

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88420422.3**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 21 D 1/60**

㉑ Date de dépôt: **15.12.88**

③⑩ Priorité: **17.12.87 FR 8718109**

④③ Date de publication de la demande:
21.06.89 Bulletin 89/25

④④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **SERVIMETAL**
23 bis, rue Balzac
F-75008 Paris (FR)

⑦② Inventeur: **Moreaux, François**
10, rue Grandville
F-54000 Nancy (FR)

Beck, Gérard
14, rue Maréchal Ney
F-54140 Heillecourt (FR)

Louai, Abderrahim
7, rue d'Oslo
F-67000 Strasbourg (FR)

Francois, Jeanne
21 rue Schott
F-67000 Strasbourg (FR)

Pollet, Gilbert
7, rue Genétais
F-73490 La Ravoire (FR)

Betend, Jean-Paul
355, avenue du Comte Vert
F-73008 Chambéry Cedex (FR)

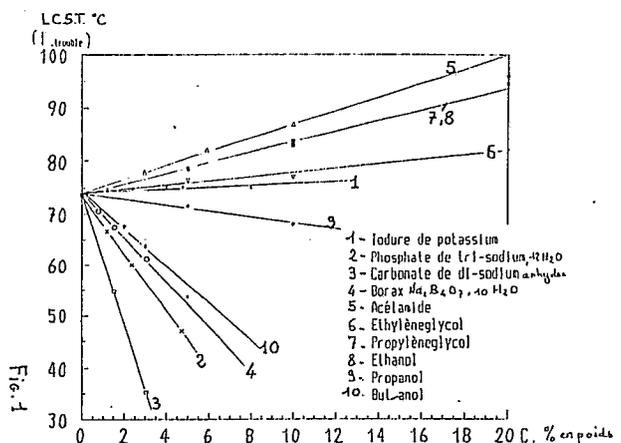
⑦④ Mandataire: **Pascaud, Claude et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)

⑤④ Procédé de modification du pouvoir refroidissant de milieux aqueux destinés à la trempe d'alliages métalliques.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de modification du pouvoir refroidissant d'une solution aqueuse d'au moins un polymère organique hydrosoluble ayant une température critique de solubilité inférieure (dite "LCST"), en vue de son utilisation pour la trempe d'alliages métalliques caractérisée en ce que l'on introduit, dans ladite solution, un additif hydrosoluble qui modifie ladite température critique.

Pour diminuer le LCST de la solution, on utilise de préférence comme additif un sel minéral d'un acide minéral ou organique à une concentration comprise entre 0,1 et 200 grammes par litre, ce sel étant choisi parmi les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux, y compris le magnésium et de zinc.

Pour augmenter le LCST de la solution, on procède à une addition d'un dérivé organique hydrosoluble, à une concentration comprise entre 0,1 et 200 grammes par litre, choisi parmi les composés aliphatiques ayant au moins une fonction choisie parmi les alcools, acides, aldéhydes, amides et amines.



Description**PROCEDE DE MODIFICATION DU POUVOIR REFROIDISSANT DE MILIEUX AQUEUX DESTINES A LA TREMPE D'ALLIAGES METALLIQUES****5 DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION**

L'invention concerne un procédé de modification du pouvoir refroidissant de milieux aqueux destinés à la trempe d'alliages métalliques, ces milieux étant constitués de polymères organiques hydrosolubles dits à solubilité inverse, qui précipitent par augmentation de la température. Elle concerne également des fluides de trempe aqueux dont le pouvoir refroidissant peut être modifié par des ajouts d'additifs hydrosolubles.

10

ETAT DE LA TECHNIQUE

Il est connu que l'on a cherché, depuis de nombreuses années, à substituer aux huiles de trempe, dont les inconvénients sont nombreux, des fluides aqueux. C'est ainsi que, dans le brevet FR 1384244, on a proposé, pour la trempe des aciers, des solutions de polyalkylènes glycols ayant une masse moléculaire pouvant

15

atteindre 60000, la solution aqueuse pouvant contenir de 0,1 à 30 % de polymère. Beaucoup d'autres publications ont fait suite; on peut citer, entre autres, les brevets US 3865642 (qui préconise l'utilisation d'alcool polyvinylique), US 3902929 (polyvinylpyrrolidone), US 4087290 (sels d'acide polyacrylique). On peut également citer les brevets FR 2507209 et 2538002 (polyoxyalkylènes glycols additionnés d'agents anticorrosifs qui agissent simultanément sur la drasticité), FR 2537997 et FR 2537998 (polyvinylpyrrolidone avec différents additifs qui agissent également sur la drasticité).

20

Dans la demande de brevet européen EP 206347 on revendique une méthode de trempe dans laquelle le constituant principal du milieu de trempe est un polymère hydrosoluble auquel on a conféré, par un choix convenable de substituants, une hydrophobicité telle que le point de trouble est abaissé d'une valeur prédéterminée.

25

On rappelle que les solutions aqueuses de ce type de polymères organiques précipitent à température élevée (notamment au contact des pièces en cours de trempe) et se redissolvent à plus basse température. Dans le "Journal of Applied Polymer Science, 1959, vol:1; n°1, p.56-62, F.E. BAILEY et R.W. CALLARD (Some properties of polyethylene oxides in aqueous solutions) ont étudié la variation du point de trouble de ces polymères en fonction de l'ajout de quantités variables de sels minéraux. Toutefois, cet article ne fait pas référence à l'application à la trempe. Il en est de même pour l'article de E.A. BOUCHER & P.M. HINES, Journal of Polymer Science, Vol. 14, 1976, p. 2241-2251. On doit également préciser que le "point de trouble" d'une solution de polymère peut être considéré comme une constante physique de cette solution et qu'on peut le déterminer en mesurant le coefficient d'absorption de la lumière en fonction de la température, au travers d'une cellule contenant cette solution. Au point de trouble, on observe une discontinuité brusque de la transmission qui s'étale sur quelques dixièmes de kelvins.

30

Il faut également rappeler, pour la bonne compréhension de l'invention, que la trempe d'une pièce métallique dans un fluide de refroidissement aqueux comporte généralement trois phases. Si l'on prend le cas d'une pièce en acier préalablement porté à une température de l'ordre de 850°C:

40

- le premier stade est celui de la caléfaction. La pièce est entourée d'une gaine de vapeur que l'isole du liquide et ralentit le refroidissement. Ce stade peut toutefois, selon les conditions de l'opération, ne pas exister ou être supprimé par divers moyens bien connus des spécialistes.

- le second stade est celui de l'ébullition nucléée, c'est-à-dire à la formation de bulles de vapeur sur un grand nombre de points de la pièce.

45

- le troisième stade correspond à un refroidissement par conduction et convection, par contact direct entre la pièce et le fluide de trempe.

On peut, pour chaque milieu de trempe, et à température initiale égale des pièces trempées, tracer des courbes de température en fonction du temps et de la vitesse de refroidissement en fonction du temps ou de la température (courbes dérivées) que l'on appelle souvent : "courbes de drasticité". Compte tenu des caractéristiques des alliages à tremper, on sélectionne le milieu de trempe de façon à ralentir ou accélérer le refroidissement dans les zones de température élevée ou dans la zone au-dessous d'environ 300°C (zone critique de la transformation martensitique) dans laquelle risquent de se produire des déformations ou même des "tapures de trempe". Mais cela oblige à disposer de toute une gamme de fluides de trempe, correspondant chacun à un type d'alliage.

50

Il serait donc extrêmement avantageux, pour les commodités de l'utilisation en milieu industriel, de disposer d'un fluide unique dont la drasticité serait facilement adaptable à chaque cas particulier grâce à des ajouts d'additifs spécifiques convenablement choisis et dosés. Ce problème n'avait pas encore reçu de solution totalement satisfaisante.

55

OBJET DE L'INVENTION

La présente invention se propose de résoudre ce problème. Elle a pour objet un procédé de modification du pouvoir refroidissant d'au moins un polymère organique à solubilité inverse, ayant une température critique de solubilité inférieure (habituellement abrégée en LCST, Low critical solution temperature) ce procédé étant caractérisé en ce que l'on ajoute, à la solution aqueuse dudit polymère, une quantité contrôlée d'un additif

60

hydrosoluble qui modifie ladite température critique selon le cas, en augmentation ou en diminution.

Ces additifs sont choisis :

- parmi certains sels minéraux hydrosolubles si l'on veut diminuer le LCST; toutefois, quelques composés organiques possèdent également cette propriété
- parmi certains composés organiques hydrosolubles, mais en même temps relativement hydrophobes, si l'on veut augmenter (ou dans quelques cas, diminuer) le LCST.

5

Ces additions se font à des doses comprises entre 0 et 200 grammes par litre du milieu de trempe.

Un autre objet de l'invention est un milieu aqueux pour la trempe d'alliages métalliques, comportant au moins un polymère hydrosoluble à solubilité inverse, avec un point de LCST, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, au moins un additif destiné à modifier, de façon contrôlée, son point de LCST, en augmentation ou en diminution, et à modeler ainsi la courbe de refroidissement.

10

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Ainsi qu'on l'a précédemment signalé, il était connu, par l'article de BAILEY et CALLARD, que l'addition de sels dans des solutions aqueuses de polymères à solubilité inverse modifiait leur point de trouble ou "lower critical solution temperature" (en abrégé : LCST). Toutefois, aucune relation n'avait été faite entre ce point de trouble et la drasticité des solutions. Plusieurs publications ultérieures avaient d'ailleurs signalé l'effet nocif de l'introduction de sels dans ces fluides de trempe; dans METALS HANDBOOKS, volume 2, 8^e Edition, on signale, dans le chapitre "Quenching of steels, page 19, l'effet de contamination des fluides de trempe lorsqu'on y introduit des pièces qui ont été portées à la température de trempe par immersion dans un bain de sels fondus. C'est les cas, par exemple, de pièces en alliages à base d'aluminium préchauffées dans des bains nitrite-nitrate à environ 500°C. Dans les brevets que nous avons cités au titre de l'art antérieur, plusieurs mentionnent des additions de petites quantités de sels minéraux. Mais il s'agit généralement de faibles quantités destinées à procurer un effet secondaire et principalement un effet anticorrosion, par exemple : 0,8 g/l de borax et 0,2 g/l de nitrite de sodium comme inhibiteur de corrosion dans US 3902929 ou dans FR 1384244.

15

20

25

C'est donc de façon tout à fait inattendue que la demanderesse a constaté qu'il était possible, par l'utilisation contrôlée de certains additifs agissant sur le point de trouble (LCST) de solutions aqueuses de polymères à solubilité inverse, de modeler la courbe de drasticité de façon à l'ajuster de façon aussi précise que possible aux caractéristiques et à la structure de l'alliage à tremper.

30

L'invention s'applique notamment, mais de façon non limitative, aux milieux de trempe à base de polymères d'oxyéthylène, de copolymères d'oxyéthylène et d'oxypropylène connus sous le nom commercial "EMKAROX" (marque déposée de Imperial Chemical Industries), dans lesquels le rapport oxyde de propylène (OP)/oxyde d'éthylène (OE) peut être compris entre 0 et 1, ainsi que de polymères PVME (polyvinylméthylethers), PDME (polydiméthoxyéthylène), pour ne citer que les principaux. Le produit utilisé dans les exemples de mise en oeuvre de l'invention est un EMKAROX qui porte la référence FC31-165000 (rapport OE/OP=3). Ce copolymère présente les caractéristiques suivantes :

35

- masse moléculaire moyenne : $M = 32500$
- viscosité intrinsèque : $n = 38,65 \text{ cm.g}$
- LCST (point de trouble) : $74,2^\circ \text{C}$.

40

Les figures 1 à 10 illustrent l'invention.

. La figure 1 montre la variation du point de trouble de l'EMKAROX FC31-16500 en solution aqueuse à 40% en poids, en fonction de la concentration en divers additifs.

. Les figures 2,3,4 et 5 montrent des courbes de refroidissement obtenues avec des additions diverses, selon l'invention, à une solution de base à 40% d'EMKAROX FC31-1650000 dans de l'eau. Les courbes des figures 2 et 4 montrent la variation de température en fonction du temps, et les figures 3 et 5, la variation de la vitesse de refroidissement en fonction de la température (courbes dérivées).

45

. Les figures 6 à 9 montrent que l'effet des additions de sels minéraux sur le LCST ne dépend pas de la nature du polymère.

. La figure 10 montre les variations de la vitesse de refroidissement en fonction du LCST pour différents additifs à plusieurs concentrations et pour différentes températures.

50

La demanderesse a constaté que les additifs capables de modifier le point de trouble (LCST) d'un polymère hydrosoluble à solubilité inverse, se répartissaient en deux catégories :

a- ceux qui abaissent le LCST et qui appartiennent au groupe des sels alcalins et alcalino-terreux (y compris le magnésium) et des sels de zinc d'acides minéraux ou organiques et qui comportent également quelques dérivés organiques.

55

b- ceux qui élèvent (ou qui, pour certains, abaissent) le LCST, et qui appartiennent au groupe des composés organiques hydrosolubles et notamment au groupe comprenant au moins une fonction choisie parmi les alcools, les acides, les aldéhydes, les amides, les amines.

Dans le premier groupe, celui des sels minéraux, on constate que l'effet de diminution du LCST en fonction de la concentration dans la solution de polymère, varie de façon importante avec la nature du cation et de l'anion.

60

Les ordres d'efficacité de cations, des anions et des sels sont les suivants (indiqués dans l'ordre d'efficacité décroissante) :

- A concentration molaire égale :

65

K⁺, Na⁺, Ca⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺, Li⁺
 B₄O₇⁻⁻⁻, PO₄⁻⁻⁻, CO₃⁻⁻⁻, SiO₃⁻⁻⁻, SO₄⁻⁻⁻, F⁻, Cl⁻,
 CH₃COO⁻, Br⁻, ClO₃⁻, I⁻,
 Na₃PO₄, Na₂B₄O₇, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, K₂SO₄, MgSO₄, ZnSO₄, Li₂SO₄, KF, NaCH₃CO₂, KCl, NaCl, CaCl₂,
 5 MgCl₂, KBr, KClO₃, LiCl, KI.
 - A concentration pondérale égale des sels anhydres :
 KOH, Na₂CO₃, Na₂B₄O₇, Na₃PO₄, K₂CO₃, MgSO₄, Na₂SiO₃, KF, K₂SO₄, Li₂SO₄, NaCl, ZnSO₄, KCl,
 NaCH₃CO₂, LiCl, MgCl₂, CaCl₂, KClO₃, KBr, KI.

Dans le second groupe, celui des composés organiques hydrosolubles, l'effet sur le point de trouble
 10 dépend de la nature et du nombre de groupements polaires ainsi que de la longueur de la chaîne paraffinique.
 Nous avons observé l'ordre suivant des effets pour les produits que nous avons étudiés (cités par ordre
 d'efficacité décroissante) :

- A concentration molaire égale :
 - effet positif (augmentation du LCST) :
 15 butane-diol 1,3, acétamide, propylène-glycol, éthanol, méthanol, formamide, éthylène-glycol
 - effet négatif (abaissement du LCST) :

butanol, propanol.
 - A concentration pondérale égale :
 - effet positif :
 20 acétamide, butane-diol 1-3, méthanol, propylène glycol, éthanol, formamide, éthylène glycol
 - effet négatif :
 butanol, propanol.

De façon générale, on préférera, pour la mise en oeuvre de l'invention, les additifs dont l'efficacité est la plus
 25 grande de façon à limiter la concentration en sel du milieu de trempe au strict minimum pour des raisons
 évidentes.

On a constaté en outre que les effets des substances des deux groupes (augmentant ou diminuant le LCST)
 étaient algébriquement additifs, c'est-à-dire que, par exemple, l'augmentation du LCST procurée par un
 dérivé organique peut être réduite, ou même annulée, ou même inversée par l'addition d'un sel minéral. Cet
 effet peut être utilisé pour compenser l'effet indésirable sur le LCST d'un additif introduit dans le but de
 30 procurer un effet anti-corrosion, biocide, antimousse ou autre.

Enfin, on a constaté que les résultats obtenus sur le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de
 propylène de rapport OR/OP=3/1 étaient strictement reproductibles avec des copolymères ayant des
 rapports OE/OP de 2/1 et de 5/1, comme cela apparaît clairement sur les figures 6 à 9.

La figure 1 concrétise tout ce qui vient d'être exposé sur l'effet des deux groupes d'additifs; on remarque,
 35 en outre, que le point de trouble est abaissé de façon sensiblement linéaire, par addition de quantités
 croissantes de sels minéraux : il apparaît que le carbonate disodique Na₂CO₃ a, à concentration égale, une
 efficacité supérieure à celle du métaborate de sodium (Borax). Le propylène glycol et l'acétamide relèvent le
 point de trouble de façon plus efficace que leurs homologues inférieurs respectifs, l'éthylène glycol et la
 formamide, alors que l'effet de l'iode de potassium est insignifiant comme on l'a déjà signalé.

Le Tableau I donne les caractéristiques de solutions utilisées pour les mesures de drasticité. Dans tous les
 40 cas, la solution de base est de l'EMKAROX FC31-165000 à 4% en poids.

ADDITIF	Na ₂ CO ₃				KI	Propylène Glycol		
45 conc. %	0	0,76	1,52	3,04	4	5	10	20
visco- sité(cp)	1	1,03	1,06	1,13	0,96	1,2	1,4	1,8
viscosité	3,5	3,4	3,27	3,01	3,46	4,14	4,72	5,9
50 η cm. g	38,7			29,7	38,0			43,8
LCST °C	74,2	64,4	54,8	35,3	75,3	78,6	83,5	96
pH	7,9			11,5	-			6,9

La figure 2 montre l'influence des additions de carbonate de sodium selon le tableau 1 sur la forme des
 55 courbes de refroidissement, la température initiale de la pièce trempée, en acier étant de 850°C. Cette
 influence, peu marquée dans la zone d'ébullition nucléée s'amplifie dans la zone de refroidissement par
 conduction/convection, au-dessous de 300°C où l'on constate un abaissement sensible de la vitesse de
 refroidissement.

La figure 4, qui correspond aux mêmes conditions que la figure 2, l'additif étant du propylène glycol, montre
 60 que l'effet de modelage de la courbe de drasticité débute dès 850°C, avec diminution sensible de la vitesse de
 refroidissement, et s'inverse au-dessous d'environ 300°C.

En outre, il est clair que l'addition de Na₂CO₃ permet d'augmenter la température de transition entre
 l'ébullition nucléée et la convection naturelle, alors que l'addition de propylène glycol provoque l'effet inverse.
 En jouant sur ces différents essais, il est ainsi possible de modeler la courbe de refroidissement, pour un
 65 polymère ou une famille de polymère donnés, en fonction des conditions de trempe requises par les pièces

traitées.

Les variations sont mieux perçues sur les figures 3 et 5 où l'on a tracé les courbes dérivées (vitesse de refroidissement en fonction de la température).

Sur la figure 3, les courbes dérivées sont tracées pour des concentrations en carbonate disodique de 0,76 1,52 et 3,04% en poids. De même, sur la figure 5, les courbes dérivées sont tracées pour des concentrations en propylène-glycol de 5 à 20%. 5

On peut distinguer deux domaines de température :

- entre environ 850 et 300°C, la vitesse de refroidissement pour une température donnée, augmente quand la concentration en Na₂CO₃ augmente et diminue quand la concentration en propylène glycol augmente 10

- entre environ 300 et 25°C, la vitesse de refroidissement, pour une température donnée, diminue quand on ajoute du carbonate disodique et augmente quand on ajoute du propylène glycol.

Les figures 6 à 9 ont déjà été commentées.

La figure 10 montre les variations de la vitesse de refroidissement dans le domaine 25-300°C (environ) en fonction du point de trouble pour trois températures : 100, 150 et 200°C et pour plusieurs concentrations en carbonate disodique, phosphate disodique, éthylène glycol, propylène glycol et iodure de potassium. 15

On sait que dans ce type de fluides aqueux, le processus de refroidissement est d'autant plus lent que la viscosité est élevée. Dans les cas des solutions contenant du propylène glycol, la viscosité globale de la solution est une fonction croissante de sa concentration (voir tableau I) alors que, pour les solutions contenant du Na₂CO₃, la viscosité globale diminue. Les variations de dT/dt dans le domaine 850-300°C pourraient donc être expliquées par les changements de viscosité. 20

AVANTAGES PROCURÉS PAR L'INVENTION

La présente invention apporte une solution au problème de la multiplicité des fluides de trempe aqueux qu'exige le traitement de pièces constituées d'alliages différents ou nécessitant des vitesses de trempe différentes dans des domaines de températures particuliers. Il est possible de modeler la courbe de refroidissement au gré des utilisateurs, à partir d'une unique solution de polymère hydrosoluble, à laquelle on peut conférer un point de trouble d'une valeur prédéterminée. 25

Elle permet également, à titre secondaire, de corriger l'effet, sur le point de trouble d'additifs auxiliaires, tels que biocides, antimousses, anticorrosifs, etc...

Enfin, elle peut permettre de rétablir momentanément le point de LCST sur des solutions qui commencent à être altérées par le vieillissement dû à un usage prolongé, par exemple pour achever une série de trempes avant le renouvellement complet de la solution. 30

Revendications

1. Procédé de modification du pouvoir refroidissant d'une solution aqueuse d'au moins un polymère organique hydrosoluble ayant une température critique de solubilité inférieure (dite "LCST"), en vue de son utilisation pour la trempe d'alliages métalliques caractérisé en ce que l'on introduit, dans ladite solution, une quantité prédéterminée d'un additif hydrosoluble qui modifie ladite température critique, de façon contrôlée, en diminution ou en augmentation. 40

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour diminuer le LCST de la solution, on utilise comme additif un sel minéral d'un acid minéral ou organique à une concentration comprise entre 0,1 et 200 grammes par litre. 45

3. Procédé selon revendication 2, caractérisé en ce que le sel minéral est choisi parmi les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux, y compris le magnésium, et de zinc.

4. Procédé selon revendication 2, caractérisé en ce que l'anion du sel minéral est choisi parmi les anions B₄O₇⁻, PO₄⁻, CO₃⁻, SO₄⁻, SiO₃⁻, F⁻, Cl⁻, CH₃COO⁻, Br⁻, ClO₃⁻, I⁻. 50

5. Procédé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le sel minéral est choisi de préférence parmi le carbonate disodique, le phosphate trisodique, le borax, le silicate de sodium, le sulfate disodique.

6. Procédé, selon revendication 1, caractérisé en ce que, pour augmenter, ou éventuellement, pour diminuer le LCST de la solution, on procède à une addition d'un dérivé organique hydrosoluble, à une concentration comprise entre 0,1 et 200 grammes par litre. 55

7. Procédé, selon revendication 6, caractérisé en ce que le dérivé organique est choisi parmi les composés aliphatiques ayant au moins une fonction choisie parmi les alcools, acides, aldéhydes, amides et amines.

8. Procédé, selon revendication 7, caractérisé en ce que le dérivé organique augmentant le LCST est choisi, de préférence parmi le butane diol 1-3, l'acétamide, le propylène glycol, l'éthanol, le méthanol, la formamide, l'éthylène glycol. 60

9. Procédé selon revendication 7, caractérisé en ce que le dérivé organique diminuant le LCST est du propanol ou du butanol.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le polymère 65

hydrosoluble ayant un point de LCST est choisi parmi les polymères d'oxyéthylène, les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ayant un rapport oxyde de propylène/oxyde d'éthylène compris entre 0 et 1, les polyvinylméthyléthers, les polydiméthoxyéthylènes.

5 11. Procédé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on compense la variation du LCST due à la présence d'au moins un composé faisant varier ce LCST dans un sens donné, par une addition d'au moins un composé agissant en sens inverse sur le LCST.

10 12. Milieu aqueux, pour la trempe d'alliages métalliques, comportant au moins un polymère organique hydrosoluble ayant un point de LCST, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, au moins un additif de modification (augmentation ou diminution) du LCST.

13. Milieu aqueux, selon revendication 10, caractérisé en ce que l'additif permettant de diminuer le LCST est choisi parmi les sels hydrosolubles, alcalins et alcalino-terreux (y compris le magnésium), et de zinc, d'acides minéraux ou organiques, à une concentration comprise entre 0,1 et 200 grammes par litre.

15 14. Milieu aqueux, selon revendication 10, caractérisé en ce que l'additif permettant d'augmenter le LCST est choisi parmi les dérivés organiques aliphatiques, hydrosolubles, à une concentration comprise entre 0,1 et 200 grammes par litre, possédant au moins une fonction choisie parmi les alcool, acides, aldéhydes, amides et amines.

20 15. Milieu aqueux, selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce qu'il comporte simultanément au moins un composé agissant sur son LCST dans un sens donné et au moins un composé agissant sur son LCST dans le sens inverse.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

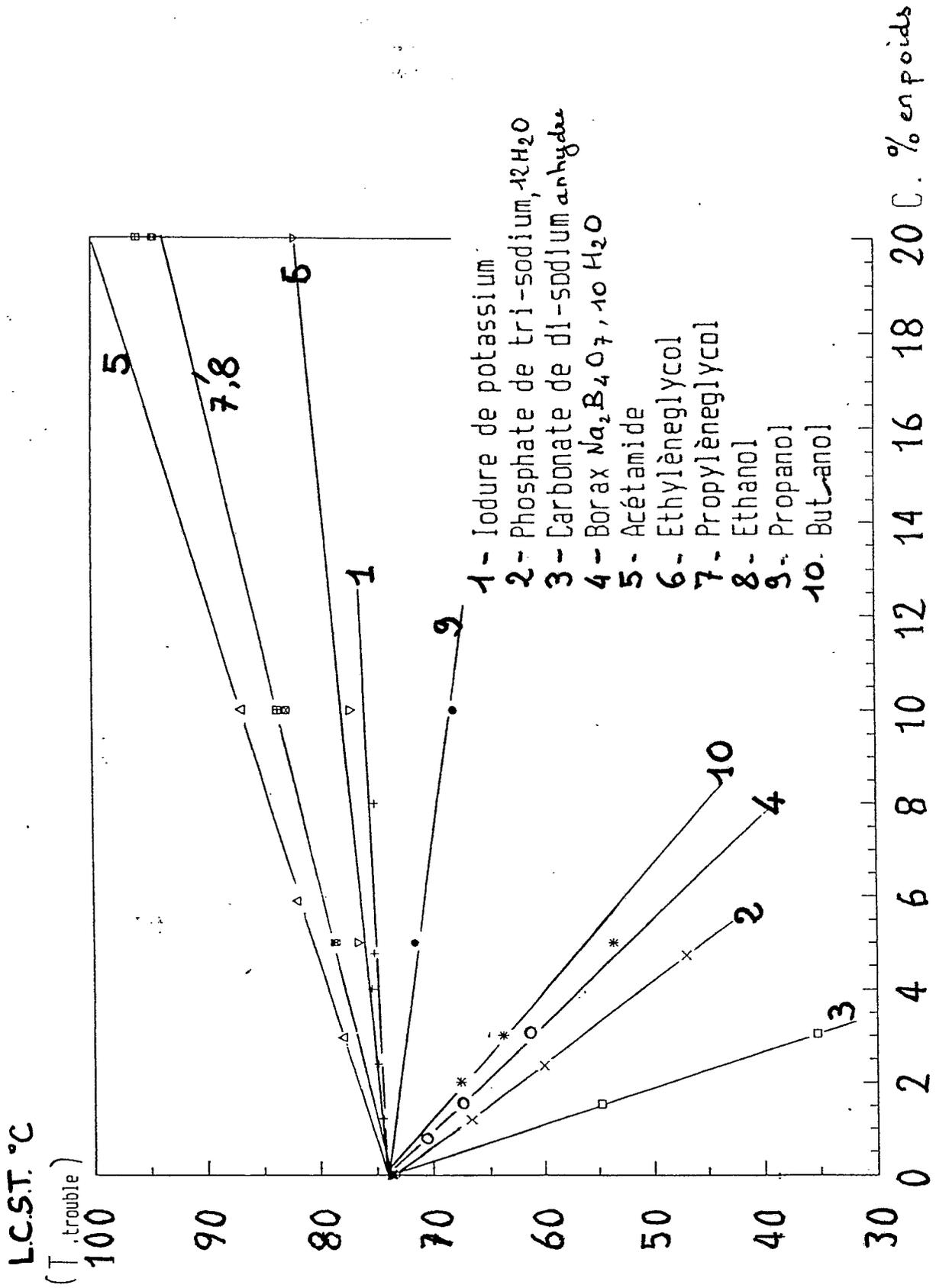


Fig. 1

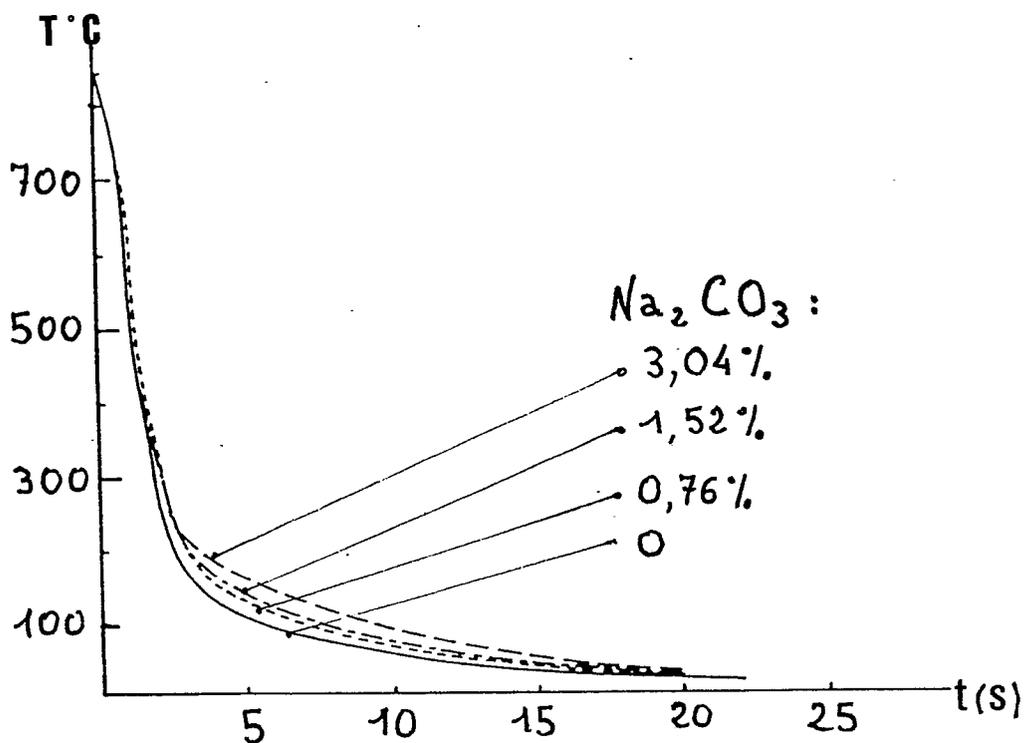


Fig. 2

dT/dt

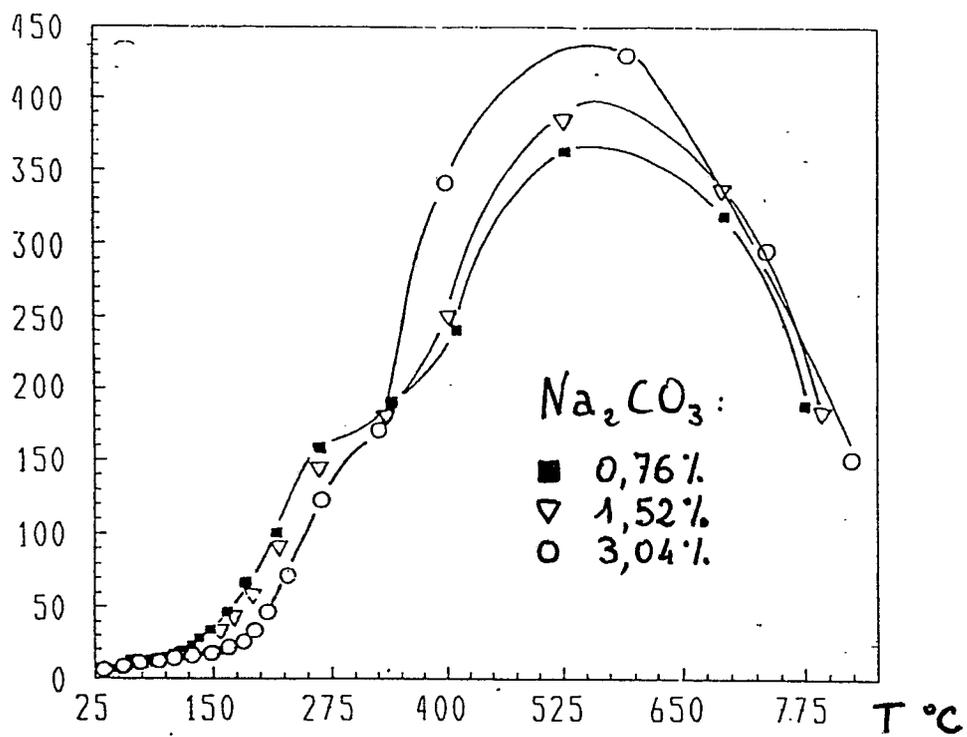
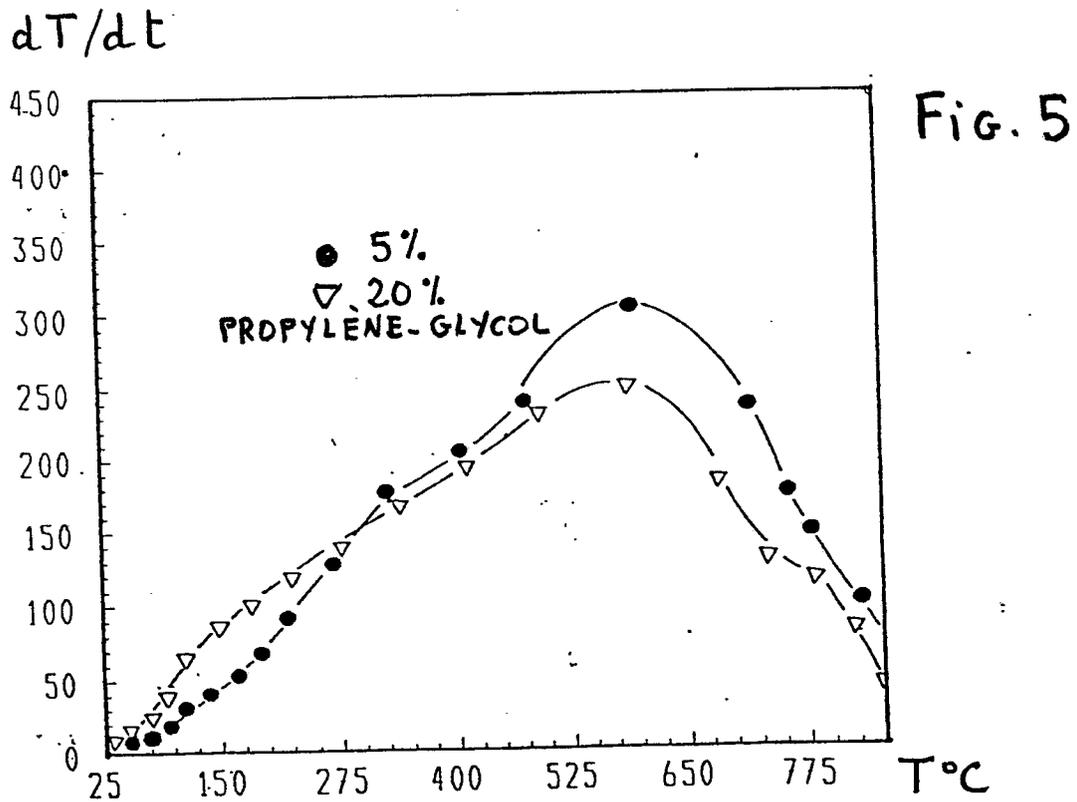
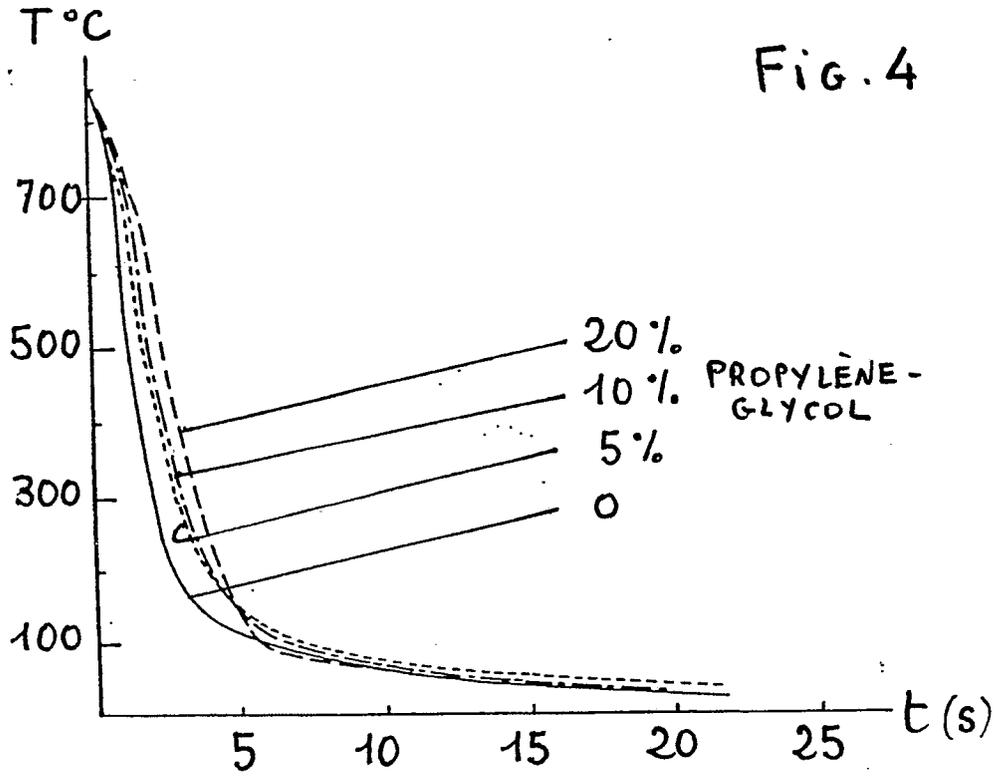
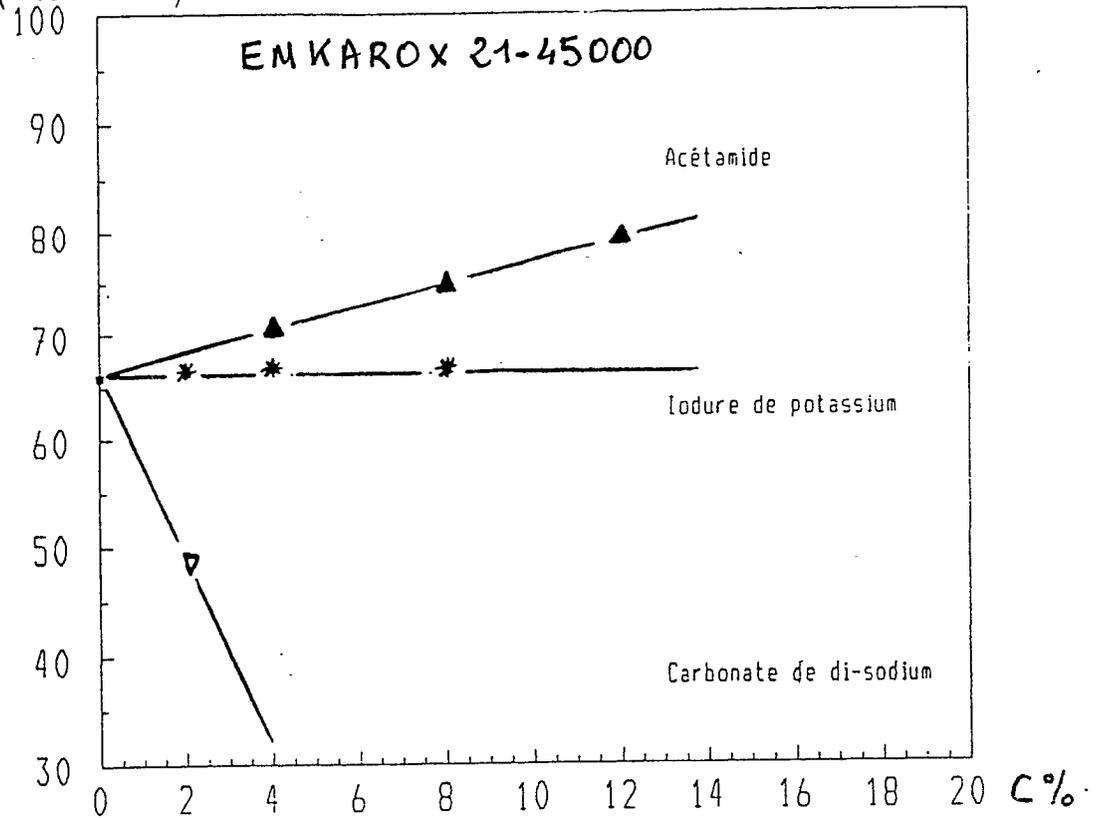


Fig. 3



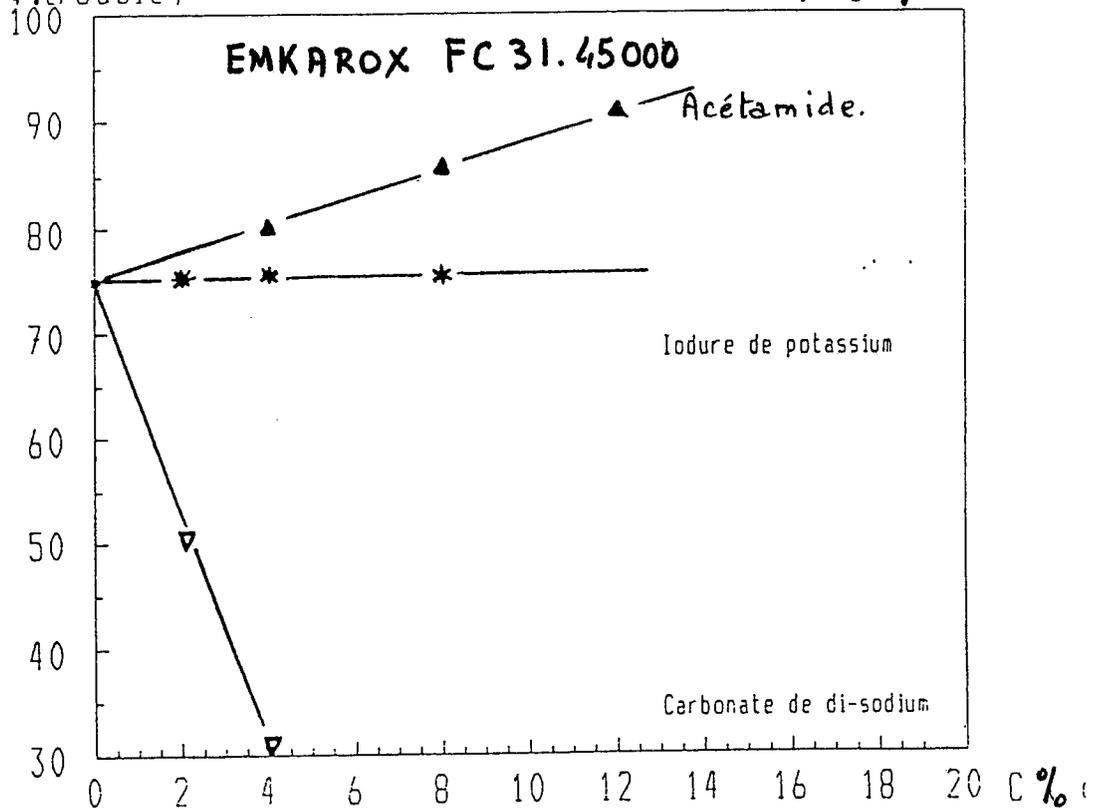
L.C.S.T. °C
(T.trouble)

Fig. 6



L.C.S.T. °C
(T.trouble)

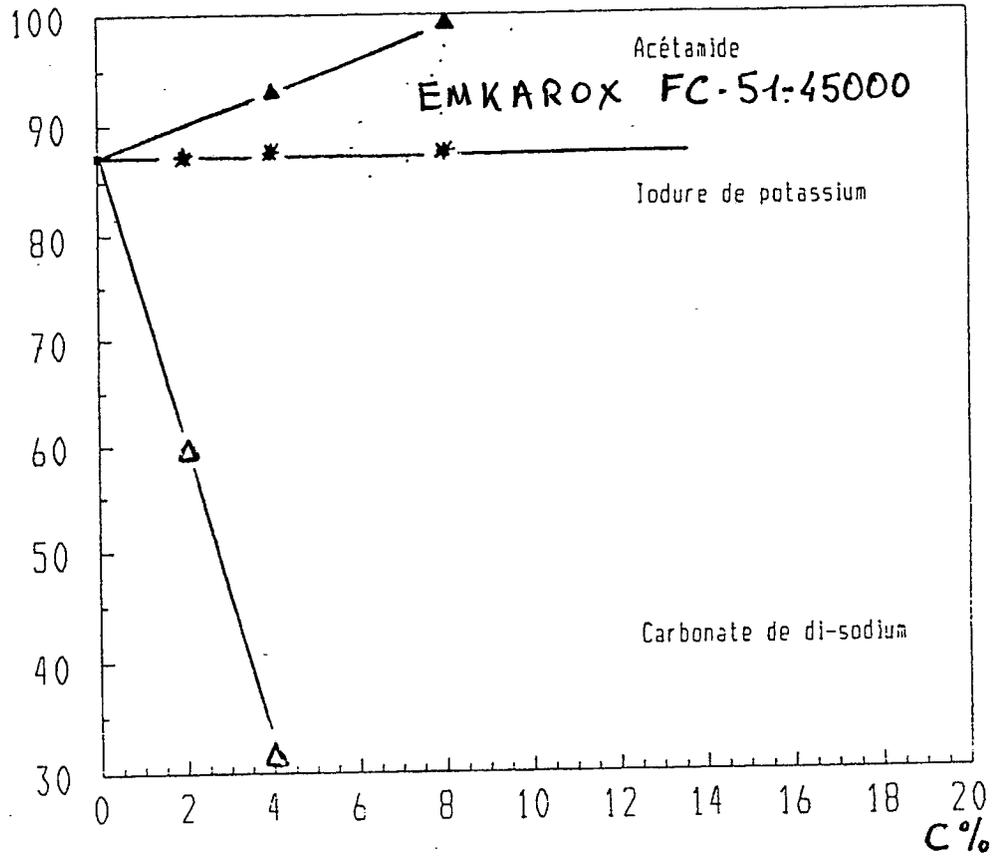
Fig. 7



LCST, °C

T. trouble

Fig. 8



T.(trouble)

FIG. 9

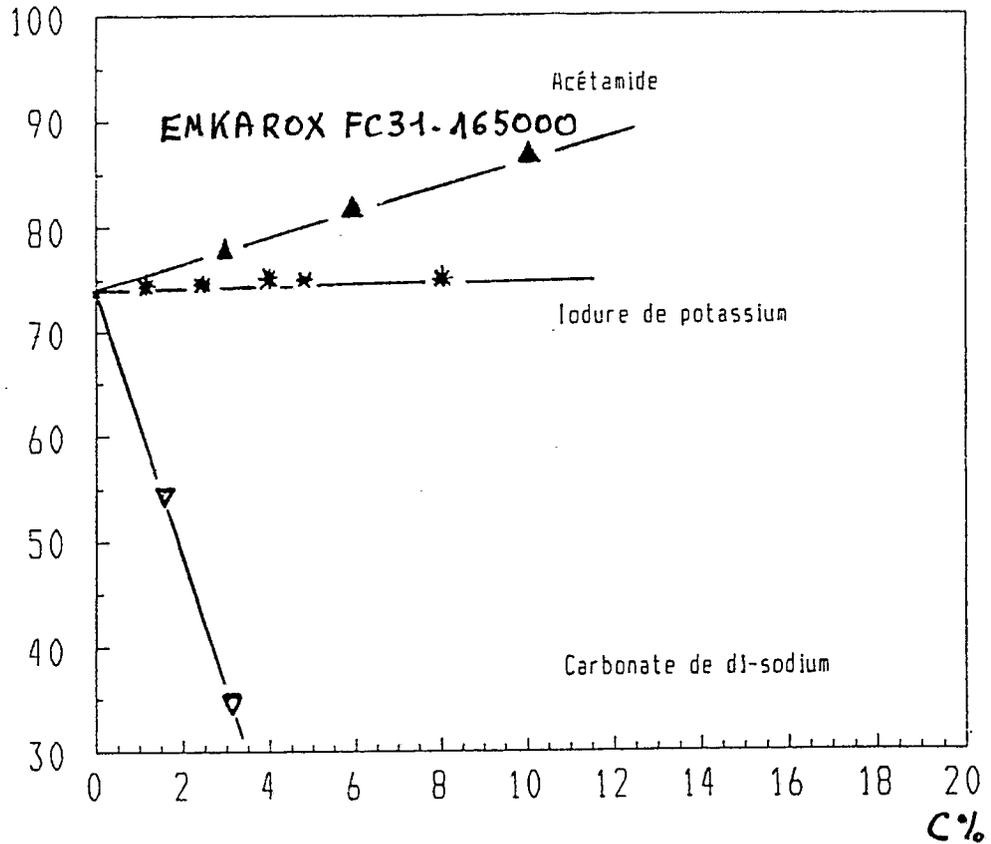
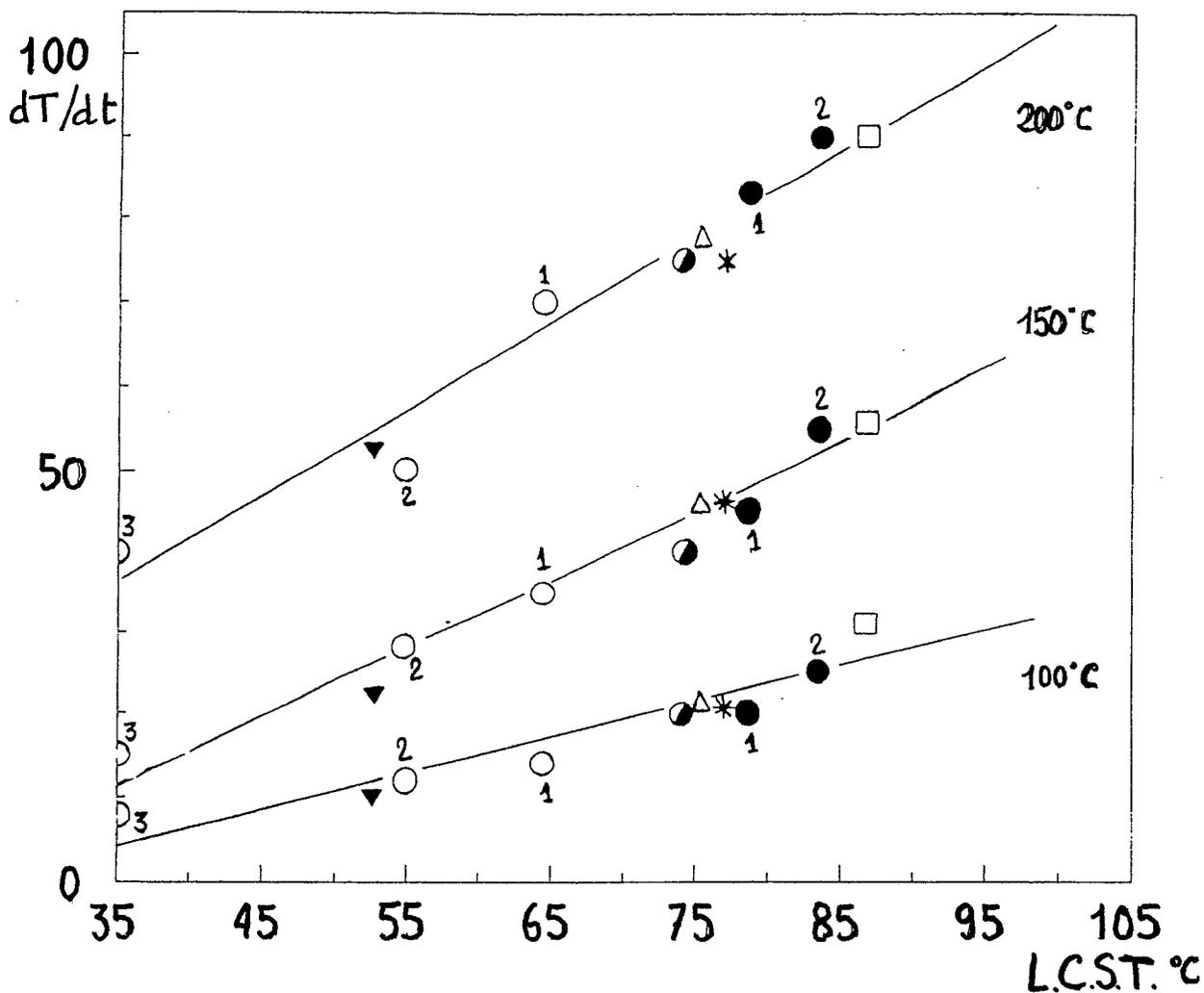


Fig 10



- | | | | |
|-----|----------------------|-----|---------------------------------------|
| △ | KI 4% | ○ 1 | Na ₂ CO ₃ 0.76% |
| * | Ethylène glycol 10% | ○ 2 | Na ₂ CO ₃ 1.52% |
| ● 1 | Propylène glycol 5% | ○ 3 | Na ₂ CO ₃ 3.04% |
| ● 2 | Propylène glycol 10% | ▼ | Phosphate de tri-sodium 4% |
| □ | Acétamide 10% | ● | Blanc |



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
Y	US-A-3 022 205 (CHASE) * Revendications 1,5; colonne 2, lignes 22-27 *	1-10	C 21 D 1/60
Y	US-A-3 475 232 (LEWIS) * Revendications 1,3 *	1-10	
Y,D	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, vol. 14, no. 10, octobre 1976, pages 2241-2251, John Wiley & Sons, Inc.; E.A. BOUCHER et al.: "Effects of inorganic salts on the properties of aqueous poly(ethylene oxide) solutions" * Résumé; synopsis *	1-10	
A,D	EP-A-0 206 347 (UNION CARBIDE) * Revendications 1,9,21 *	1	
A,D	DE-A-3 345 253 (PCUK)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 21 D C 09 K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-02-1989	Examineur NICOLAS H. J. F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			