date of mailing of the international search report

20/07/2004

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

Nobis, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Patent Application No
 PCT/IB2004/000773

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5164006	A	17-11-1992	NONE	
WO 0140576	A	07-06-2001	SE 516810 C2 AU 1911001 A WO 0140576 A1 SE 9904353 A	05-03-2002 12-06-2001 07-06-2001 31-05-2001
FR 2787802	A	30-06-2000	FR 2787802 A1 AU 1675200 A BG 105632 A BR 9916854 A CA 2356775 A1 CN 1335874 T CZ 20012312 A3 EP 1149136 A1 HR 20010441 A1 HU 0104826 A2 WO 0039222 A1 ID 29811 A JP 2002533550 T NO 20013140 A NZ 512460 A PL 349419 A1 SK 8902001 A3 TR 200101870 T2 TW 502053 B US 2004020410 A1 US 6666953 B1	30-06-2000 31-07-2000 31-01-2002 09-10-2001 06-07-2000 13-02-2002 14-11-2001 31-10-2001 31-08-2002 29-04-2002 06-07-2000 11-10-2001 08-10-2002 02-08-2001 19-12-2003 29-07-2002 07-01-2002 22-04-2002 11-09-2002 05-02-2004 23-12-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dep. le Internationale No
PCT/IB2004/000773

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09C1/02 D21H17/67

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 7 C09C D21H

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 réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 164 006 A (CHAPNERKAR VASANT D ET AL) 17 novembre 1992 (1992-11-17) colonne 1, ligne 28 - ligne 46 colonne 2, ligne 47 - colonne 3, ligne 14 colonne 3, ligne 38 - ligne 54 -----	1-38
A	WO 01/40576 A (HAAKANSSON PHILIP ;STORA KOPPARBERGS BERGSLAGS AB (SE)) 7 juin 2001 (2001-06-07) page 1, ligne 6 - ligne 30 page 4, ligne 18 - ligne 24 page 5, ligne 13 - ligne 23 -----	1-38
A	FR 2 787 802 A (PLUSS STAUFFER AG) 30 juin 2000 (2000-06-30) le document en entier -----	1-38

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
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 juillet 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/07/2004

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

Nobis, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le Internationale No
PCT/IB2004/000773

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5164006	A	17-11-1992	AUCUN	
WO 0140576	A	07-06-2001	SE 516810 C2 AU 1911001 A WO 0140576 A1 SE 9904353 A	05-03-2002 12-06-2001 07-06-2001 31-05-2001
FR 2787802	A	30-06-2000	FR 2787802 A1 AU 1675200 A BG 105632 A BR 9916854 A CA 2356775 A1 CN 1335874 T CZ 20012312 A3 EP 1149136 A1 HR 20010441 A1 HU 0104826 A2 WO 0039222 A1 ID 29811 A JP 2002533550 T NO 20013140 A NZ 512460 A PL 349419 A1 SK 8902001 A3 TR 200101870 T2 TW 502053 B US 2004020410 A1 US 6666953 B1	30-06-2000 31-07-2000 31-01-2002 09-10-2001 06-07-2000 13-02-2002 14-11-2001 31-10-2001 31-08-2002 29-04-2002 06-07-2000 11-10-2001 08-10-2002 02-08-2001 19-12-2003 29-07-2002 07-01-2002 22-04-2002 11-09-2002 05-02-2004 23-12-2003