



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/12/20
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/07/05
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/06/19
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/003613
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/048093
 (30) Priorité/Priority: 1999/12/27 (99/16541) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C09C 3/04, B01F 17/00
 (71) Demandeur/Applicant:
COATEX S.A.S., FR
 (72) Inventeurs/Inventors:
SUAU, JEAN-MARC, FR;
JACQUEMET, CHRISTIAN, FR;
MONGOIN, JACQUES, FR
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : UTILISATION DE POLYMERES HYDROSOLUBLES COMME AGENT DE DISPERSION DE SUSPENSION AQUEUSE DE CARBONATE DE CALCIUM, SUSPENSIONS AQUEUSES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS
 (54) Title: USE OF WATER SOLUBLE POLYMERS AS DISPERSION AGENT OF AQUEOUS CALCIUM CARBONATE SUSPENSION, RESULTING AQUEOUS SUSPENSIONS AND THEIR USES

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne l'utilisation d'homopolymères et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche. L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses ainsi que leurs utilisations dans les domaines du papier, de la peinture, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, des formulations détergentes et nettoyantes, la céramique, les fluides de forage, les ciments, les plâtres et autres domaines d'application du génie civil, du bâtiment et des travaux publics.



(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
5 juillet 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/48093 A1(51) Classification internationale des brevets⁷: C09C 3/04,
B01F 17/00Jean-Marc [FR/FR]; Le Perrault, F-69480 Lucenay (FR).
JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24, allée Henriette,
F-69005 Lyon (FR). MONGOIN, Jacques [FR/FR];
Enchuel, F-69550 Quincieux (FR).(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03613(74) Mandataire: HESSANT, Eric; Coatex S.A., 35, rue Am-
père, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).(22) Date de dépôt international:
20 décembre 2000 (20.12.2000)(81) États désignés (national): AU, BA, BG, BR, CA, CN, CZ,
HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI,
SK, US, YU, ZA.

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).(30) Données relatives à la priorité:
99/16541 27 décembre 1999 (27.12.1999) FR

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): COA-
TEX S.A. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord,
F-69730 Genay (FR).En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): SUAU,

(54) Title: USE OF WATER SOLUBLE POLYMERS AS DISPERSION AGENT OF AQUEOUS CALCIUM CARBONATE SUS-
PENSION, RESULTING AQUEOUS SUSPENSIONS AND THEIR USES(54) Titre: UTILISATION DE POLYMERES HYDROSOLUBLES COMME AGENT DE DISPERSION DE SUSPENSION
AQUEUSE DE CARBONATE DE CALCIUM, SUSPENSIONS AQUEUSES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns the use of water soluble homopolymers and/or copolymers of acrylic acid with one or several acrylic, vinyl or allyl monomers as dispersion agents of aqueous suspension of mineral particles derived from a mechanical and/or thermal upgrading step following a wet-process grinding step not using dispersant and with low dry-matter concentration. The invention also concerns said aqueous suspensions and their uses in paper making, paint, fillers for rubber and synthetic resins, detergent and cleaning formulations, ceramics, drilling fluids, cements, plasters and other uses in civil engineering, the building sector and public works.

(57) Abrégé: L'invention concerne l'utilisation d'homopolymères et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche. L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses ainsi que leurs utilisations dans les domaines du papier, de la peinture, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, des formulations détergentes et nettoyantes, la céramique, les fluides de forage, les ciments, les plâtres et autres domaines d'application du génie civil, du bâtiment et des travaux publics.

WO 01/48093 A1

UTILISATION DE POLYMERES HYDROSOLUBLES COMME
AGENT DE DISPERSION DE SUSPENSION AQUEUSE DE
CARBONATE DE CALCIUM. SUSPENSIONS AQUEUSES
OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS

5

L'invention concerne l'utilisation d'homopolymères et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques comme agent de dispersion de suspension aqueuse de carbonate de calcium.

10

L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses de carbonate de calcium ainsi que leurs utilisations dans les domaines du papier, comme notamment la fabrication ou le couchage du papier, de la peinture, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, des formulations détergentes et nettoyantes, et tout autre domaine mettant en œuvre lesdites suspensions telles que notamment les céramiques, les fluides de forage, les ciments, les plâtres et autres domaines d'application du génie civil, du bâtiment et des travaux publics.

15

20

Depuis longtemps déjà l'homme de l'art connaît l'utilisation d'agents de broyage et/ou de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales constitués par des polymères et/ou copolymères acryliques, de faible poids moléculaire, totalement ou partiellement neutralisés par divers agents de neutralisation (FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 127 388, EP 0 129 329, EP 0 542 644).

25

L'homme de l'art connaît également l'utilisation d'agents de broyage et/ou de dispersion constitués par la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques dont la viscosité spécifique est comprise entre 0,3 et 0,8 (brevets FR 2 488 814, EP 0 100 948, EP 0 542 643).

30

Mais ces divers types d'agents de broyage et/ou de dispersion de faible poids moléculaire qui permettent d'obtenir des suspensions aqueuses de particules minérales affinées et stables dans le temps ne permettent pas de remettre en suspension ou de redisperser dans l'eau des particules minérales, telles que notamment le carbonate de calcium, issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive

à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche. De telles particules minérales, issues de cette étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant, posent de gros problèmes de mise en œuvre à l'homme du métier qui doit disperser ces particules minérales sous forme de suspension à concentration très élevée en matière sèche pour pouvoir les proposer à l'utilisateur sous une forme manipulable par ce dernier.

Confrontée à ce problème, la Demanderesse a alors trouvé, de manière surprenante que la sélection d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques d'un poids moléculaire différent et plus élevé que toute la littérature connue à ce jour ne l'enseigne (et notamment la demande de brevet EP 0 850 685) permet de mettre en suspension aqueuse les particules minérales issues de cette étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche.

Ainsi, un des buts de l'invention est l'utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques d'un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,08 à 0,80, et préférentiellement de 0,20 à 0,60, comme agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche.

Par une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant, la Demanderesse entend une étape de broyage par voie humide sans aucun dispersant mais aussi avec éventuellement des doses d'agent flocculant faibles pouvant aller jusqu'à 500 ppm.

De même, un autre but de l'invention est de fournir un agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche.

Un but supplémentaire de l'invention est de fournir un procédé de mise en suspension aqueuse desdites particules minérales mettant en œuvre la sélection des homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques d'un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,08 à 0,80, et préférentiellement de 0,20 à 0,60.

Un autre but de l'invention, outre ceux déjà mentionnés, est de fournir des suspensions aqueuses de matières minérales affinées obtenues par le procédé précité et caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,1 % à 2 % en poids sec, et préférentiellement de 0,3 % à 1,0 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale, d'agent de dispersion de suspension aqueuse selon l'invention.

Enfin, un but supplémentaire de l'invention concerne l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales dans les domaines de la charge de masse et du couchage du papier ainsi que de la peinture, de la céramique, des boues de forage, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, des formulations détergentes et nettoyantes, et tout autre domaine mettant en œuvre lesdites suspensions telles que notamment les ciments, les plâtres et autres domaines d'application du génie civil, du bâtiment et des travaux publics.

Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation selon l'invention d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques d'un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,08 à 0,80, et préférentiellement de 0,20 à 0,60.

Ces homopolymères et/ou copolymères résultent des divers procédés connus de la polymérisation radicalaire mettant en œuvre les initiateurs de polymérisation bien connus de l'homme du métier tels que par exemple des composés à base d'hydroxylamine ou encore mettant en œuvre les initiateurs de polymérisation tels que les peroxydes comme notamment l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de tertio-butyle ou les persels comme notamment le persulfate de sodium, le persulfate d'ammonium, le persulfate de potassium ou analogues, ou encore l'hypophosphite de sodium, l'acide hypophosphoreux ou bien encore l'acide phosphoreux et/ou leurs sels en présence

éventuelle de sels métalliques par exemple de fer ou de cuivre dans un milieu de polymérisation qui peut être l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, ou leurs mélanges ou encore le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène, et en présence éventuellement de régulateurs de masse moléculaire encore appelés agents de transfert tels que notamment le mercaptoéthanol, l'acide thioglycolique et ses esters, le n-dodécylmercaptan, les acides acétique, tartrique, lactique, citrique, gluconique, glucoheptonique, l'acide 2-mercaptopropionique, le thiodiéthanol, les solvants halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, les éthers de monopropylène glycol, ou leurs mélanges et analogues.

Ces homopolymères et/ou copolymères utilisés comme agent de dispersion selon l'invention résultent des divers procédés de polymérisation radicalaire précités de l'un au moins des monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'acide isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, canellique et/ou l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que notamment l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, le styrène sulfonate de sodium, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le vinylméthyléther, les allyliques tels que notamment l'allylamine et ses dérivés.

Ces homopolymères et/ou copolymères utilisés comme agent de dispersion selon l'invention sont partiellement ou totalement neutralisés par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente et éventuellement d'une fonction polyvalente.

Les agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente sont choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium, l'ammonium, ou bien les amines

primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine.

Les agents de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente sont choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés contenant des cations de valence plus élevées.

Les homopolymères et/ou copolymères destinés à être utilisés selon l'invention comme agent de dispersion dans l'eau des particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche sont sélectionnés parmi les homopolymères ou copolymères ayant un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,08 à 0,80, et préférentiellement de 0,20 à 0,60.

Le poids moléculaire des homopolymères ou copolymères est mesuré sur la forme du polymère salifié à la soude et selon la méthode décrite ci-dessous et sera appelé indice de viscosité dans toute la suite de la présente demande.

Pour ce faire, la forme acide du composé dont il faut déterminer l'indice de viscosité est neutralisée à 100 % par la soude puis diluée à 50 g/l dans de l'eau bipermutée. Cette solution mère, qui a alors une concentration notée c_0 , subit les dilutions suivantes : $(2/3) c_0$, $(1/2) c_0$, $(1/3) c_0$, $(1/4) c_0$, $(1/6) c_0$, $(1/12) c_0$, $(1/18) c_0$, $(1/24) c_0$, $(1/36) c_0$.

On détermine alors pour chaque solution la viscosité spécifique à l'aide d'un viscosimètre Schott AVS/500 muni d'un tube de Ubbelohde de référence 53010/I et de constante 0,01 et on trace la courbe viscosité spécifique en fonction de la concentration.

La partie linéaire de la courbe permet d'obtenir l'indice de viscosité selon l'équation :

Indice de viscosité = Limite de la viscosité spécifique lorsque la concentration tend vers zéro.

Les substances minérales affinées et à mettre en suspension selon l'invention sont
5 choisies parmi les carbonates de calcium synthétiques ou les carbonates de calcium naturels tels que notamment la craie, la calcite, le marbre ou encore la dolomie ou leurs mélanges.

Ainsi, l'utilisation selon l'invention d'une sélection d'homopolymères de l'acide
10 acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques et la mise au point d'un agent de dispersion selon l'invention autorise la mise en suspension de substances minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une
15 étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche et permet ainsi l'obtention de suspensions aqueuses de matières minérales affinées obtenues par le procédé précité et contenant ledit agent de dispersion selon l'invention.

En pratique, l'opération de dispersion ou de mise en suspension aqueuse desdites
20 substances minérales consiste à ajouter, sous agitation, la quantité nécessaire d'agent de dispersion selon l'invention de manière à obtenir une suspension aqueuse desdites matières minérales, issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique, présentant une concentration en matière sèche d'au moins 60 % avec une viscosité Brookfield strictement inférieure à 2000 mPa.s mesurée à 100 tours par minute
25 immédiatement après la mise en suspension et une viscosité Brookfield strictement inférieure à 20 000 mPa.s, mesurée à 10 tours par minute après huit jours de stockage sans agitation, c'est-à-dire de manière à obtenir une suspension aqueuse desdites matières minérales fortement concentrée en matière sèche qui reste manipulable par l'utilisateur même après un stockage de plusieurs jours et sans agitation.

30

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants, qui ne sauraient être limitatifs :

EXEMPLE 1 :

Cet exemple concerne la sélection du poids moléculaire (exprimé par l'indice de viscosité) de l'agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure
5 Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant. Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour chaque essai, on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans
10 le gâteau issu de la centrifugation de 0,4 % en poids sec d'agent de dispersion à tester par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 61 %.

15 Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

20 Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

25 Les différents homopolymères testés sont :

Essai n° 1 :

Cet essai, qui illustre l'art antérieur, met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,04 mesuré selon la méthode précitée.

30

Essai n° 2 :

Cet essai, qui illustre l'art antérieur, met en œuvre un polyacrylate mixte de magnésium et de sodium (50 % magnésium - 50 % sodium en mole) dont la forme

salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,04 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 3 :

5 Cet essai, qui illustre l'art antérieur, met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,07 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 4 :

10 Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,10 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 5 :

15 Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,31 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 6 :

20 Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 7 :

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,44 mesuré selon la méthode précitée.

25 Essai n° 8 :

Cet essai, qui illustre l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,75 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 9 :

30 Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention met en œuvre un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,83 mesuré selon la méthode précitée.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1 suivant.

TABLEAU 1

Essais	Indice de viscosité	Composition (%)	Dose (%)	Viscosité Brookfield T = 0 100 tr/min (en mPa.s)	Viscosité Brookfield T = 8J AVAG 10 tr/min (en mPa.s)
1	Art antérieur	AA 100	0,4	6000	34000
2	Art antérieur	AA 100	0,4	3500	32000
3	Art antérieur	AA 100	0,4	2600	27000
4	Invention	AA 100	0,4	1800	19000
5	Invention	AA 100	0,4	880	9000
6	Invention	AA 100	0,4	280	6000
7	Invention	AA 100	0,4	320	7000
8	Invention	AA 100	0,4	350	12000
9	Hors invention	AA 100	0,4	440	21000

AA : Acide acrylique

T = 0 signifie viscosité Brookfield initiale de la suspension

T = 8 J AVAG signifie viscosité Brookfield après 8 jours de stockage sans agitation

La lecture du tableau 1 permet de constater que, contrairement à toute attente de l'homme du métier, les homopolymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80 permettent de mettre en suspension un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

EXEMPLE

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymère selon l'invention comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Les agents de dispersion des différents essais de l'exemple sont testés avec le même matériel et le même mode opératoire que dans l'exemple précédent.

Essai n° 10 :

Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,05 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide méthacrylique.

Essai n° 11 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,12 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide méthacrylique.

Essai n° 12 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,73 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide méthacrylique.

Essai n° 13 :

Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,06 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n° 14 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,08 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n° 15 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,11 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n° 16 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,17 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n° 17 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,26 mesuré selon la méthode précitée et

composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

Essai n° 18 :

5 Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,81 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol.

10 Essai n° 19 :

Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,06 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

15

Essai n° 20 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,10 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

20

Essai n° 21 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,14 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

25

Essai n° 22 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,35 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

30

Essai n° 23 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,48 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

Essai n° 24 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,54 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique.

Essai n° 25 :

Cet essai, qui illustre un domaine hors de l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,07 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 30 % d'acide acrylique et 70 % d'acrylamide.

Essai n° 26 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,15 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 30 % d'acide acrylique et 70 % d'acrylamide.

Essai n° 27 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,43 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 30 % d'acide acrylique et 70 % d'acrylamide.

Essai n° 28 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,56 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 30 % d'acide acrylique et 70 % d'acrylamide.

Essai n° 29

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,67 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 30 % d'acide acrylique et 70 % d'acrylamide.

5

Essai n° 30 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,33 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % de méthacrylamide.

10

Essai n° 31 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,28 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % de styrène sulfonate de sodium.

15

Essai n° 32 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,48 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % de vinylpyrrolidone.

20

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2 suivant.

25

TABLEAU 2

Essais		Indice de viscosité	Composition (%)		Dose (%)	Viscosité Brookfield T = 0 100 tr/min (en mPa.s)	Viscosité Brookfield T = 8J AVAG 10 tr/min (en mPa.s)
10	Hors invention	0,05	AA	70	AMA	30	19000
11	Invention	0,12	AA	70	AMA	30	15000
12	Invention	0,73	AA	70	AMA	30	9000
13	Hors invention	0,06	AA	80	PO ₄ MAEG	20	22000
14	Invention	0,08	AA	80	PO ₄ MAEG	20	8000
15	Invention	0,11	AA	80	PO ₄ MAEG	20	7000
16	Invention	0,17	AA	80	PO ₄ MAEG	20	9000
17	Invention	0,26	AA	80	PO ₄ MAEG	20	8000
18	Hors invention	0,81	AA	80	PO ₄ MAEG	20	33000
19	Hors invention	0,06	AA	70	AMPS	30	22000
20	Invention	0,10	AA	70	AMPS	30	9000
21	Invention	0,14	AA	70	AMPS	30	9000
22	Invention	0,35	AA	70	AMPS	30	5000
23	Invention	0,48	AA	70	AMPS	30	10000
24	Invention	0,54	AA	70	AMPS	30	16000
25	Hors invention	0,07	AAM	70	AA	30	Dispersion impossible
26	Invention	0,15	AAM	70	AA	30	11000
27	Invention	0,43	AAM	70	AA	30	10450
28	Invention	0,56	AAM	70	AA	30	10000
29	Invention	0,67	AAM	70	AA	30	12000
30	Invention	0,33	AA	70	MAAM	30	11000
31	Invention	0,28	AA	70	SSNa	30	10500
32	Invention	0,48	AA	80	VP	20	11000

AA : Acide acrylique

AAM : Acrylamide

AMA : Acide méthacrylique

AMPS : Acide 2 acrylamido 2 méthyle propane sulfonique

PO₄MAEG : Phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol

MAAM : Méthacrylamide

SSNa : Styrene sulfonate de sodium

VP : Vinylpyrrolidone

T = 0 signifie viscosité Brookfield initiale de la suspension

T = 8 J AVAG signifie viscosité Brookfield après 8 jours de stockage sans agitation

La lecture du tableau 2 permet de constater que les copolymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80 permettent de mettre en suspension un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

EXEMPLE 3 :

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymère selon l'invention comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 61 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

Ce carbonate de calcium naturel est une craie.

Les agents de dispersion des différents essais de l'exemple sont testés avec le même matériel et le même mode opératoire que dans l'exemple précédent, à l'exception de la teneur en matière sèche de la suspension aqueuse de carbonate de calcium obtenue qui est de 62 % au lieu de 61 % et à l'exception de l'essai n° 39, où 1,0 % en poids sec d'agent dispersant est testé.

Essai n° 33 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,15 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % d'acide itaconique.

Essai n° 34 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,73 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acrylate d'éthyle.

Essai n° 35 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,21 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide méthacrylique.

Essai n° 36 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,42 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide méthacrylique.

Essai n° 37 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,70 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'acide méthacrylique.

Essai n° 38 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par de la soude, d'indice de viscosité égal à 0,11 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 80 % d'acide acrylique et 20 % d'allylamine.

Essai n° 39 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,10 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 15 % d'acide acrylique, 60 % d'acide méthacrylique, 12,5 % de styrène et 12,5 % d'acrylate de butyle.

Essai n° 40 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,54 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 90 % d'acide acrylique et 10 % d'acétate de vinyle.

Essai n° 41 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un copolymère, neutralisé à 100 % par la soude, d'indice de viscosité égal à 0,22 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 85 % d'acide acrylique et 15 % de méthacrylate de méthyle.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 3 suivant.

TABLEAU 3

Essais	Indice de viscosité	Composition (%)		Dose (%)	Viscosité Brookfield T = 0 100 tr/min (en mPa.s)	Viscosité Brookfield T = 8J AVAG 10 tr/min (en mPa.s)
		AA	AUTRE			
33	Invention	0,15	AA 80 AITC 20	0,4	225	7000
34	Invention	0,73	AA 70 AE 30	0,4	960	16000
35	Invention	0,21	AA 70 AMA 30	0,4	1100	12000
36	Invention	0,42	AA 70 AMA 30	0,4	850	13500
37	Invention	0,70	AA 70 AMA 30	0,4	655	10000
38	Invention	0,11	AA 80 ALLYL 20	0,4	655	10000
39	Invention	0,10	AA 15 AMA 60	1,0	800	10000
40	Invention	0,54	STY 12,5 ABu 12,5	0,4	600	13000*
41	Invention	0,22	AA 85 MAM 15	0,4	1250	15000

AA : Acide acrylique

AMA : Acide méthacrylique

AE : Acrylate d'éthyle

AITC : Acide itaconique

ALLYL : Allylamine

STY : Styrène

ABu : Acrylate de butyle

AcV : Acétate de vinyle

MAM : Méthacrylate de méthyle

T = 0 signifie viscosité Brookfield initiale de la suspension

T = 8 J AVAG signifie viscosité Brookfield après 8 jours de stockage sans agitation

La lecture du tableau 3 permet de constater que les copolymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80 permettent de mettre en suspension un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant, et de granulométrie différente de celle de l'exemple 2.

EXEMPLE 4 :

Cet exemple concerne le taux de polymère utilisé comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 61 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

15

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour cet essai (l'essai n° 42), on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans le gâteau issu de la centrifugation de 2,0 % en poids sec, par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension, d'un copolymère neutralisé à 100 % par de la soude d'indice de viscosité égal à 0,13 mesuré selon la méthode précitée et composé, en pourcentage massique, de 41 % de styrène, 15 % d'acrylate de butyle, 36 % d'acide méthacrylique et de 8 % d'acide acrylique, de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 62 %.

25

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

30

On obtient le résultat suivant : Viscosité Brookfield égale à 1550 mPa.s.

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute avec le mobile adéquat (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

On obtient le résultat suivant : Viscosité Brookfield égale à 3000 mPa.s.

EXEMPLE 5 :

Cet exemple concerne le taux de neutralisation ainsi que la nature de la neutralisation du polymère utilisé comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour chaque essai, on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans le gâteau issu de la centrifugation de 0,8 % en poids sec d'agent de dispersion à tester par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 63 %.

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

Les différents homopolymères de l'acide acrylique testés sont :

Essai n° 43 :

5 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate mixte de calcium et de sodium (15 % calcium - 85 % sodium en mole) dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 44 :

10 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate mixte de magnésium et de sodium (15 % magnésium - 85 % sodium en mole) dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 45 :

15 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude (80 % molaire) d'indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 46 :

20 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate mixte de calcium et de sodium partiellement neutralisé (15 % calcium - 65 % sodium en mole) dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 47 :

25 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate mixte de magnésium et de sodium partiellement neutralisé (15 % magnésium - 65 % sodium en mole) dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

30 Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 4 suivant.

TABLEAU 4

Essais		Neutralisation		Dose (%)	Viscosité Brookfield T = 0 100 tr/min (en mPa.s)	Viscosité Brookfield T = 8J AVAG 10 tr/min (en mPa.s)
43	Invention	85%	Na	0,8	840	8000
44	Invention	85%	Na	0,8	870	10000
45	Invention	80%	Na	0,8	1020	7000
46	Invention	65%	Na	0,8	920	5000
47	Invention	65%	Na	0,8	1550	6000

T = 0 signifie viscosité Brookfield initiale de la suspension

T = 8 J AVAG signifie viscosité Brookfield après 8 jours de stockage sans agitation

La lecture du tableau 4 permet de constater que les homopolymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80, qu'ils soient partiellement ou totalement neutralisés par au moins un agent de neutralisation disposant d'une fonction monovalente et éventuellement par un agent disposant d'une fonction polyvalente, permettent de mettre en suspension un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

EXEMPLE 6 :

Cet exemple concerne la nature de l'agent de neutralisation, disposant d'une fonction monovalente, du polymère utilisé comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type filtre-presse consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour chaque essai, on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans le gâteau issu de la filtration de 0,4 % en poids sec d'agent de dispersion à tester par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 63 %.

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

Les différents homopolymères de l'acide acrylique testés sont :

Essai n° 48 :

5 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate de potassium totalement neutralisé dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 49 :

10 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate de lithium totalement neutralisé dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Essai n° 50 :

15 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre un polyacrylate d'ammonium totalement neutralisé dont la forme salifiée à la soude possède un indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 5 suivant.

TABLEAU 5

Essais	Neutralisation	Dose (%)	Viscosité Brookfield T = 0 100 tr/min (en mPa.s)	Viscosité Brookfield T = 8j AVAG 10 tr/min (en mPa.s)
48	100% KOH	0,4	130	8000
49	100% LiOH	0,4	180	3500
50	100% NH ₄ OH	0,4	120	6000

T = 0 signifie viscosité Brookfield initiale de la suspension

T = 8 J AVAG signifie viscosité Brookfield après 8 jours de stockage sans agitation

La lecture du tableau 5 permet de constater que les homopolymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80, permettent de mettre en suspension un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique du type filtre-presse consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant quelle que soit la nature de l'agent de neutralisation disposant d'une fonction monovalente.

EXEMPLE 7 :

Cet exemple concerne l'utilisation de polymère selon l'invention comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration thermique consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour cet essai (essai n° 51), on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans la suspension reconcentrée thermiquement, de 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension, d'un polyacrylate de sodium totalement neutralisé d'indice de viscosité égal à 0,39 mesuré selon la méthode précitée, de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 72 %.

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

On obtient le résultat suivant : Viscosité Brookfield égale à 700 mPa.s

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours

par minute avec le mobile adéquat (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

On obtient le résultat suivant : Viscosité Brookfield égale à 11000 mPa.s.

5

Ce résultat permet de constater que les polymères de l'acide acrylique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80, permettent de mettre en suspension, fortement concentrée en matière sèche, un carbonate de calcium issu d'une reconcentration thermique consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

10

EXEMPLE 8 :

Cet exemple concerne l'utilisation de polymère selon l'invention comme agent de dispersion permettant la mise en suspension aqueuse de carbonate de calcium naturel broyé sans dispersant à une granulométrie dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics et issu d'une reconcentration mécanique du type centrifugation suivie d'une reconcentration thermique consécutive à ce broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

15

20

Ce carbonate de calcium naturel est un marbre.

Pour cet essai (essai n° 52), on a préparé la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans le gâteau issu de la reconcentration mécanique puis thermique de 0,8 % en poids sec, par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension, d'un copolymère totalement neutralisé à la soude, d'indice de viscosité égal à 0,15 et composé de 80 % en poids d'acide acrylique et 20 % en poids d'acide itaconique, de manière à obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 72 %.

25

30

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

On obtient le résultat suivant : viscosité Brookfield (100 tours par minute) = 390 mPa.s

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

On obtient le résultat suivant : viscosité Brookfield (10 tours par minute) = 4 000 mPa.s.

Ce résultat permet de constater que le copolymère acide acrylique/acide itaconique ayant un indice de viscosité sélectionné dans l'intervalle compris entre 0,08 et 0,80, permet de mettre en suspension, fortement concentrée en matière sèche, un carbonate de calcium issu d'une reconcentration mécanique puis thermique consécutive à un broyage en voie humide à faible concentration en matière sèche et sans dispersant.

EXEMPLE 9 :

Cet exemple concerne l'utilisation des suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention dans la fabrication de sauce de couchage du papier.

Dans ce but, on prépare les sauces de couchage en mélangeant dans l'eau, les suspensions aqueuses de carbonate de calcium à tester avec les autres constituants de la sauce de couchage dont la composition en poids est :

- 100 parts de suspension aqueuse à tester à 65 % en matière sèche
 - 12 parts d'un latex styrène-butadiène carboxylé commercialisé sous le nom DL 905 par la société Dow Chemical
 - 0,5 parts de carboxyméthylcellulose commercialisé sous le nom de Finnfix 5 par la société Metsa Serla
- la teneur en matière sèche est de l'ordre de 64,5 % et le pH égal à 8,4.

Les sauces de couchage ainsi préparées sont alors soumises aux mesures de viscosité Brookfield à température ambiante et à 20 tours/minute, 50 tours par minute et 100

tours par minute au moyen d'un viscosimètre Brookfield type DVII équipé du mobile adéquat.

Essai n° 53 :

- 5 Cet essai, illustre l'invention et met en oeuvre la suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'essai n° 6.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 6 suivant.

10

TABLEAU 6

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s		
		20 t/min	50 t/min	100 t/min
Invention	53	3650	2000	1590

15

La lecture du tableau 6 permet de voir qu'une quelconque suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'invention peut être utilisée dans la fabrication de sauce de couchage du papier.

EXEMPLE 10 :

20

Cet exemple concerne l'utilisation des suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention comme charge de masse du papier.

25

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

30

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

5 On détermine alors, selon la norme DIN 53146, la valeur d'opacité de la feuille de papier obtenue.

Essai n° 54 :

10 Cet essai, illustre l'invention et met en œuvre la suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'essai n° 6. L'opacité, déterminée selon la norme DIN 53146, est égale à 88.

La lecture de cette valeur d'opacité permet de constater qu'une quelconque suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'invention peut être utilisée comme charge de masse dans la fabrication du papier.

15

EXEMPLE 11 :

Cet exemple concerne l'utilisation des suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention dans le domaine de la peinture et plus particulièrement dans une formulation peinture aqueuse satinée. Pour ce faire, on réalise l'essai n°55, qui illustre l'invention.

20

Pour cet essai, on introduit successivement les constituants de ladite peinture aqueuse satinée qui sont :

25

40 g de monopropylène glycol

2 g d'un biocide commercialisé par la société TROY sous le nom de MERGAL™ K6N

1 g d'un antimousse commercialisé par la société HENKEL sous le nom de Nopco™ NDW

30

217,4 g de la suspension aqueuse de carbonate de calcium de l'essai n° 6 concentrée à 65 % en matière sèche

200 g d'oxyde de titane rutile commercialisé par la société MILLENNIUM sous le nom TIONA™ RL 68

450 g d'un liant styrène-acrylique en dispersion commercialisé par la société RHODIA sous le nom de RHODOPAS™ DS 910

30 g de butyldiglycol

1 g de Nopco™ NDW

5 3 g d'ammoniaque à 28 %

4 g d'un épaississant commercialisé par COATEX sous le nom de COATEX BR100 P

49,6 g d'eau

10 Après quelques minutes d'agitation de la composition aqueuse ainsi réalisée, à pH égal à 8,5, on mesure les viscosités Brookfield de la composition à 25°C, à 10 tours par minute et 100 tours par minute à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT équipé du mobile adéquat.

15 La stabilité rhéologique dans le temps et en température de la formulation est déterminée par la mesure des viscosités Brookfield à 10 tours par minute et 100 tours par minute et à 25°C de cette formulation après un stockage sans agitation de 24 heures à température ambiante, puis après un stockage d'une semaine à température ambiante.

20 Elle est également déterminée par la viscosité ICI, qui est la viscosité à haut gradient de vitesse de cisaillement (10000 s^{-1}) mesurée à l'aide d'un viscosimètre cone plan.

25 On mesure également la viscosité Stormer (KU) exprimée en Krebs Unit déterminée à l'aide d'un viscosimètre Stormer.

Les résultats obtenus pour ces différentes mesures sont :

A t = 0, viscosité Brookfield 10 T/min = 4000 mPa.s

A t = 0, viscosité Brookfield 100 T/min = 2200 mPa.s

30 viscosité ICI = 160 mPa.s

viscosité KU Stormer = 97 KU

A t = 24 heures, viscosité Brookfield à 10 T/min = 8400 mPa.s

A t = 24 heures, viscosité Brookfield à 100 T/min = 4700 mPa.s

viscosité ICI = 130 mPa.s

viscosité KU Stormer = 121 KU

A t = 8 jours, viscosité Brookfield 100 T/min = 8200 mPa.s

5 A t = 8 jours viscosité Brookfield 100 T/min = 4600 mPa.s

viscosité ICI = 130 mPa.s

viscosité KU Stormer = 121 KU

10 La lecture de ces valeurs permet de constater qu'une quelconque suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'invention peut être utilisée dans le domaine de la peinture.

REVENDEICATIONS

- 1- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères
5 hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques,
vinyliques ou allyliques comme agent de dispersion de suspension aqueuse de
particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou
thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de
dispersant et faiblement concentrée en matière sèche caractérisée en ce que ledit
10 agent est un homopolymère de l'acide acrylique et/ou copolymère hydrosoluble de
l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou
allyliques ayant un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une
valeur allant de 0,08 à 0,80.
- 15 2- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères
hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques,
vinyliques ou allyliques selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit agent
est un homopolymère de l'acide acrylique sous forme partiellement neutralisée ou
totalement neutralisée par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une
20 fonction monovalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant
des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium,
l'ammonium, ou bien les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou
cycliques telles que les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la
cyclohexylamine, et éventuellement par un ou plusieurs agents de neutralisation
25 disposant d'une fonction polyvalente choisis dans le groupe constitué par les
composés contenant des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le
magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations
trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés
contenant des cations de valence plus élevées.
- 30 3- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères
hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques,
vinyliques ou allyliques selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit agent
est un copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs

monomères acryliques, vinyliques ou allyliques choisis parmi l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'acide isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, canellique et/ou l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique sous forme acide
5 ou partiellement neutralisée, ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate
10 de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le styrène sulfonate de sodium, le vinylméthyléther, l'allylamine et ses dérivés.

4- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques,
15 vinyliques ou allyliques selon la revendication 3 caractérisée en ce que ledit agent est un copolymère de l'acide acrylique sous forme partiellement neutralisée ou totalement neutralisée par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium,
20 l'ammonium, ou bien les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine, et éventuellement par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le
25 magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés contenant des cations de valence plus élevées.

5- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères
30 hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que ledit agent est un homopolymère de l'acide acrylique et/ou copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères

acryliques, vinyliques ou allyliques ayant un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,20 à 0,60.

- 5 6- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ledit agent est introduit à raison de 0,1 % à 2 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale, et préférentiellement de 0,3 % à 1,0 % en poids sec.
- 10 7- Utilisation d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères hydrosolubles de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que les particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche sont choisies parmi les carbonates de calcium synthétiques ou les carbonates de calcium naturels tels que la craie, la calcite, le marbre ou encore la dolomie ou leurs mélanges.
- 15 8- Agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche caractérisé en ce que ledit agent est un homopolymère de l'acide acrylique et/ou copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques ayant un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,08 à 0,80.
- 20 9- Agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales selon la revendication 8 caractérisé en ce que ledit agent est un homopolymère de l'acide acrylique sous forme partiellement neutralisée ou totalement neutralisée par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium, l'ammonium, ou bien
- 25 30

les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine, et éventuellement par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés contenant des cations de valence plus élevées.

10- Agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales selon la revendication 8 caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques choisi parmi l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'acide isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, canellique et/ou l'acide acrylamido méthylpropane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, les esters des acides acryliques ou méthacryliques tels que l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le vinylcaprolactame, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le styrène sulfonate de sodium, le vinylméthyléther, l'allylamine et ses dérivés.

11- Agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales selon la revendication 10 caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques sous forme partiellement neutralisée ou totalement neutralisée par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium, l'ammonium, ou bien les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine, et éventuellement par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente choisis dans le groupe constitué par les composés contenant

des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés contenant des cations de valence plus élevées.

5

12- Agent de dispersion de suspension aqueuse de particules minérales selon l'une quelconque des revendications 8 à 11 caractérisé en ce que ledit agent est un homopolymère de l'acide acrylique et/ou copolymère hydrosoluble de l'acide acrylique avec un ou plusieurs monomères acryliques, vinyliques ou allyliques ayant un poids moléculaire correspondant à un indice de viscosité d'une valeur allant de 0,20 à 0,60.

10

13- Procédé de mise en suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre l'agent de dispersion de suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 8 à 12.

15

14- Procédé de mise en suspension aqueuse de particules selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'agent de dispersion de suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 est introduit à raison de 0,1 % à 2 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale, et préférentiellement de 0,3 % à 1,0 % en poids sec.

20

15- Suspension aqueuse de particules minérales issues d'une étape de reconcentration mécanique et/ou thermique consécutive à une étape de broyage par voie humide sans usage de dispersant et faiblement concentrée en matière sèche caractérisée en ce qu'elle contient 0,1 % à 2 % en poids sec, par rapport au poids sec de matière minérale, de l'agent de dispersion de suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, et préférentiellement 0,3 % à 1,0 % en poids sec.

25

30

16- Suspension aqueuse de particules minérales selon la revendication 15 caractérisée en ce que les particules minérales sont choisies parmi les carbonates de calcium

synthétiques ou les carbonates de calcium naturels tels que la craie, la calcite, le marbre ou encore la dolomie ou leurs mélanges.

- 5 17- Suspension aqueuse de particules minérales selon l'une quelconque des revendications 15 à 16 caractérisée en ce qu'elle présente une concentration en matière sèche d'au moins 60 % avec une viscosité Brookfield strictement inférieure à 2000 mPa.s. mesurée à 100 tours par minute immédiatement après la mise en suspension et une viscosité Brookfield strictement inférieure à 20 000 mPa.s. mesurée à 10 tours par minute après huit jours de stockage sans agitation.
- 10
- 18- Utilisation de la suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 15 à 17 dans les domaines de la charge de masse et du couchage du papier ainsi que de la peinture, de la céramique, des boues de forage, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, des formulations détergentes et nettoyantes, les ciments, 15 les plâtres et autres domaines d'application du génie civil, du bâtiment et des travaux publics.