



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2726474 C 2016/08/23

(11)(21) **2 726 474**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2009/06/16
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2010/01/14
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2016/08/23
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2010/11/30
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: IB 2009/006003
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2010/004392
(30) Priorité/Priority: 2008/07/07 (FR0803855)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09C 3/10* (2006.01),
C09C 1/02 (2006.01), *D21H 19/38* (2006.01),
D21H 19/58 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
MONGOIN, JACQUES, FR;
JACQUEMET, CHRISTIAN, FR;
SUAU, JEAN-MARC, FR

(73) Propriétaire/Owner:
COATEX S.A.S., FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : UTILISATION DE POLYMERES (METH)ACRYLIQUES DANS UN PROCEDE DE FABRICATION D'UNE
SUSPENSION AQUEUSE DE CARBONATE DE CALCIUM
(54) Title: USE OF (METH)ACRYLIC POLYMERS IN A METHOD FOR MANUFACTURING A CALCIUM CARBONATE
AQUEOUS SUSPENSION

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'objet de l'invention consiste en Putilisation dans un procede comportant une premiere etape de broyage en milieux aqueux de carbonate de calcium naturel, d'un polymere acrylique ayant un poids moleculaire compris entre 8 000 g/mol et 15 000 g/mol et une teneur molaire inferieure a 20 % en chaînes polymeriques de poids moleculaire inferieur a 3 000 g/mol. Ce procede, comportant une deuxieme etape qui est une etape de concentration, conduit a une suspension aqueuse avec un facteur de pente augmente, ce qui ameliore l'opacite du papier couche a partir d'une telle suspension.



(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
14 janvier 2010 (14.01.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/004392 A1(51) Classification internationale des brevets :
C09C 1/02 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2009/006003(22) Date de dépôt international :
16 juin 2009 (16.06.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0803855 7 juillet 2008 (07.07.2008) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
COATEX S.A.S [FR/FR]; 35 rue Ampère, Z.I. Lyon
Nord, 69730 Genay (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
MONGOIN, Jacques [FR/FR]; Enchuel, F-69650
QUINCIEU (FR). JACQUEMET, Christian [FR/FR];
24 allée Henriette, 69005 LYON (FR). SUAU, Jean-
Marc [FR/FR]; 60 chemin Perraul, F-69480 LUCENAY
(FR).(74) Mandataire : BILLARD, Olivier; Coatex S.A.S., 35 rue
Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : USE OF (METH)ACRYLIC POLYMERS IN A METHOD FOR MANUFACTURING A CALCIUM CARBONATE
AQUEOUS SUSPENSION(54) Titre : UTILISATION DE POLYMÈRES (MÉTH)ACRYLIQUES DANS UN PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE
SUSPENSION AQUEUSE DE CARBONATE DE CALCIUM(57) Abstract : The invention relates to the use, in a method comprising a first step of grinding into a calcium carbonate aqueous
medium, of an acrylic polymer having a molecular weight between 8,000 g/mol and 15,000 g/mol and a mole content less than
20% in polymer chains having a molecular weight less than 3,000 g/mol. Said method, comprising a second step that is a
concentration step, leads to an aqueous suspension with an increased slope factor, which improves the opacity of the coated paper
obtained from said suspension.(57) Abrégé : L'objet de l'invention consiste en l'utilisation dans un procédé comportant une première étape de broyage en
milieu aqueux de carbonate de calcium naturel, d'un polymère acrylique ayant un poids moléculaire compris entre 8 000 g/mol et
15 000 g/mol et une teneur molaire inférieure à 20 % en chaînes polymériques de poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol. Ce
procédé, comportant une deuxième étape qui est une étape de concentration, conduit à une suspension aqueuse avec un facteur de
pente augmenté, ce qui améliore l'opacité du papier couché à partir d'une telle suspension.

WO 2010/004392 A1

**UTILISATION DE POLYMERES (METH)ACRYLIQUES DANS UN
PROCEDE DE FABRICATION D'UNE SUSPENSION AQUEUSE DE
CARBONATE DE CALCIUM**

5

Le carbonate de calcium naturel broyé -ou GCC- est un pigment minéral communément mis en œuvre dans les sauces de couchage destinées à recouvrir la feuille de papier, et à conférer à celle-ci certaines propriétés optiques telle que l'opacité. Ce carbonate de calcium est initialement mis en œuvre sous forme d'une suspension aqueuse, plus simple à transporter, à manipuler et à transvaser qu'une poudre sèche. Ladite suspension entre ensuite dans la composition d'une sauce de couchage, cette dernière servant à coucher la feuille de papier.

15

Une méthode pour fabriquer une telle suspension consiste à broyer dans l'eau ledit carbonate de calcium en présence d'un agent d'aide au broyage et ce, jusqu'à obtenir une certaine granulométrie, c'est-à-dire une certaine répartition des tailles de particules. Au cours de cette étape, on met en œuvre un agent dit « d'aide au broyage », dont la fonction est de faciliter l'action mécanique du broyage. Il s'agit en général d'un homopolymère ou d'un copolymère de l'acide acrylique, obtenu par des procédés de polymérisation classiques en émulsion ou en solution (voir notamment les documents FR 2 539 137, FR 2 683 536, FR 2 683 537, FR 2 683 538, FR 2 683 539, FR 2 683 532, FR 2 683 533).

25

Dans un second temps, on augmente l'extrait sec de cette suspension (ou quantité en poids sec de carbonate de calcium par rapport au poids total de la suspension) par élimination de l'eau : cette étape, sans effet sur la granulométrie du carbonate de calcium, a pour objectif de délivrer un produit final le plus riche possible en matière minérale.

30

Il est important de disposer alors d'une suspension aqueuse de matière minérale qui reste suffisamment fluide au cours du temps. Cette propriété peut être appréhendée très simplement à travers des mesures de viscosités Brookfield™ de la suspension, immédiatement après broyage, puis 8 jours après et ce, sans pour autant avoir agité le

milieu. On met ainsi à jour d'éventuelles dérives viscosimétriques que l'homme du métier cherchera à éviter : il s'agit d'une partie du problème technique résolu par la présente invention.

5 L'autre contrainte intégrée par la présente invention est l'obtention d'une suspension de carbonate de calcium conduisant à une opacité la plus élevée possible, cette propriété étant recherchée au niveau de la feuille de papier couchée. Or, on sait depuis longtemps que l'opacité est reliée à une certaine distribution des tailles de particules individuelles de carbonate de calcium, au sein de la suspension aqueuse. Cette distribution doit être
10 la plus « étroite » possible ; on parle aussi d'une répartition granulométrique « verticale », au regard de la forme de la courbe obtenue (pourcentage en poids des particules ayant un diamètre donné en fonction du diamètre).

La « verticalité » ou « étroitesse » de la distribution des tailles de particules est reflétée
15 par « le facteur de pente », f , paramètre bien connu de l'homme du métier. Ce facteur de pente est calculé comme étant égal au rapport entre le pourcentage en poids de particules dont le diamètre est inférieur à un diamètre d_1 et le pourcentage en poids des particules dont le diamètre est inférieur à un autre diamètre d_2 , soit :

$$f = (d_1 / d_2) * 100$$

20 Plus le facteur de pente est important, plus la distribution des tailles de particules est « étroite » et meilleure sera l'opacité du papier couché final. Cette idée est notamment soutenue dans le document « Pigment concepts for improved paper and print properties » (P. Burri, ATIP Conference, June 23, 2000 Tour), tout particulièrement en page 4.

25 On peut aussi citer le document WO 03 / 089524 qui, même s'il se réfère à des suspensions aqueuses de kaolin, indique un facteur de pente $100 * (d_{30} / d_{70})$ au moins égal à 39, ce qui conduit à un papier couché à partir d'une sauce réalisée avec ledit kaolin, présentant des propriétés optiques améliorées.

30 De même, le document EP 0 894 836 décrit une suspension aqueuse de GCC, dont une des caractéristiques réside dans un facteur de pente (d_{50} / d_{20}) compris entre 1,5 et 2, préférentiellement entre 1,5 et 1,75. Compte tenue de la définition particulière donnée

au facteur de pente, cette invention s'oriente bien vers une répartition étroite des tailles de particules : il est aussi indiqué que l'opacité des produits finaux s'en trouve améliorée.

5 Le document EP 1 579 070 décrit un mélange de deux pigments carbonatés dont l'un au moins est un GCC ayant un facteur de pente $100 * (d_{30} / d_{70})$ compris entre 30 et 45, préférentiellement entre 35 et 45, et très préférentiellement entre 37 et 45 ; l'opacité d'un papier couché contenant ces mélanges est alors améliorée (voir tableau 5).

10 Enfin, le document WO 2007 / 031870 décrit le broyage d'un carbonate de calcium précipité ou PCC avec un GCC, en milieu aqueux, le pigment co-broyé obtenu ayant un facteur de pente $100 * (d_{30} / d_{70})$ supérieur à 30, préférentiellement 40, très préférentiellement 45 ; l'opacité du papier final est alors accentuée (voir tableau 2).

15 Parallèlement à cette nécessité de broyer initialement le carbonate de calcium pour obtenir un facteur de pente élevé, l'homme du métier cherche à maximiser l'extrait sec final à travers la deuxième étape d'élimination de l'eau ; or, cette dernière est particulièrement coûteuse en terme d'énergie. Idéalement, il faudrait donc broyer le
20 carbonate de calcium jusqu'à obtenir un extrait sec le plus élevé possible pour minimiser l'étape d'évaporation de l'eau, tout en conservant un facteur de pente élevé en vue de doper l'opacité du papier couché. Malheureusement, ces deux exigences sont contradictoires.

25 En effet, plus on broye le carbonate de calcium à un extrait sec élevé, plus on dégrade le facteur de pente. Ceci est exprimé très clairement dans le document WO 2004 / 026973 qui indique (page 2, lignes 6-8) que l'obtention d'une répartition étroite des tailles de particules de GCC s'oppose à un broyage à extrait sec élevé, puisque celui-ci conduit notamment une augmentation de la fraction de particules les plus fines et donc
30 à un élargissement de la distribution des tailles de particules. Aussi, l'homme du métier qui cherche à la fois à minimiser l'étape de concentration finale (c'est-à-dire à broyer initialement à la concentration la plus élevée possible), tout en visant des propriétés d'opacité améliorées au final (au moyen d'un facteur de pente élevé et non dégradé par

un broyage à concentration trop élevée) se trouve aujourd'hui face à une situation de compromis non satisfaisante.

Poursuivant ses recherches pour offrir à l'homme du métier une solution permettant :

5

- d'obtenir un facteur de pente plus élevé qu'avec les agents d'aide au broyage de l'art antérieur, et donc une opacité améliorée,
- tout en broyant initialement à la même concentration, et en éliminant l'eau jusqu'au même extrait sec final,
- 10 - de disposer d'une suspension aqueuse finale stable dans le temps,

la Demanderesse a mis au point l'utilisation dans un procédé de fabrication d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel à travers une étape de broyage et une étape de concentration en milieu aqueux, d'un homopolymère et/ou d'un copolymère de l'acide (méth)acrylique caractérisé :

15

- en ce qu'il est mis en œuvre pendant l'étape de broyage,
- en ce qu'il présente un poids moléculaire compris entre 8 000 g/mol et 15 000 g/mol, préférentiellement entre 8 000 g/mol et 12 000 g/mol,
- 20 - et en ce qu'il présente une teneur molaire en chaînes polymériques de poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol inférieure à 20 %, préférentiellement 15 %, très préférentiellement 10 %

comme agent activateur d'opacité.

25

On indique que dans toute la présente Demande, les poids moléculaires, de même que les teneurs molaires en chaînes polymériques dont le poids moléculaire est inférieur à une certaine valeur, sont déterminés selon une méthode particulière telle que décrite en introduction des exemples.

30

De plus, à travers l'expression « agent activateur d'opacité », il faut entendre un agent qui, lorsqu'il est mis en œuvre dans le procédé décrit ci-dessus, pour fabriquer une suspension aqueuse de carbonate de calcium, elle-même utilisée pour formuler une

sauce de couchage, cette dernière étant destinée à être appliquée sur une feuille de papier, conduit à une feuille dont l'opacité est améliorée. Concrètement, l'homme du métier a identifié depuis de nombreuses années un paramètre qui, mesuré au niveau de la suspension de carbonate de calcium, évolue dans le même sens que l'opacité de la
5 feuille de papier couché : il s'agit du coefficient de diffusion de la lumière de la suspension (S exprimé en m^2/kg), celle-ci étant appliquée sur un support. Dans la présente Demande, on s'appuiera notamment sur la mesure de ce coefficient S au niveau de la suspension aqueuse de carbonate de calcium (la méthode de mesure du coefficient S est indiquée dans le document FR 2 885 906).

10

Aussi, et de manière surprenante, par rapport à un art antérieur reposant sur la mise en œuvre d'un agent d'aide au broyage classique, c'est-à-dire d'un homopolymère et/ou d'un copolymère de l'acide (méth)acrylique ne réunissant pas les 2 conditions précédentes, les homopolymères et les copolymères de l'acide (méth)acrylique selon
15 l'invention permettent :

- tout en broyant au même extrait sec que pour l'art antérieur,
- d'obtenir un facteur de pente plus élevé $100 * (d_{25} / d_{75})$ et donc une meilleure opacité (S),
- 20 - tout en fabriquant aussi des suspensions aqueuses stables dans le temps.

Un des mérites de la Demanderesse est d'avoir su identifier que le choix d'une gamme de poids moléculaires particuliers, en combinaison avec une fraction limitée de chaînes polymériques de bas poids moléculaire, constituait la combinaison optimale pour
25 obtenir une suspension aqueuse à la fois stable et présentant un facteur de pente important, synonyme d'une opacité améliorée. En outre, il est aisé pour l'homme du métier de fabriquer des polymères présentant cette combinaison de caractéristiques, notamment à partir des techniques dites de « séparation », et des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée telle que notamment la technique dite « RAFT »
30 (transfert réversible par addition fragmentation).

Les premières sont des méthodes relativement anciennes (début des années 80), et qui visent à « purifier » le polymère tel qu'obtenu après sa synthèse. Elles mettent en

œuvre des étapes permettant d'isoler des populations de chaînes moléculaires polymériques présentant un poids moléculaire donné (à travers un choix de solvants et de températures appropriés) et conduisent à l'obtention d'un poids moléculaire donné d'une part, et à la teneur choisie pour les chaînes polymériques présentant par exemple
5 un poids moléculaire inférieur à une certaine limite. L'homme du métier pourra notamment se référer au document US 4 507 422.

Les secondes sont des techniques de fabrication qui permettent, notamment par la mise en œuvre de catalyseurs particuliers, de contrôler la distribution des poids moléculaires
10 au cours de la réaction de polymérisation. Le choix des conditions de synthèse (tel que notamment le ratio catalyseur / monomères mis en œuvre) permet à l'homme du métier d'atteindre à la fois un poids moléculaire donné, ainsi qu'une teneur en chaînes polymériques dont le poids moléculaire est inférieur à une certaine limite. L'homme du métier pourra notamment se reporter aux documents WO 02 / 070571, WO 2004 /
15 014967 et WO 2005 / 095466, de même qu'aux publications « Dispersion of calcite by poly(sodium acrylate) prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization » (Polymer (2005, 46(19), 2005, pp 8565-8572) et « Synthesis and Characterization of Poly(acrylic acid) Produced by RAFT Polymerization. Application as a Very Efficient Dispersant of CaCO₃, Kaolin, and TiO₂ »
20 (Macromolecules, 36(9), 2003, pp 3066-3077).

En outre, il est important de souligner qu'aucun des documents précités à l'égard des méthodes de séparation et de polymérisation radicalaire contrôlée, ne se rapporte de manière particulière à un procédé de fabrication de carbonate de calcium, par broyage
25 puis concentration en milieu aqueux. On notera ici qu'il s'agit d'un procédé très particulier, tel que présenté dans le document WO 02 / 49765, où un polymère acrylique présentant des taux de neutralisation très spécifiques en cations mono- et di-valents conduit à une suspension aqueuse avec une faible quantité d'agent de broyage non adsorbé à la surface du carbonate de calcium. Par ailleurs, aucun des documents
30 précités sur les techniques de séparation et de polymérisation radicalaire contrôlée ne renseigne quant à la capacité d'un homopolymère ou d'un copolymère de l'acide

(méth)acrylique d'être un bon activateur de l'opacité, si ledit homopolymère réunit les 2 conditions particulières objet de la présente invention.

5 Aussi, un premier objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans un procédé de fabrication d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel à travers :

- a) une étape de broyage,
- b) et éventuellement une étape de concentration en milieu aqueux,

10 d'un homopolymère et/ou d'un copolymère de l'acide (méth)acrylique caractérisé :

- en ce qu'il est mis en œuvre pendant l'étape de broyage,
- en ce qu'il présente un poids moléculaire compris entre 8 000 g/mol et 15 000 g/mol, préférentiellement entre 8 000 g/mol et 12 000 g/mol,
- 15 - et en ce qu'il présente une teneur molaire en chaînes polymériques de poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol inférieure à 20 %, préférentiellement 15 %, très préférentiellement 10 %

comme agent activateur d'opacité.

20

Dans une première variante, cette utilisation est aussi caractérisée en ce que ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est obtenu par polymérisation radicalaire en émulsion ou en solution, suivi par au moins une étape de
25 séparation statique ou dynamique, ladite étape de séparation mettant en œuvre un ou plusieurs solvants polaires appartenant préférentiellement au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

30 Dans une seconde variante, cette utilisation est aussi caractérisée en ce que ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée, préférentiellement par polymérisation par transfert réversible par addition fragmentation (RAFT).

Il est important de souligner que l'homme du métier dispose, à partir de ses connaissances et de l'état de la technique, de tous les éléments nécessaires pour fabriquer un polymère vérifiant la double caractéristique objet de la présente Demande : en ce sens, il est à-même de synthétiser les polymères objets de la présente invention. Ceci est notamment souligné dans l'état de la technique relatif à la fabrication de polymères acryliques, en vue de contrôler à la fois leur poids moléculaire et leur indice de polymolécularité (et donc naturellement le taux d'oligomères soit la proportion de chaînes polymériques dont le poids moléculaire est inférieur à une certaine valeur). On pourra se reporter aux documents précités (voir haut de la page précédente).

Dans cette seconde variante, cette utilisation est aussi caractérisée en ce que la polymérisation par transfert réversible par addition fragmentation (RAFT) met en œuvre au moins un agent de transfert de chaîne, tel que revendiqué dans les documents WO 02 / 070571, WO 2004 / 014967 et WO 2005 / 095466.

De manière générale, cette utilisation est aussi caractérisée en ce que ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est totalement acide, ou totalement ou partiellement neutralisé par un agent de neutralisation choisi parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, les hydroxydes et/ou oxydes de calcium, de magnésium, l'ammoniaque, ou leurs mélanges, préférentiellement par un agent de neutralisation choisi parmi l'hydroxyde de sodium, de potassium, l'ammoniaque, ou leurs mélanges, très préférentiellement par un agent de neutralisation qui est l'hydroxyde de sodium.

De manière générale, cette utilisation est caractérisée en ce que, outre l'acide (méth)acrylique, ledit copolymère de l'acide (méth)acrylique contient un autre monomère choisi parmi l'anhydride (méth)acrylique, le (méth)acrylamide, les esters (méth)acryliques et préférentiellement parmi les acrylates de méthyle, d'éthyle, d'isopropyle, de n-propyle, d'isobutyle, de n-butyle, de ter-butyle, de 2-éthylhexyle, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, les méthacrylates hydroxylés, le styrène, l'alpha-

méthylstyrène, le styrène sulfonate, ou l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique, les phosphates d'acrylate et de méthacrylate d'éthylène glycol, et leurs mélanges, et en ce que cet autre monomère est préférentiellement l'acrylamide.

- 5 Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est mis en œuvre à raison de 0,1 à 1,0 %, préférentiellement de 0,2 à 0,6 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

- 10 Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que, outre ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique, un autre homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est mis en œuvre conjointement pendant l'étape de concentration b).

- 15 Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que la concentration en poids sec de carbonate de calcium de la suspension aqueuse obtenue à l'issue de l'étape de broyage a) est comprise entre 35 % et 60 % du poids total de ladite suspension.

- 20 Cette utilisation est aussi caractérisée en ce que la concentration en poids sec de carbonate de calcium de la suspension aqueuse obtenue à l'issue de l'étape de concentration b) est comprise entre 61 % et 78 %, préférentiellement entre 70 % et 75 % du poids total de ladite suspension.

EXEMPLES

Préambule

5 Dans l'ensemble de la présente Demande, les caractéristiques granulométriques relatives au carbonate de calcium sont déterminées à partir d'un appareil Sedigraph™ 5100, commercialisé par la société MICROMERITICS™.

10 Le facteur de diffusion S de la lumière est déterminé selon la méthode donnée dans le document FR 2 885 906.

Les poids moléculaires, les teneurs molaires de chaînes polymériques dont le poids moléculaire est inférieur à une valeur donnée, sont déterminés selon la méthode suivante.

15 Une prise d'essai de la solution de polymère correspondant à 90 mg de matière sèche est introduite dans un flacon de 10 mL. Il est ajouté de la phase mobile, additionnée de 0,04 % de DMF, jusqu'à une masse totale de 10 g. La composition de cette phase mobile est la suivante : NaHCO₃ : 0,05 mol/L, NaNO₃ : 0,1 mol/L, triéthanolamine :
20 0,02 mol/L, NaN₃ 0,03 % massique.

La chaîne de CES est composée d'une pompe isocratique de type Waters™ 510, dont le débit est réglé à 0.8 mL/min, d'un passeur d'échantillons Waters 717+, d'un four contenant une précolonne de type « Guard Column Ultrahydrogel Waters™ », suivie
25 d'une colonne linéaire de type « Ultrahydrogel Waters™ » de 30 cm de long et 7,8 mm de diamètre intérieur.

La détection est assurée par un réfractomètre différentiel de type Waters™ 410. Le four est porté à la température de 60°C, et le réfractomètre est porté à la température de
30 45°C.

La CES est étalonnée avec une série d'étalons polyacrylate de sodium fournis par Polymer Standard Service de poids moléculaire au sommet de pic compris entre 2 000

et 1.10^6 g/mol et d'indice de polymolécularité compris entre 1,4 et 1,7, ainsi qu'avec un polyacrylate de sodium de poids moléculaire égal à 5 600 g/mole et d'indice de polymolécularité égal à 2,4.

- 5 La courbe d'étalonnage est de type linéaire et prend en compte la correction obtenue grâce au marqueur de débit (DMF).

L'acquisition et le traitement du chromatogramme sont effectués par l'utilisation du logiciel PSS WinGPC Scientific v 4.02. Le chromatogramme obtenu est intégré dans la
10 zone correspondant à des poids moléculaires supérieurs à 65 g/mol.

Exemple 1

- 15 Cet exemple illustre la mise en œuvre, dans un procédé de fabrication de carbonate de calcium par broyage puis concentration, d'un polymère selon l'invention ou selon l'art antérieur au cours de l'étape de broyage, un même polymère dispersant étant utilisé pendant l'étape de concentration. Il illustre l'influence des polymères mis en œuvre pendant l'étape de broyage sur la stabilité des suspensions obtenues au final (mesure de
20 certaines viscosités Brookfield™ à différents instants), de même que sur la distribution des tailles de particules -facteur de pente $f = 100 * (d_{25} / d_{75})$ - et sur le coefficient de diffusion de la lumière (S).

Pour chacun des essais n° 1 à 10, on commence par broyer dans l'eau, selon les
25 méthodes bien connues de l'homme du métier (on pourra se reporter au protocole de broyage tel que décrit dans le document WO 02 / 49765), un carbonate de calcium qui est un marbre de Carrare, de diamètre médian environ égal à 10 μ m.

Cette première étape de broyage vise à obtenir une teneur en poids sec de carbonate de calcium égale à 50 % du poids total de la suspension. Elle est effectuée en présence de
30 0,45 % en poids sec d'un polymère selon les essais n° 1 à 10, par rapport au poids sec total de carbonate de calcium.

Dans une deuxième étape, la suspension est concentrée (élimination d'eau avec un évaporateur thermique de laboratoire de marque EPCON™).

Cette seconde étape de concentration vise à obtenir une teneur en poids sec de carbonate de calcium égale à 71 % du poids total de la suspension.

- 5 Cette étape de concentration est réalisée en présence de 0,25 % en poids sec par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un mélange (70/30 ratio en poids sec) d'homopolymère de l'acide acrylique, de poids moléculaire égal à 10 400 g/mol, dont 100 % en moles des sites carboxyliques sont neutralisés par la soude, et d'acide phosphorique.

10

Essai n° 1

- 15 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un homopolymère de l'acide acrylique (selon le document WO 02 / 49765) obtenu par polymérisation radicalaire classique non suivi d'une séparation, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par le sodium, 15 % par le calcium et 15 % par le magnésium, de poids moléculaire égal à 9 600 g/mol, et dont 25 % en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

Essai n° 2

- 20 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un homopolymère de l'acide acrylique obtenu par polymérisation radicalaire classique non suivi d'une séparation, totalement neutralisé par la soude, de poids moléculaire égal à 3 100 g/mol, et dont 65 % en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

Essai n° 3

- 25 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un homopolymère de l'acide acrylique obtenu par polymérisation radicalaire classique suivi d'une séparation, totalement neutralisé par la soude, de poids moléculaire égal à 5 500 g/mol, et dont 37 % en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

30

Essai n° 4

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un homopolymère de l'acide acrylique obtenu par polymérisation radicalaire classique non suivi d'une séparation, totalement

neutralisé par la soude, de poids moléculaire égal à 5 700 g/mol, et dont 40% en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

5 Essai n° 5

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un homopolymère de l'acide acrylique obtenu par voie RAFT, totalement neutralisé par la soude, de poids moléculaire égal à 8 150 g/mol, et dont 24 % en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

10

Essai n° 6

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un homopolymère de l'acide acrylique obtenu par polymérisation radicalaire classique non suivi d'une séparation, totalement neutralisé par la soude, de poids moléculaire égal à 9 400 g/mol, et dont 27 % en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

15

Essai n° 7

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un homopolymère de l'acide acrylique obtenu par polymérisation radicalaire classique non suivi d'une séparation, totalement neutralisé par la soude, de poids moléculaire égal à 33 100 g/mol, et dont 17 % en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

20

Essai n° 8

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un homopolymère de l'acide acrylique obtenu par voie RAFT, totalement neutralisé par la soude, de poids moléculaire égal à 31 000 g/mol, et dont 12 % en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

25

Essai n° 9

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un homopolymère de l'acide acrylique obtenu par polymérisation radicalaire classique suivie d'une séparation, totalement neutralisé par la soude, de poids moléculaire égal à 11 500 g/mol, et dont 17 % en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

30

Essai n° 10

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un homopolymère de l'acide acrylique obtenu par voie RAFT, totalement neutralisé par la soude, de poids moléculaire égal à 10 800 g/mol, et dont 18 % en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

Essai n° 11

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère acide acrylique / acide méthacrylique (90 / 10 en % en poids) obtenu par polymérisation radicalaire classique suivie d'une séparation, totalement neutralisé par la soude, de poids moléculaire égal à 11 000 g/mol, et dont 16 % en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

Essai n° 12

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un copolymère acide acrylique / acide méthacrylique (90 / 10 en % en poids) obtenu par voie RAFT, totalement neutralisé par la soude, de poids moléculaire égal à 9 000 g/mol, et dont 16 % en mole des chaînes polymériques présentent un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol.

Dans le tableau 1, on a rappelé les caractéristiques des polymères mis en œuvre pendant l'étape de broyage. On a aussi reporté les valeurs des extraits secs après l'étape a) de broyage et l'étape b) de concentration (respectivement notés ES_a et ES_b), de même que les pourcentages en poids de particules dont les diamètres sont inférieurs à 1 µm et 2 µm (respectivement notés % < 1 µm et % < 2 µm).

Essai n°	1	2	3	4	5
Art Antérieur / Invention (« IN »)	AA	AA	AA	AA	AA
M_w (g/mol)	9 600	3 100	5 500	5 700	8 150
% < 3 000 g/mol	25	65	37	40	24
ES_a (%)	49,6	51,7	49,8	50	50
ES_b (%)	71,3	71,2	71,0	71,1	71,0
% < 1 µm	73,2	73,7	74,9	73,9	73,2
% < 2 µm	96,2	95,6	93,3	96,0	96,0

Essai n°	6	7	8	9	10
Art Antérieur / Invention (« IN »)	AA	AA	AA	IN	IN
Mw (g/mol)	9 400	33 100	31 000	11 500	10 800
% < 3 000 g/mol	27	17	12	17	18
ESa (%)	50	-	-	50,5	51,4
Esb (%)	71,4	-	-	71,0	71,0
% < 1 µm	73,7	-	-	73,4	73,2
% < 2 µm	95,8	-	-	96,3	96,1

Essai n°	11	12
Art Antérieur / Invention (« IN »)	IN	IN
Mw (g/mol)	11 000	9 000
% < 3 000 g/mol	16	16
ESa (%)	51,0	51,1
Esb (%)	71,0	71,0
% < 1 µm	73,2	73,2
% < 2 µm	96,1	96,0

Tableau 1

- 5 Les mesures n'ont pas pu être réalisées pour les essais n° 7 et 8, car le broyage n'a pas été possible. Ces polymères de poids moléculaire trop élevé ne permettent pas de broyer le carbonate de calcium jusqu'à un extrait sec proche de 50 %.

10 Dans un deuxième temps, pour les essais n° 1 à 6, et 9 à 12, on a déterminé la stabilité des suspensions obtenues, par mesure de leur viscosité Brookfield™ aux instants t=0 et t=8 jours (sans agitation préalable, à 25°C et à 10 tours / minute) notées respectivement μ_0 et μ_8 (mPa.s). Ces résultats sont reportés dans le tableau 2.

Essai n°	1	2	3	4	5
Art Antérieur / Invention (« IN »)	AA	AA	AA	AA	AA
M _w (g/mol)	9 600	3 100	5 500	5 700	8 150
% < 3 000 g/mol	25	65	37	40	24
μ_0 (mPa.s)	490	6 300	240	250	420
μ_8 (mPa.s)	7 000	21 100	2 700	4 700	5 400

Essai n°	6	9	10	11	12
Art Antérieur / Invention (« IN »)	AA	IN	IN	IN	IN
M _w (g/mol)	9 400	11 500	10 800	11 000	9 000
% < 3 000 g/mol	27	17	18	16	16
μ ₀ (mPa.s)	300	560	350	550	650
μ ₈ (mPa.s)	9 300	2 400	3 100	3 200	3 200

Tableau 2

On observe que les viscosités obtenues pour les essais n° 1, 2, 5 et 6 sont supérieures à 5 000 mPa.s après 8 jours ; la suspension aqueuse correspondante s'avère dès lors difficilement manipulable et notamment pompable. De tels essais ne satisfont pas l'homme du métier.

Dans un troisième et dernier temps, pour les suspensions où le broyage a pu être effectué, et pour lesquelles la viscosité Brookfield™ (à 25°C et à 10 tours / minute, 8 jours avant agitation) est inférieure à 5 000 mPa.s, on a déterminé leur facteur de pente $f = 100 * (d_{25} / d_{75})$, ainsi que leur coefficient de diffusion S de la lumière. Ces résultats figurent dans le tableau 3.

Essai n°	3	4	9	10	11	12
Art Antérieur / Invention (« IN »)	AA	AA	IN	IN	IN	IN
M _w (g/mol)	5 500	5 700	11 500	10 800	11 000	9 000
% < 3 000 g/mol	37	40	17	18	16	16
d ₂₅ / d ₇₅ * 100	31,0	30,4	32,3	34,0	32,0	32,0
S (m ² /kg)	136	138	141	144	140	140

Tableau 3

Le tableau 3 démontre clairement que seuls les essais n° 9 à 12 correspondant à l'invention conduisent à une amélioration notable du facteur de pente et donc de l'opacité.

En résumé, seuls les homopolymères et les copolymères de l'acide acrylique obtenus par voie RAFT ou par des techniques de séparation, et qui présentent la double

caractéristique de posséder un poids moléculaire compris entre 8 000 g/mol et 15 000 g/mol d'une part et de présenter une teneur molaire inférieure à 20 % en chaînes polymériques ayant un poids moléculaire inférieur à 3 000 g/mol, permettent :

- 5 - de broyer le carbonate de calcium dans les conditions de l'exemple,
- en vue d'obtenir des suspensions dont le comportement rhéologique au bout de 8 jours est en accord avec les exigences de l'homme du métier,
- 10 - et dont le facteur de pente et le coefficient de diffusion S de la lumière ont été améliorés.

REVENDICATIONS

1. Utilisation, dans un procédé de fabrication d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel à travers :
- 5
- a) une étape de broyage,
 - b) et éventuellement une étape de concentration en milieu aqueux,
- 10 d'un homopolymère et /ou d'un copolymère de l'acide (méth)acrylique dans laquelle :
- il est mis en œuvre pendant l'étape de broyage,
 - il présente un poids moléculaire compris entre 8 000 g/mol et 15 000 g/mol
 - et il présente une teneur molaire en chaînes polymériques de poids moléculaire
- 15 inférieur à 3 000 g/mol inférieure à 20 %.
- comme agent activateur d'opacité.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le poids moléculaire est entre
- 20 8 000 g/mol et 12 000 g/mol.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle teneur molaire est 15 %.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la teneur
- 25 molaire est 10 %.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est obtenu par polymérisation radicalaire en émulsion ou en solution, suivi par au moins une étape de
- 30 séparation statique ou dynamique, ladite étape de séparation mettant en œuvre un ou plusieurs solvants polaires.

6. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle ledit un ou plusieurs solvants polaires est/sont l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.
- 5 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée.
- 10 8. Utilisation selon la revendication 7, dans laquelle ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est obtenu par polymérisation par transfert réversible par addition fragmentation (RAFT).
- 15 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est totalement acide, ou totalement ou partiellement neutralisé par un agent de neutralisation choisi parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, les hydroxydes et/ou oxydes de calcium, de magnésium, l'ammoniaque, et leurs mélanges.
- 20 10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle l'agent de neutralisation est l'hydroxyde de sodium, de potassium, l'ammoniaque, ou leurs mélanges.
- 25 11. Utilisation selon la revendication 9 ou 10, dans laquelle l'agent de neutralisation est l'hydroxyde de sodium.
- 30 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle, outre l'acide (méth)acrylique, ledit copolymère de l'acide (méth)acrylique contient un autre monomère choisi parmi l'anhydride (méth)acrylique, le (méth)acrylamide et les esters (méth)acryliques.
13. Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle l'autre monomère est choisi parmi les acrylates de méthyle, d'éthyle, d'isopropyle, de n-propyle, d'isobutyle, de n-butyle, de ter-butyle, de 2-éthylhexyle, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, les méthacrylates hydroxylés, le styrène, l'alpha-méthylstyrène, le styrène sulfonate,

l'acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique, les phosphates d'acrylate et de méthacrylate d'éthylène glycol, et leurs mélanges.

5 14. Utilisation selon la revendication 12 ou 13, dans laquelle l'autre monomère est l'acrylamide.

10 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est mis en œuvre à raison de 0,1 à 1,0 %, en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

16. Utilisation selon la revendication 15, dans laquelle ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est mis en œuvre à raison de 0,2 à 0,6 %, en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

15 17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle, outre ledit homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique, un autre homopolymère et/ou copolymère de l'acide (méth)acrylique est mis en œuvre conjointement pendant l'étape de concentration b).

20 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans laquelle la concentration en poids sec de carbonate de calcium de la suspension aqueuse obtenue à l'issue de l'étape de broyage a) est comprise entre 35 % et 60 % du poids total de ladite suspension.

25 19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans laquelle la concentration en poids sec de carbonate de calcium de la suspension aqueuse obtenue à l'issue de l'étape de concentration b) est comprise entre 61 % et 78 %.

30 20. Utilisation selon la revendication 19, dans laquelle, la concentration en poids sec de carbonate de calcium de la suspension aqueuse obtenue à l'issue de l'étape de concentration b) est comprise entre 70 % et 75 % du poids total de ladite suspension.