

Épreuve d' un candidat

La présente invention concerne le domaine de la production de neige artificielle, tout particulièrement de neige artificielle présentant des propriétés de glisse voisine de la neige naturelle.

[002] *Trois propriétés de la neige sont très importantes pour la pratique du ski. La première est sa densité. La neige fraîche a typiquement une densité de 0,07 à 0,12 g/cm³. L'exposition au vent porte souvent cette densité à 0,2 - 0,3 g/cm³. Avec le temps, la neige se tasse et devient plus dense. La neige ancienne peut atteindre des densités allant de 0,4 à 0,5 g/cm³. La neige la plus dense est celle qui a survécu une année entière. Ce type de neige a une densité d'environ 0,6 g/cm³. La neige idéale pour skier a une densité de 0,2 à 0,4 g/cm³, de préférence environ 0,3 g/cm³.*

[003] *La dureté de la neige sur les pistes de ski est un paramètre lié à la densité de la neige. La neige ne doit être ni trop dure, ni trop molle. La dureté de la neige est exprimée en kg/cm² et mesurée à l'aide d'un Densosnow® par un procédé bien connu dans l'art antérieur. Pour skier, la neige devra de préférence avoir une dureté allant de 3 à 5 kg/cm².*

[004] *Le coefficient de frottement cinétique (μ_k) est un paramètre pouvant être utilisé pour définir les propriétés de glissement de la neige. La neige poudreuse naturelle a un coefficient de frottement cinétique de 0,03 à 0,05. Plus le coefficient de frottement cinétique est faible, meilleures sont les propriétés de glissement sur cette neige. Des valeurs inférieures à celles de la neige naturelle (c'est-à-dire inférieures à 0,03) offrent une expérience de ski exceptionnelle. Il existe probablement aussi une valeur de coefficient de frottement cinétique minimale à laquelle la neige devient inconfortablement glissante, mais une telle neige n'a pas encore été obtenue à ce jour. Cette valeur se situerait probablement en dessous de 0,01; cependant, des valeurs aussi basses n'ayant jamais été atteintes, ceci reste du domaine de la spéculation.*

[005] *De nombreuses stations de ski utilisent les dispositifs d'enneigement artificiel pour prolonger la saison de ski. Ces dispositifs se répartissent en deux catégories : les canons et les ventilateurs. Une méthode pour fabriquer de la neige artificielle au moyen de dispositifs d'enneigement artificiel comprend l'atomisation d'eau sous pression dans l'air à une température inférieure à 0°C, pour produire de fines particules de glace. La neige artificielle ainsi obtenue contient au moins 10% en poids d'eau, présente une densité allant de 0,3 à 0,4 g/cm³, et une dureté inférieure à 1 kg/cm². Une telle neige artificielle s'altère plus vite que la neige naturelle, et dans certains cas devient en l'espace de quelques jours de la neige en grain, avec des particules d'un diamètre externe de 1 à 5 mm. Cette neige en grain est gênante pour les skieurs.*

D1 a proposé des neiges artificielles présentant les caractéristiques des neiges naturelles (densité 0.3g/cm³ ; dureté d'environ 4 Kg/cm², coefficient de frottement cinétique de 0.03 à 0.05).

Cependant un besoin existe pour la mise à disposition de nouveaux moyens permettant d'obtenir des neiges artificielles présentant des propriétés de glisse similaire aux neiges naturelles.

Ainsi, dans un premier aspect, la présente invention propose des granules telles que définies à la revendication 1 pour résoudre le problème technique consistant à fournir des moyens de préparer des neiges artificielles présentant des propriétés de glisse similaire aux neiges naturelles.

Les granules de polymère superabsorbant employés pour fabriquer les granules de la présente invention sont connues puisque de tels granules sont employés dans le domaine de l'hygiène comme le montre D2.

[009] *Les polymères superabsorbants comprennent des homopolymères ou des copolymères de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de sels de l'acide acrylique ou de sels de l'acide méthacrylique. La préférence va aux copolymères de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique. Comme vous le savez sans doute, les copolymères sont des polymères dans lesquels le polymère est constitué d'une combinaison de deux monomères différents qui sont polymérisés l'un avec l'autre, le polymère résultant comprenant donc un mélange des différentes unités monomériques.*

Dans un second aspect, la présente invention propose une méthode de préparation de granules tels que définis à la revendication 9.

De manière toute particulière, les particules de polymères superabsorbant pourront être préparé comme ci-dessous.

De tels granules sphériques sont préparés par polymérisation à inversion de phase, la polymérisation ayant lieu dans un système à deux phases comprenant une phase aqueuse et une phase constituée d'un solvant organique. Dans la présente polymérisation à inversion de phase, on dissout un monomère hydrophile dans l'eau. Cette solution est ensuite émulsifiée dans une phase hydrophobe oléagineuse continue. La polymérisation est favorisée par l'utilisation d'un initiateur hydrosoluble tel qu'un persulfate hydrosoluble (comme le persulfate de potassium ou le persulfate d'ammonium) ou le peroxyde d'hydrogène. La présence d'un tel initiateur est essentielle. Il doit représenter, en poids, entre 0,1 et 2,0% du monomère utilisé, de préférence de 0,2 à 1,0%.

[010] *La concentration des monomères (acide acrylique, acide méthacrylique, ou leurs sels) dans la solution aqueuse est de préférence de 35 à 75% en poids et préférentiellement de 40 à 70%. Il est évident que pour produire un copolymère, un mélange des différents acides ou de leurs sels est utilisé.*

[011] *La seconde phase de la polymérisation à inversion de phase est constituée par un solvant organique aliphatique. Des solvants se prêtant à une utilisation dans la polymérisation à inversion de phase comprennent les hydrocarbures aliphatiques tels que le n-pentane, le n-hexane, le n-heptane, le n-octane, ou les hydrocarbures alicycliques tels que le cyclohexane et le méthylcyclohexane, ainsi que la décaline. Les solvants préférés sont le n-hexane, le n-heptane ou le cyclohexane.*

[012] Il est essentiel de réticuler le polymère au moyen d'un agent de réticulation pour obtenir des polymères superabsorbants. La réticulation consiste en une liaison covalente qui relie une chaîne polymérique à une autre. Pour la fabrication de nos granules de neige, l'agent de réticulation doit comporter deux groupes hydroxyles capables de réagir avec un groupe carboxyle ou carboxylate du polymère. Les agents de réticulation devant être utilisés sont des alcanediols linéaires ayant de 2 à 5 atomes de carbone. Le butanediol s'est révélé être un très bon agent de réticulation.

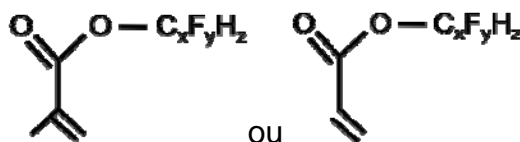
[013] La quantité d'agent de réticulation doit se situer dans le domaine de 0,05 à 2% en poids du polymère, selon l'agent de réticulation employé. Si cette quantité est inférieure à 0,05% en poids, la résistance mécanique des granules gonflés d'eau devient mauvaise. Si cette quantité est supérieure à 2% en poids, la densité de réticulation devient trop élevée, et le pouvoir hydroabsorbant diminue considérablement. Le degré de réticulation est très important pour la forme des granules.

[014] La réticulation peut s'effectuer en présence d'une substance minérale solide telle que le graphite, le talc, l'hydrotalcite ou la silice pulvérisée. La présence de ces composés minéraux augmente la fluidité des granules obtenus. On donne la préférence à des substances minérales telles que le graphite et l'hydrotalcite en raison de leur structure feuilletée. Ces substances minérales sont préférentiellement présentes en une quantité de 0,5 à 1,0% en poids du mélange réactionnel.

De la neige artificielle et son procédé de préparation sont tels que définis aux revendications 13 à 15.

Des aspects particuliers de l'invention sont tels que définis dans les revendications dépendantes.

1. Granules présentant un coefficient de sphéricité d'au moins 0.8 comprenant des granules de polymère superabsorbant constituées par des homopolymères ou des copolymères de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de sels de l'acide acrylique ou de sels de l'acide méthacrylique et comprenant de 0.05 à 2% en poids du polymère superabsorbant d'un agent de réticulation, ledit agent de réticulation étant choisi parmi les alcanediols linéaires ayant de 2 à 5 atomes de carbone, lesdites granules de polymère superabsorbant étant revêtues d'un polymère contenant du fluor ou revêtues d'une huile de silicone ou d'un mélange comprenant un polymère contenant du fluor et une huile de silicone, la quantité pondérale en polymère contenant du silicone, en huile de silicone ou en leur mélange par rapport au poids total de polymère superabsorbant étant d'au moins 0.1%.
2. Granules selon la revendication 1 dans lesquelles l'agent de réticulation est le butanediol.
3. Granules selon la revendication 1 ou 2 dans lesquelles le copolymère contenant du fluor est choisi parmi les polymères et copolymères à base de fluoroalkyle(meth)acrylate obtenus par polymérisation d'un (meth)acrylate contenant du fluor en tant que monomères.
4. Granules selon la revendication 3 dans lesquelles lesdits monomères de (meth)acrylate contenant du fluor présentent les formules générales suivantes :



où $x = 1 \text{ à } 5$;
 $y \geq 2$
 $x+z=2x + 1$.

5. Granules selon la revendication 1 ou 2 dans lesquelles le polymère contenant du fluor est un (co)polymère acrylique obtenu à partir d'un fluoroalkyle(meth)acrylate dans lequel le groupe fluoroalkyle comporte 3 atomes de fluor et de 2 à 4 atomes de carbone.
6. Granules selon l'une des revendications précédentes dans lesquelles les granules de polymère superabsorbant sont revêtues d'un mélange comprenant un polymère contenant du fluor et une huile de silicone.
7. Granules selon l'une des revendications précédentes présentant une taille moyenne variant de 20 à 500 μm .
8. Granules selon l'une des revendications précédentes ayant un coefficient de sphéricité de 1.

9. Procédé de préparation de granules selon l'une des revendications 1 à 8, ledit procédé comprenant la mise en contact des granules de polymère superabsorbant constituées par des homopolymères ou des copolymères de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de sels de l'acide acryliques ou de sels de l'acide méthacryliques et de 0.05 à 2% en poids de polymère superabsorbant d'un agent de réticulation, ledit agent de réticulation étant choisi parmi les alcanediols linéaires ayant de 2 à 5 atomes de carbone, avec une solution d'un hydrocarbure aliphatique dans lequel une huile de silicone, un polymère contenant du fluor ou leur mélange est dissout, la quantité pondérale en polymère contenant du fluor, en huile de silicone, en leur mélange étant d'au moins 0.1% par rapport au poids total de polymère superabsorbant.
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel la teneur en polymère contenant du fluor, en huile de silicone ou leur mélange est d'au plus 10% par rapport au poids total de polymère superabsorbant.
11. Procédé de préparation de granules selon la revendication 9 ou 10 dans lequel les granules de polymère superabsorbant sont obtenues par polymérisation à inversion de phase, la polymérisation ayant lieu dans un système à deux phases comprenant une phase aqueuse et une phase constituée d'un solvant organique aliphatique, en présence de 0.1% à 2% en poids d'un initiateur par rapport au poids total de monomères utilisés et par réticulation en présence de 0.05 à 2% en poids du polymère d'un agent de réticulation hydrosoluble, ledit agent de réticulation étant choisi parmi les alcanediols linéaires ayant de 2 à 5 atomes de carbone.
12. Procédé de préparation de granules selon la revendication 11 dans lequel la réticulation est réalisée en présence d'une substance minérale solide choisie parmi le graphite, le talc, l'hydrotalcite ou la silice pulvérisée.
13. Neige artificielle comprenant des granules selon l'une des revendications 1 à 8 ayant absorbées au moins 5 fois leur poids en eau.
14. Procédé de préparation d'une neige artificielle comprenant les étapes de :
- _ absorption d'eau par des granules selon l'une des revendications 1 à 8, la quantité d'eau absorbée étant d'au moins 5 fois le poids des granules ;
 - _ refroidissement.
15. Procédé de préparation d'une neige artificielle selon la revendication 14 dans lequel l'adsorption d'eau est effectuée à une température supérieure à 10°C.

EXAMINATION COMMITTEE I

Candidate No.

Paper A (Chemistry) 2013 - Marking Sheet

Category		Maximum possible	Marks awarded	
			Marker	Marker
Independent claims	Granule	35	35	35
	Process	10	10	10
	Snow	10	10	10
	Method snow	10	10	10
	Use	5	0	0
Dependent claims		15	9	9
Description		15	5	5
Total		100	79	79

Examination Committee I agrees on 79 marks and recommends the following grade to the Examination Board:

PASS
(50-100)

COMPENSABLE FAIL
(45-49)

FAIL
(0-44)

27 June 2013

Chairman of Examination Committee I