

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 891 546**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **05 10129**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 08 K 3/26 (2006.01), C 08 L 69/00, 23/00, 83/04,  
G 02 B 1/04, B 60 J 1/00, 7/00, B 82 B 3/00

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.10.05.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 06.04.07 Bulletin 07/14.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOLVAY — BE.

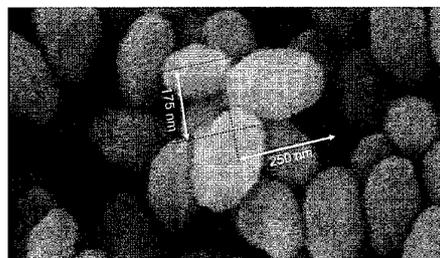
⑦2 Inventeur(s) : LEFEVRE BENOIT.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤4 UTILISATION DE PARTICULES DE CARBONATE DE CALCIUM DANS DES COMPOSITIONS POLYMERIQUES  
TRANSPARENTES, COMPOSITIONS POLYMERIQUES TRANSPARENTES ET PROCEDE DE FABRICATION  
DE CES COMPOSITIONS.

⑤7 Utilisation de nano particules de carbonate de calcium  
de diamètre sphérique équivalent inférieur ou égal à 70 nm  
et supérieur ou égal à 0,5 nm (SAXS) comme matière de  
charge dans des compositions polymériques transparentes.  
Les compositions obtenues présentent simultanément une  
bonne résistance à la griffure, une bonne résistance aux  
chocs, une bonne résistance à la traction, une bonne stabi-  
lité thermique et une bonne résistance aux rayonnements  
visible et UV, tout en conservant une excellente transparen-  
ce. Les compositions peuvent être utilisées comme maté-  
riaux de substitution du verre dans le secteur de  
l'automobile et dans celui de l'optique.



FR 2 891 546 - A1



Utilisation de particules de carbonate de calcium dans des compositions polymériques transparentes, compositions polymériques transparentes et procédé de fabrication de ces compositions

L'invention se rapporte à l'utilisation de particules de carbonate de calcium dans des compositions polymériques. Plus spécifiquement, elle se rapporte se rapporte à l'utilisation de nano particules de carbonate de calcium comme matière de charge dans des compositions polymériques transparentes.

5 Les compositions polymériques transparentes sont notamment utilisées comme matériau de remplacement du verre dans des applications où une réduction de poids est visée. C'est le cas par exemple dans le secteur automobile où l'utilisation dans les véhicules de compositions polymériques transparentes à la place des structures vitrées lourdes (fenêtres latérales, toit vitré, ...) apporterait  
10 un gain de poids de plusieurs dizaines de pour cent, avec pour conséquence une réduction concomitante de la consommation en carburant et toutes les implications que cela comporte, notamment un réduction de l'effet de serre. C'est aussi le cas dans le secteur optique (lunettes, instruments optiques, ...) par exemple, où la réduction de poids contribuerait à l'amélioration du confort  
15 personnel de l'utilisateur.

L'utilisation de compositions polymériques transparentes est toutefois aujourd'hui assez limitée à cause de certains désavantages restants par rapport au verre : plus faible résistance à la griffure, plus faible résistance aux chocs, moins  
20 bonne stabilité thermique et au rayonnement ultraviolet (UV). Des matières de charge sont utilisées dans le but d'éliminer ces désavantages. Toutefois, il est difficile d'améliorer simultanément les propriétés mécaniques, thermique et de résistance à la lumière tout en conservant un haut degré de transparence de la composition polymérique chargée.

Le but de la présente invention est de fournir des compositions  
25 polymériques transparentes présentant des propriétés mécaniques (résistance à la griffure, aux chocs, à la traction, ...), thermique et de résistance à la lumière (visible, ultraviolet) améliorées.

L'invention se rapporte donc à l'utilisation de nano particules de carbonate de calcium ayant un diamètre sphérique équivalent moyen mesuré par la  
30 technique de diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) inférieur ou égal à

70 nm et supérieur ou égal à 0,5 nm comme matière de charge dans des compositions polymériques transparentes.

5 De façon surprenante, il a été découvert que lorsque des nano particules de carbonate de calcium sont ajoutées comme matière de charge à une composition polymérique transparente, on obtient simultanément une bonne résistance à la griffure, une bonne résistance aux chocs, une bonne résistance à la traction, une bonne stabilité thermique et une haute résistance au rayonnement visible et UV, tout en conservant une excellente transparence pour la composition polymérique additivée.

10 Les compositions polymériques transparentes où les nano particules de carbonate de calcium ont été incorporées peuvent notamment être utilisées comme matériaux de substitution du verre dans le secteur de l'automobile et dans celui de l'optique.

15 Par nano particules, on entend désigner des particules ayant un diamètre sphérique équivalent moyen mesuré par la technique de diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) inférieur ou égal à 70 nm et supérieur ou égal à 0,5 nm.

20 Les nano particules de carbonate de calcium utilisées dans l'invention peuvent être des particules de carbonate de calcium naturel ou synthétique. Le carbonate de calcium naturel peut être de la calcite ou de l'aragonite naturelle, de la craie ou du marbre. Il peut être préalablement broyé à sec ou en suspension. Le carbonate de calcium synthétique est préféré.

25 Les nano particules de carbonate de calcium peuvent être constituées de carbonate de calcium substantiellement amorphe ou substantiellement cristallin. Par substantiellement amorphe ou cristallin, on entend que plus de 50 % en poids du carbonate de calcium, de préférence plus de 75 % en poids et de manière particulièrement préférée plus de 90 % en poids du carbonate de calcium se trouve sous forme amorphe ou sous forme cristalline, lorsque qu'analysé par la technique de diffraction des rayons X ou par la technique de diffraction des électrons. Le carbonate de calcium substantiellement amorphe est préféré.

30 Les nano particules de carbonate de calcium utilisées selon l'invention présentent usuellement une surface spécifique BET supérieure ou égale à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , souvent supérieure ou égale à  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , fréquemment supérieure ou égale à  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  et de manière particulière supérieure ou égale à  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ . Une surface spécifique supérieure ou égale à  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  donne de bons résultats. Ces  
35 particules présentent une surface spécifique habituellement inférieure ou égale à  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , souvent inférieure à  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  et fréquemment inférieure ou égale à

150 m<sup>2</sup>/g. Une surface spécifique inférieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g convient bien. La surface spécifique BET des particules est mesurée selon le standard ISO 9277-1995.

5           Lorsqu'analysées par la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) dans le toluène, les nano  
particules de carbonate de calcium présentent un spectre de diffusion typique de  
sphères présentant un diamètre sphérique équivalent (DSE) moyen inférieur ou  
égal à 70 nm, de préférence inférieur ou égal à 40 nm, de manière  
particulièrement préférée inférieur ou égal à 25 nm, de manière tout  
10 particulièrement préférée inférieur ou égal à 10 nm. Un DSE moyen inférieur ou  
égal à 5 nm donne de particulièrement bons résultats. Ce diamètre sphérique  
équivalent est généralement supérieur ou égal à 0,5 nm. La distribution en taille  
des particules (DTP) est telle que 90 % en poids, de préférence 95 % en poids et  
de manière particulièrement préférée 99 % en poids des particules présentent un  
15 DSE mesuré par SAXS supérieur ou égal à 90 % et inférieur ou égal à 110 % du  
DSE moyen.

Les nano particules de carbonate de calcium mises en œuvre peuvent se  
présenter sous forme d'agrégats dont la plus grande dimension est usuellement  
supérieure ou égale à supérieure ou égale à 10 nm, souvent supérieure ou égale à  
20 nm, fréquemment supérieure ou égale à 50 nm, plus spécialement supérieure  
ou égale à 80 nm et de manière toute particulière supérieure ou égale à 140 nm.  
Cette plus grande dimension est habituellement inférieure à 40 µm, souvent  
inférieure ou égale à 4 µm, plus spécifiquement inférieure ou égale à 1 µm et  
tout particulièrement inférieure ou égale à 0,3 µm. Ces agrégats présentent  
25 habituellement une plus petite dimension supérieure ou égale à 5 nm,  
fréquemment supérieure ou égale à 10 nm, souvent supérieure ou égale à 25 nm,  
plus spécialement supérieure ou égale à 40 nm et de manière toute particulière  
supérieure ou égale à 70 nm. Cette plus petite dimension est habituellement  
inférieure à 10 µm, spécialement inférieure ou égale à 0,7 µm et plus  
30 spécifiquement inférieure ou égale à 0,2 µm. Ces dimensions sont obtenues en  
mesurant la plus grande et la plus petite dimension des particules individuelles  
observées sur les images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage  
(MEB).

Sans vouloir être lié par une quelconque explication théorique, on pense  
35 que les interactions entre les nano particules qui constituent les agrégats sont  
faibles ce qui facilite leur dispersion dans des compositions polymériques.

Les agrégats de nano particules peuvent contenir au moins un dérivé organique. Parmi les dérivés organiques, les dérivés tensioactifs sont préférés. Les dérivés tensioactifs peuvent être de type cationiques, non ioniques ou anioniques. Les dérivés tensioactifs non ioniques et anioniques sont préférés.

- 5 Par dérivés tensioactifs non ioniques, on entend désigner des composés dont la molécule contient au moins un groupement polaire non ionisable et une chaîne hydrophobe. Les dérivés tensioactifs non ioniques qui conviennent sont notamment les condensats d'oxyde d'alkylène sur un alcool, les polyalkylène glycols et les cétones à longues chaînes telles que la stéarone, la laurone et la
- 10 coconone et les cétones obtenues par oxydation d'hydrocarbures à longues chaînes tels que l'eicosane. Par dérivés tensioactifs anioniques, on entend désigner des composés dont les molécules comportent au moins un groupement anionique ou un groupement susceptible de générer un groupement anionique et une chaîne hydrophobe. Des exemples de chaînes hydrophobes sont notamment
- 15 les chaînes alkyles linéaires ou branchées comportant de 10 à 60 atomes de carbone, les groupements mono- et polyalkylbenzène et les groupements mono- et polyalkylnaphthalène. Les groupements anioniques peuvent être choisis parmi les groupements sulfate ( $-C-O-SO_3^-$ ), sulfonate ( $-C-SO_3^-$ ), phosphate ( $-C-OPO_3^-$ ), phosphonate ( $-C-PO_3^-$ ) et carboxylate ( $-COO^-$ ). Des dérivés dont les molécules
- 20 comprennent un groupement sulfonate ou susceptible de générer un groupement sulfonate sont par exemple le dodécylbenzène sulfonate de sodium, l'acide dodécylbenzène sulfonique et l'acide tetracosyl benzène sulfonique. Un dérivé dont la molécule comprend un groupement sulfate ou susceptible de générer un groupement sulfate est par exemple le dodécylbenzène sulfate de sodium.

- 25 La teneur en dérivé organique dans les agrégats de nano particules est généralement supérieure ou égale à 0,01 % en poids par rapport au poids total des agrégats, souvent supérieure ou égale à 0,05 % en poids, fréquemment supérieure ou égale à 0,1 % en poids et de manière toute particulière supérieure ou égale à 1 % en poids. Cette teneur moyenne est habituellement inférieure à
- 30 90 % en poids, souvent inférieure ou égale à 50 % en poids, spécifiquement inférieure ou égale à 25 % en poids, plus spécifiquement inférieure ou égale à 10 % en poids et de façon toute particulière inférieure ou égale à 5 % en poids.

- Les nano particules de carbonate de calcium peuvent contenir au moins un composé organique. Ce composé organique peut être sélectionné parmi les
- 35 dérivés organiques décrits ci-dessus. Le composé organique et le dérivé organique peuvent être identiques ou différents. Sans vouloir être lié par une

quelconque explication théorique, on pense que, lorsque les nano particules contiennent un composé organique, celles-ci sont constituées d'un cœur de carbonate de calcium et d'une enveloppe constituée par le composé organique.

Les particules de carbonate de calcium précipité sont généralement  
5 obtenues par précipitation au départ de diverses sources d'ions calcium et d'ions carbonates. La précipitation peut être réalisée au départ de solutions, de suspensions ou d'émulsions contenant un ou des précurseurs des ions calcium et carbonates. La précipitation en émulsion est préférée. Par émulsion, on entend désigner la division d'un liquide sous forme de fines gouttelettes dans un autre  
10 liquide. Les émulsions contiennent généralement une phase liquide aqueuse et une phase liquide organique. Les émulsions constituées de fines gouttelettes de phase aqueuse dans une phase liquide organique sont préférées. Lorsque les gouttelettes sont de taille micrométrique ou inférieure, on parle de microémulsions. Par taille micrométrique ou inférieure, on entend désigner une  
15 taille inférieure ou égale à 1  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure ou égale à 0,5  $\mu\text{m}$ , de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,25  $\mu\text{m}$  et de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,1  $\mu\text{m}$ . La précipitation en microémulsion est plus particulièrement préférée.

Sans vouloir être limité par une quelconque explication théorique, on pense  
20 que la précipitation se produit au sein des micro gouttelettes de la phase liquide aqueuse et que la taille des gouttelettes définit la taille des nano particules de carbonate de calcium.

L'invention se rapporte également à des compositions polymériques transparentes comprenant au moins un polymère où des nano particules de  
25 carbonate de calcium ayant un diamètre sphérique équivalent moyen mesuré par la technique de diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) inférieur ou égal à 70 nm et supérieur ou égal à 0,5 nm ont été incorporées.

Par compositions polymériques, on entend désigner des compositions comprenant au moins 10 % en poids d'au moins un polymère. L'expression  
30 polymère est utilisée dans son acceptation générale et désigne invariablement un homopolymère, un copolymère ou un mélange d'homopolymères et/ou de copolymères.

Par compositions polymériques transparentes, on entend désigner des compositions polymériques qui sous la forme d'une plaque de 4 mm d'épaisseur  
35 laissent passer au moins 75 % du rayonnement lumineux visible, de préférence au moins 85 %, de manière particulièrement préférée au moins 90 % et de

manière tout particulièrement préférée au moins 93 %. La mesure de transparence se fait selon la norme ASTM D 1746-03 (2003).

Par compositions polymériques transparentes, on entend aussi désigner des compositions polymériques qui sous la forme d'un film de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur  
5 laissent passer au moins 80 % du rayonnement lumineux visible, de préférence au moins 90 %, de manière particulièrement préférée au moins 95 % et de manière tout particulièrement préférée au moins 99 %. La mesure de transparence se fait selon la norme ASTM D 1746-03 (2003).

Les polymères sont généralement des polymères amorphes. Par polymères  
10 amorphes, on entend désigner des polymères dont le taux de cristallinité est inférieur ou égal à 10 %, de préférence inférieur ou égal à 5 %, de façon particulièrement préférée inférieur ou égal à 1 % et de façon tout particulièrement préférée inférieur ou égal à 0,1 %. Ces polymères peuvent être sélectionnés parmi les polyoléfines, les polymères vinyliques, les résines époxy,  
15 les silicones, les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters saturés et insaturés, les polysulfones, les polymères cellulosiques, les aminoplastes, les polycarbonates, les copolymères d'une alpha oléfine et d'un monomère vinylique, les terpolymères et leurs mélanges.

Les polyoléfines peuvent être sélectionnées parmi le polyméthylpentène, le  
20 polystyrène, les caoutchoucs naturels et synthétiques et les copolymères à base d'oléfines cycliques.

Les polymères vinyliques peuvent être sélectionnés parmi le chlorure de polyvinyle, le polyacétate de vinyle et le polyméthacrylate de méthyle.

Le silicone peut être un silicone modifié.

25 Le polyester saturé peut être le polytéréphtalate d'éthylène.

Les copolymères d'alpha oléfine et d'un monomère vinylique peuvent être sélectionnés parmi les copolymères éthylène-alcool vinylique, les copolymères styrène-acrylonitrile et les copolymères styrène-méthacrylate de méthyle.

Le terpolymère peut être un copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène.

30 Les compositions polymériques transparentes où le polymère est le polycarbonate sont particulièrement préférées.

La teneur en nano particules de carbonate de calcium des compositions polymériques est généralement supérieure ou égale à 0,5 % en poids de la composition totale, souvent supérieure ou égale à 1 % en poids, fréquemment  
35 supérieure à 5 % en poids et de manière toute particulière supérieure ou égale à 10 % en poids. Cette teneur est habituellement inférieure ou égale à 90 % en

poids, usuellement inférieure ou égale à 75 % en poids, souvent inférieure ou égale à 50 % en poids, fréquemment inférieure ou égale à 25 % en poids et spécialement inférieure ou égale à 20 % en poids.

5 L'utilisation de nano particules de carbonate de calcium comme matière de charge dans des compositions polymériques transparentes confère à celles-ci des propriétés améliorées, telles que la résistance à la griffure, la résistance à la traction, la résistance aux chocs, la stabilité thermique et la résistance aux rayonnements visible et UV.

10 L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de compositions polymériques transparentes comprenant les étapes suivantes

- a. préparation de nano particules de carbonate de calcium ayant un diamètre sphérique équivalent moyen mesuré par la technique de diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) inférieur ou égal à 70 nm et supérieur ou égal à 0,5 nm par
  - 15 i. préparation d'une émulsion d'une phase aqueuse dans une phase organique, où l'émulsion contient un dérivé tensioactif et une source d'ions calcium
  - ii. optionnellement, préparation d'une émulsion d'une phase aqueuse dans une phase organique, où l'émulsion contient un dérivé tensioactif et une source d'ions carbonate
  - 20 iii. mélange de l'émulsion préparée à l'étape i avec du dioxyde de carbone ou avec l'émulsion préparée à l'étape ii
  - iv. distillation du mélange obtenu à l'étape iii pour le séparer en au moins une fraction légère et une fraction lourde, les nano particules de carbonate de calcium se trouvant dans la fraction lourde, et récupération de la fraction lourde
  - 25 v. précipitation des nano particules de carbonate de calcium dans la fraction lourde de l'étape iv
  - vi. séparation et séchage des nano particules de carbonate précipitée à l'étape v de calcium pour obtenir une poudre
  - 30 vii. optionnellement dispersion de la poudre dans un solvant organique.
- b. Mélange de la poudre de nano particules de carbonate de calcium obtenue à l'étape a vi ou de la dispersion de la poudre dans un solvant obtenue à l'étape a vii avec au moins un polymère
- 35 c. Optionnellement, mélange de la poudre de nano particules de carbonate de calcium obtenue à l'étape a vi ou de la dispersion de la poudre dans un solvant

obtenue à l'étape a vii avec au moins un monomère et polymérisation de ce dernier.

Les sources d'ions calcium peuvent être sélectionnées parmi l'oxyde de calcium (chaux vive), l'hydroxyde calcium (chaux éteinte), le chlorure de calcium et leurs mélanges. Les sources d'ions carbonates sont par exemple les carbonates ou bicarbonates alcalins ou alcalino-terreux et le dioxyde carbone.

Dans un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, on utilise de l'oxyde ou de l'hydroxyde de calcium à l'étape i, un carbonate alcalin à l'étape ii, et on mélange l'émulsion préparée à l'étape i avec l'émulsion préparée à l'étape ii.

Dans un deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention qui est préféré, on utilise de l'oxyde ou de l'hydroxyde de calcium à l'étape i et du dioxyde de carbone à l'étape iii.

L'oxyde calcium (chaux vive) peut être obtenu par n'importe quel procédé, comme la calcination du calcaire par exemple. L'hydroxyde de calcium peut être obtenu en faisant réagir de l'oxyde de calcium avec de l'eau pour produire un solide ou une solution (eau de chaux) ou une suspension (lait de chaux, LCH) d'hydroxyde de calcium.

Le dioxyde de carbone peut provenir de fours de calcination ayant servi à produire la chaux vive ou provenir de centrales thermiques ou encore de réservoirs à CO<sub>2</sub> liquide. On préfère utiliser du dioxyde de carbone issu de fours de calcination ayant servi à produire la chaux vive au départ de calcaire.

La phase organique comprend généralement, un hydrocarbure aromatique et une huile hydrocarbonée à point d'ébullition supérieur à 150 °C et un alcool léger et de l'eau.

L'hydrocarbure aromatique est par exemple le toluène.

L'alcool peut être sélectionné parmi les alcools à chaîne alkyle, alkylaryle ou aralkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone. Des exemples d'alcools sont le méthanol et les phénols alkylés.

Le dérivé tensioactif a été défini plus haut.

La fraction légère récupérée à l'étape iv comprend généralement les composés dont le point d'ébullition est inférieur ou égal à 150 °C.

La fraction lourde récupérée à l'étape iv comprend généralement les composés dont le point d'ébullition est supérieur à 150 °C et les nano particules de carbonate de calcium.

La précipitation des nano particules de carbonate de calcium dans la fraction lourde de l'étape v se fait généralement par ajout d'un solvant polaire, tel qu'une cétone par exemple.

5 La séparation des nano particules de carbonate de calcium précipitées à l'étape v se fait par n'importe quel moyen, par filtration ou centrifugation par exemple. La centrifugation est préférée.

Le séchage des nano particules de carbonate de calcium précipitées se fait par n'importe quel moyen.

10 Les nano particules isolées sous forme de solide peuvent être redispersées dans n'importe quel solvant. De façon surprenante, il a été découvert que les dispersions obtenues étaient transparentes.

Le solvant peut être choisi parmi les solvants organiques et inorganiques. Les solvants organiques sont préférés.

15 L'invention se rapporte donc aussi à des dispersions transparentes comprenant un solvant organique dans lesquelles des agrégats comprenant au moins un dérivé organique et constitués de nano particules de carbonate de calcium ayant un diamètre sphérique équivalent moyen mesuré par la technique de diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) inférieur ou égal à 70 nm et supérieur ou égal à 0,5 nm, ont été incorporés, à raison de plus de 0,5 % en  
20 poids.

Par dispersions transparentes, on entend désigner des dispersions ne présentant pas de turbidité selon la norme ISO 15715 (2003).

25 Le solvant organique peut être polaire ou non polaire. Les solvants polaires peuvent être sélectionnés parmi les alcools et les cétones. Les solvants non polaires peuvent être sélectionnés parmi les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques. Un exemple de solvant non polaire est le toluène.

30 La teneur en nano particules de carbonate de calcium dans le solvant est habituellement supérieure à 5 % en poids, souvent supérieure ou égale à 10 % en poids, fréquemment supérieure ou égale à 15 % en poids et de façon particulière supérieure à 25 % en poids.

35 Dans ces compositions, les nano particules de carbonate de calcium présentent une distribution en taille des particules (DTP) telle que 90 % en poids, de préférence 95 % en poids et de manière particulièrement préférée 99 % en poids des particules présentent un DSE mesuré par SAXS supérieur ou égal à 90 % et inférieur ou égal à 110 % du DSE moyen.

Les nano particules de carbonate de calcium peuvent être mélangées au polymère au cours d'un procédé de mise en forme du polymère tel que l'extrusion, l'injection, le moulage et le calandrage. Les nano particules de PCC peuvent dans ce cas être mises en oeuvre sous la forme d'une dispersion dans un solvant ou sous la forme d'une poudre.

Les nano particules de carbonate de calcium peuvent être mélangées avec au moins un monomère avant de procéder à la polymérisation de ce dernier. Les nano particules de PCC peuvent dans ce cas être mises en oeuvre sous la forme d'une dispersion dans un solvant ou sous la forme d'une poudre.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention, sans toutefois limiter la portée des revendications.

Exemple 1 – Préparation de nano particules de carbonate de calcium utilisées dans l'invention

La synthèse est effectuée dans un erlenmeyer de 250 ml à température ambiante, sous agitation magnétique au moyen d'un barreau aimanté.

- a) De l'acide tétracosyl benzène sulfonique (46.5 g) est mélangé à du toluène (46 g), du méthanol (26.6 g) et de l'EXXSOL®D80 (60 g). Le tout est agité à température ambiante.
- b) 10 g de chaux éteinte (CaO) sont ensuite ajoutés lentement.
- c) Après 15 min d'agitation, 1 ml de méthanol est ajouté.
- d) Du dioxyde de carbone est mis à barboter directement dans le mélange, sous agitation pendant 55 min.
- e) Après 75 min, 10 g de chaux éteinte sont à nouveau introduits ainsi que 1 ml de méthanol. Du dioxyde de carbone est mis à barboter dans le mélange sous agitation pendant 55 min.
- f) 40 ml d'EXXSOL®D80 sont alors ajoutés.
- g) L'étape e) est répétée mais le barbotage de CO<sub>2</sub> est maintenu pendant 3 heures et on ajoute 1 ml de méthanol toutes les heures.

On obtient un liquide brun/noir très visqueux.

Après 72 h de repos dans un récipient clos, il s'est formé un dépôt blanc et on récupère un surnageant. Ce dernier est soumis à 2 cycles de centrifugation de 30 min à 2 000 trs.min<sup>-1</sup>, avec récupération du surnageant.

10 ml de ce dernier surnageant sont mélangés à 3 ml d'heptane. Puis 3 ml d'acétone sont ajoutés. Le mélange résultant est centrifugé pendant 1 h à 2 000 trs/min. Le surnageant est séparé du culot de centrifugation.

L'opération précédente est répétée deux fois et on isole finalement un produit solide jaune.

La figure 1 représente une photo par microscopie à balayage du solide obtenu.

5 Exemple 2 – Dispersion de nano particules de carbonate de calcium dans du toluène

Le produit solide isolé à l'exemple précédent est mélangé à du toluène à raison de 17 % en poids. Le mélange est parfaitement transparent par observation visuelle.

10 Le spectre SAXS est typique de sphères présentant un diamètre sphérique équivalent (DSE) moyen de 5 nm et une distribution en taille des particules (DTP) telle que 99 % en poids des particules présentent un DES supérieur ou égal à 90 % et inférieur ou égal à 110 % du DSE moyen.

## REVENDEICATIONS

1. - Utilisation de nano particules de carbonate de calcium ayant un diamètre sphérique équivalent moyen mesuré par la technique de diffusion de rayons-X aux petits angles inférieur ou égal à 70 nm et supérieur ou égal à 0,5 nm comme matière de charge dans des compositions polymériques transparentes.
2. - Utilisation selon la revendication 1 dans laquelle 90 % en poids des nano particules ont un diamètre sphérique équivalent mesuré par la technique de diffusion de rayons-X aux petits angles supérieur ou égal à 90 % et inférieur ou égal à 110 % du diamètre sphérique équivalent moyen.
3. - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans laquelle les nano particules mises en œuvre se présentent sous forme d'agrégats dont la plus grande dimension est supérieure ou égale à 10 nm et inférieure ou égale à 40  $\mu$ m et dont la plus petite dimension est supérieure ou égale à 5 nm et inférieure ou égale à 10  $\mu$ m, telles que mesurées par Microscopie Electronique à Balayage.
4. - Utilisation selon la revendication 3 dans laquelle les agrégats contiennent au moins un dérivé organique et où la teneur en dérivé organique est supérieure ou égale à 0,01 % et inférieure ou égale à 90 % du poids total des agrégats.
5. - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle les nano particules de carbonate de calcium ont été obtenues par un procédé de précipitation en émulsion.
6. - Composition polymérique transparente comprenant au moins un polymère où des nano particules de carbonate de calcium ayant un diamètre sphérique équivalent moyen mesuré par la technique de diffusion de rayons-X aux petits angles inférieur ou égal à 70 nm et supérieur ou égal à 0,5 nm ont été incorporées.
7. - Composition selon la revendication 6 où le polymère est sélectionné parmi les polyoléfinés, les polymères vinyliques, les résines époxy, les silicones, les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters saturés et insaturés, les

polysulfones, les polymères cellulosiques, les aminoplastes, les polycarbonates, les copolymères d'une alpha oléfine et d'un monomère vinylique, les terpolymères, et leurs mélanges, et où les nano particules de carbonate de calcium précipité ont été incorporées, à raison de plus de 0,5 % en poids.

5           8. - Composition selon la revendication 7 où les polyoléfines sont sélectionnées parmi le polyméthylpentène, le polystyrène, les caoutchoucs naturels et synthétiques et les copolymères à base d'oléfines cycliques, et où les polymères vinyliques sont sélectionnés parmi le chlorure de polyvinyle, le polyacétate de vinyle et le polyméthacrylate de méthyle, et où le silicone est un  
10           silicone modifié, et où le polyester saturé est le polytéréphtalate d'éthylène, et où les copolymères d'une alpha-oléfine et d'un monomère vinylique sont sélectionnés parmi les copolymères éthylène-alcool vinylique, les copolymères styrène-acrylonitrile et les copolymères styrène-méthacrylate de méthyle et où le terpolymère est un copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène.

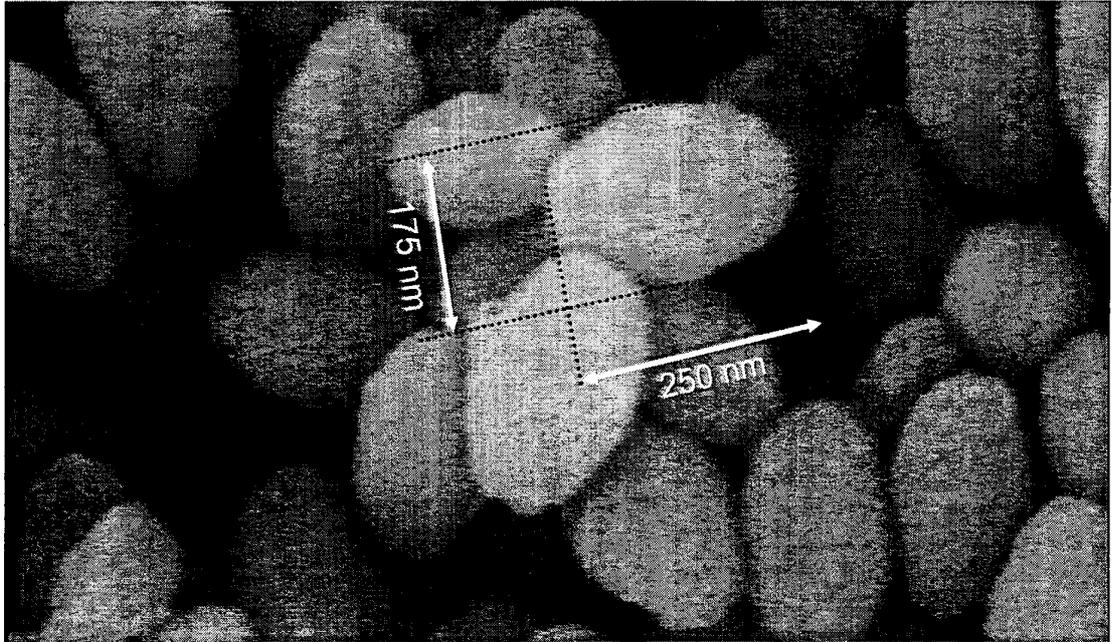
15           9. - Procédé de fabrication de compositions polymériques transparentes comprenant les étapes suivantes

- a. préparation de nano particules de carbonate de calcium ayant un diamètre sphérique équivalent moyen mesuré par la technique de diffusion de rayons-X aux petits angles inférieur ou égal à 70 nm et supérieur ou égal à 0,5 nm par
- 20           i. préparation d'une émulsion d'une phase aqueuse dans une phase organique, où l'émulsion contient un dérivé tensioactif et une source d'ions calcium
- ii. optionnellement, préparation d'une émulsion d'une phase aqueuse dans une phase organique, où l'émulsion contient un dérivé tensioactif et une  
25           source d'ions carbonate
- iii. mélange de l'émulsion préparée à l'étape i avec du dioxyde de carbone ou avec l'émulsion préparée à l'étape ii
- iv. distillation du mélange obtenu à l'étape iii pour le séparer en au moins une fraction légère et une fraction lourde, les nano particules de carbonate  
30           de calcium se trouvant dans la fraction lourde, et récupération de la fraction lourde

- 14 -

- v. précipitation des nano particules de carbonate de calcium dans la fraction lourde de l'étape iv
  - vi. séparation et séchage des nano particules de carbonate de calcium précipitée à l'étape v pour obtenir une poudre
- 5 vii. optionnellement dispersion de la poudre dans un solvant organique.
- b. Mélange de la poudre de nano particules de carbonate de calcium obtenue à l'étape a vi ou de la dispersion de la poudre dans un solvant organique obtenue à l'étape a vii avec au moins un polymère ou
  - c. Optionnellement, mélange de la poudre de nano particules de carbonate de calcium obtenue à l'étape a vi ou de la dispersion de la poudre dans un solvant organique obtenue à l'étape a vii avec au moins un monomère et polymérisation de ce dernier.
- 10
10. - Procédé selon la revendication 9 dans lequel le mélange de l'étape b est réalisé au cours d'un procédé de mise en forme du polymère tel que
- 15 l'extrusion, l'injection, le moulage et le calandrage.

Figure 1





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 672003  
FR 0510129

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 480 771 A (RHONE POULENC INDUSTRIES) 23 octobre 1981 (1981-10-23) * page 3, ligne 8-26 *	1-8	C08K3/26 C08L69/00 C08L23/00 C08L83/04
X	FR 2 244 790 A (WACKER CHEMIE GMBH,DT) 18 avril 1975 (1975-04-18) * page 1, ligne 22-39; revendication 1; exemple 1 *	1-8	G02B1/04 B60J1/00 B60J7/00 B82B3/00
X	EP 0 522 415 A (NITTETSU MINING CO., LTD) 13 janvier 1993 (1993-01-13) * page 2, ligne 1-38 * * page 3, ligne 27-38 * * page 4, ligne 14-34; exemples *	1-8	
X	US 5 750 086 A (YOU ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) * colonne 1, ligne 30-34 * * colonne 2, ligne 36-50; revendication 1 *	1-8	
X	EP 0 404 326 A (DOW CORNING CORPORATION) 27 décembre 1990 (1990-12-27) * page 2, ligne 25-45; revendications; tableau III * * page 3, ligne 30,31 * * page 4, ligne 18,19 * * page 2, ligne 36 - page 3, ligne 7 *	1-8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08K C01F
X	EP 0 866 770 B (MINERALS TECHNOLOGIES INC) 30 septembre 1998 (1998-09-30) * alinéas [0004], [0018] - [0028] *	1-8	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 avril 2006		Frison, C	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**  
**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0510129 FA 672003**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11-04-2006

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2480771	A	23-10-1981	US 4386169 A	31-05-1983
FR 2244790	A	18-04-1975	BE 820340 A1	25-03-1975
			DE 2348177 A1	24-04-1975
			GB 1479942 A	13-07-1977
			JP 50105748 A	20-08-1975
			US 3996173 A	07-12-1976
EP 0522415	A	13-01-1993	AUCUN	
US 5750086	A	12-05-1998	AU 691136 B2	07-05-1998
			AU 1227897 A	28-08-1997
			CA 2196123 A1	03-08-1997
			CN 1162568 A	22-10-1997
			GB 2309691 A	06-08-1997
			KR 182788 B1	15-04-1999
EP 0404326	A	27-12-1990	DE 69015892 D1	23-02-1995
			DE 69015892 T2	10-08-1995
			JP 3037267 A	18-02-1991
			US 4962151 A	09-10-1990
EP 0866770	B	02-07-2003	AT 244203 T	15-07-2003
			AU 7682596 A	27-06-1997
			BR 9611874 A	17-02-1999
			CA 2239511 A1	12-06-1997
			CN 1203566 A	30-12-1998
			CZ 9801504 A3	11-11-1998
			DE 69628940 D1	07-08-2003
			DE 69628940 T2	03-06-2004
			DK 866770 T3	18-08-2003
			EP 0866770 A1	30-09-1998
			ES 2202486 T3	01-04-2004
			JP 2000502030 T	22-02-2000
			NO 982378 A	26-05-1998
			NZ 322825 A	30-08-1999
			PL 327057 A1	23-11-1998
			PT 866770 T	28-11-2003
			SK 64598 A3	11-01-1999
			WO 9720771 A1	12-06-1997
			US 5741471 A	21-04-1998
			ZA 9610019 A	05-06-1997