PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 :		(11) Numéro de publication internationale: WO 93/03223
D21H 21/10, C02F 1/52, 1/28	A1	(43) Date de publication internationale: 18 février 1993 (18.02.93)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00733

(22) Date de dépôt international: 24 juillet 1992 (24.07.92)

(30) Données relatives à la priorité:
91/09781 26 juillet 1991 (26.07.91) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US):* SNF [FR/FR]; 41, rue Jean-Huss, F-42000 Saint-Etienne (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement) :* TURACHUS, Maurice [FR/FR]; 1, rue Guy-Mocquet, F-38130 Echirolles (FR). VRISAKIS, Georges [FR/FR]; 5, impasse des Cerisiers, F-69250 Fleurieu-sur-Saône (FR). HUND, René [FR/FR]; 5, allée du Grand-Pré, F-42390 Villars (FR).

(74) Mandataires: LAURENT, Michel etc. ; Cabinet Laurent et Charras, 20, rue Louis-Chirpaz, B.P. 32, F-69131 Ecully Cédex (FR).

(81) Etats désignés: US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: PROCESS FOR THE TREATMENT OF WATER, ESPECIALLY FOR IMPROVING RETENTION DURING THE MANUFACTURE OF PAPER OR BOARD

(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT DES EAUX, NOTAMMENT POUR AMELIORER LA RETENTION DANS LA FABRICATION DES PAPIERS OU CARTONS

(57) Abstract

Improved process for the treatment of water, consisting in introducing bentonite and a polyelectrolyte in an aqueous medium to be treated. The process is characterized in that the bentonite also contains from 0.01 to 20 % of a deflocculating agent by dry weight of the weight of said bentonite and in that said suspension of bentonite and deflocculating agent is introduced into the medium to be treated in an amount of 0.01 to 3 % by weight of bentonite, expressed in dry weight in relation to the weight of substances in suspension in the medium to be treated. Application in improving paper retention properties.

(57) Abrégé

Procédé perfectionné pour le traitement des eaux, consistant à introduire dans un milieu aqueux à traiter de la bentonite et un polyélectrolyte, caractérisé: en ce que la bentonite contient également de 0,01 à 20 % d'un agent défloculant en poids sec du poids de la bentonite; en ce que cette suspension de bentonite et d'agent défloculant est introduite dans le milieu à traiter à raison de 0,01 à 3 % en poids de bentonite, exprimé en sec par rapport au poids des matières en suspension dans le milieu à traiter. Application: rétention de papier.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche
AU	Australie
BB	Barbade
BE	Belgique
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarie
BJ	Bénin
BR	Brésil
CA	Canada
CF	République Centrafricaine
CG	Congo
CH	Suisse
CI	Côte d'Ivoire
CM	Cameroun
CS	Tchécoslovaquie
CZ	République tchèque
DE	Allemagne
DK	Danemark
ES	Espagne
FI	Finlande
FR	France
GA	Gabon
GB	Royaume-Uni
GN	Guinée
GR	Grèce
HU	Hongrie
IE	Irlande
IT	Italie
JP	Japon
KP	République populaire démocratique de Corée
KR	République de Corée
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LU	Luxembourg
MC	Monaco
MG	Madagascar
ML	Mali
MN	Mongolie
MR	Mauritanie
MW	Malawi
NL	Pays-Bas
NO	Norvège
NZ	Nouvelle-Zélande
PL	Pologne
PT	Portugal
RO	Roumanie
RU	Fédération de Russie
SD	Soudan
SE	Suède
SK	République slovaque
SN	Sénégal
SU	Union soviétique
TD	Tchad
TG	Togo
UA	Ukraine
US	Etats-Unis d'Amérique

PROCEDE DE TRAITEMENT DES EAUX, NOTAMMENT POUR AMELIORER LA RETENTION DANS LA FABRICATION DES PAPIERS OU CARTONS.

La présente invention concerne un procédé de traitement des eaux en vue de réduire la teneur des matières minérales et organiques en suspension ; elle se rapporte plus particulièrement à un procédé pour améliorer la rétention dans la fabrication des papiers et cartons.

Dans la suite de la description, l'invention sera plus particulièrement décrite dans son application préférée à la rétention dans la fabrication de papier.

Lors de la fabrication du papier, du carton ou analogue, il est bien connu d'introduire dans la pâte des agents de rétention dont la fonction est de retenir un maximum de fines et de charges dans la feuille en formation. Les effets bénéfiques qui découlent de l'utilisation d'un agent de rétention sont essentiellement :

- l'augmentation de la production et la diminution des coûts de fabrication : économie énergétique, marche plus régulière de la machine, rendement plus élevé en fibres, fines, charges et de produits d'ennoblissement anioniques, plus faible acidité dans le circuit liée à une diminution de l'utilisation de sulfate d'alumine et donc amoindrissement des problèmes de corrosion ;
- l'amélioration de la qualité : meilleure formation et meilleur épair; amélioration du taux d'humidité de la feuille, de l'opacité et diminution de la porosité du papier.

Depuis longtemps, on a proposé de faire coaguler les matières colloïdales en suspension dans l'eau en ajoutant de la bentonite. Comme on le sait, la bentonite est une poudre qui gonfle dans l'eau en adsorbant les colloïdes. La grande capacité d'adsorption de la bentonite est bien connue et a été largement mise à profit pour réduire la teneur des matières dissoutes ou en suspension dans la clarification des eaux industrielles ou dans les eaux de papeterie. De même, il est bien connu d'utiliser ce produit pour améliorer la rétention dans la fabrication du papier (voir par exemple document US-A-2 368 630).

Dans la suite du texte et dans les revendications, par "bentonite", on désigne aussi bien les bentonites communes, chimiquement modifiées ou non à l'alcali, ainsi que toutes les argiles gonflantes anioniques de la famille des smectites, des sepiolites, des attapulgites, et de préférence des montmorillonites.

On a également proposé d'ajouter à la bentonite d'autres produits polyélectrolytes minéraux, tels que des sulfates d'aluminium ou des polychlorures d'aluminium (US-A-2 368 630) ou des polymères synthétiques.

Dans le document US-A-3 052 595, on a proposé d'améliorer la rétention du papier en utilisant comme polyelectrolyte des polyacrylamides linéaires. Ce procédé ne s'est guère développé, car il s'est trouvé en concurrence avec des systèmes plus faciles à mettre en oeuvre, tout en étant aussi performants. En outre, même avec les polyacrylamides linéaires actuels, le pouvoir de rétention reste encore insuffisant.

Dans le document EP-A-0 235 893, pour la clarification des eaux de papeterie, on a proposé de faire appel à des polyacrylamides cationiques de poids moléculaire supérieur à un million, de préférence trente millions et plus, essentiellement linéaires, voire partiellement réticulés. On obtient de la sorte un effet de rétention certes satisfaisant, mais encore jugé insuffisant dans l'application papetière, car l'utilisation de bentonite entraînant des difficultés dans le traitement ultérieur de l'eau, les utilisateurs ne font appel à ce système qu'en cas d'avantages significatifs (voir aussi le document US-A-4 305 781). En pratique, le mélange introduit dans la suspension comprend, par rapport aux poids des matières en suspension (fibres fines et charges), de 0,005 à 1 % de polyélectrolyte et de 0,02 à 2 % de bentonite. Malheureusement, la proportion élévée de bentonite nécessite des temps de préparation et de gonflement appréciables, qui entraînent des volumes de suspension importants. En outre, ces fortes concentrations peuvent affecter la qualité des papiers, plus particulièrement en ce qui concerne le collage, la blancheur, voire les caractéristiques mécaniques.

Si comme on le sait, la bentonite donne de bons résultats, avant de l'ajouter à la suspension à traiter, il est indispensable de la laisser gonfler pour augmenter la viscosité du milieu, ce qui rend les suspensions parfois difficilement pompables et/ou dosables.

L'invention pallie ces inconvénients.

Elle vise un procédé perfectionné du type en question, dans lequel on introduit dans un milieu aqueux à traiter de la bentonite et un polyélectrolyte, et qui se caractérise :

- en ce que la bentonite contient également de 0,01 à 20 % d'un agent défloculant en poids sec du poids de la bentonite ;

- et en ce que cette suspension de bentonite et d'agent défloculant est introduite dans le milieu à traiter à raison de 0,01 à 3 % du poids de bentonite, exprimé en sec par rapport au poids des matières en suspension dans le milieu à traiter.

Il était connu de défloculer les bentonites avec des agents défloculants ou dispersants en vue de retarder la prise en masse des suspensions d'argiles utilisées dans la fabrication des ciments ou des enduits de plâtre (voir par exemple FR-A-2 488 596). On ne pouvait pas imaginer que l'utilisation du même moyen, à savoir un agent défloculant, permette dans une application des bentonites totalement différente, à savoir le traitement des eaux, d'améliorer les performances d'un système dual : bentonite plus polyélectrolyte.

En d'autres termes, l'invention consiste à utiliser un même moyen général à savoir bentonite + agent défloculant, mais dans d'autres combinaisons (bentonite + polyélectrolyte) pour d'autres applications (rétention, traitement des eaux et non fabrication des ciments).

Par "agent défloculant" ou "défloculant", on désigne des composés anioniques qui ont pour effet d'améliorer les propriétés de fluidité, d'homogénéité et de maniabilité des suspensions de bentonite par effets dispersifs. En pratique, on fait appel à des polyphosphates, des polyacrylates de sodium, des silicates de soude, des siliconates de soude seules ou en mélange. On utilise de préférence des polyacrylates de soude, notamment pour éviter des effets néfastes, grâce aux faibles

concentrations d'utilisation. Comme déjà dit, cet agent défloculant est avantageusement associé à la bentonite lors de sa mise en suspension.

Grâce à l'invention, on a constaté qu'on obtient un résultat totalement inattendu, à savoir que les suspensions de bentonite préalablement défloculées conformément à l'invention, présentent un rendement accru de l'ordre de 50 % et cela quelle que soit la concentration en bentonite. Par "rendement", on entend soit une quantité inférieure de bentonite pour une même teneur en matière en suspension dans l'eau à traiter, soit une teneur moindre des matières en suspension pour une même quantité de bentonite.

L'augmentation du rendement permet donc également de diminuer la consommation de bentonite et par là, réduit les inconvénients dus à son utilisation, en particulier dans le volume des boues extraites. En outre, on réduit les effets néfastes, notamment sur les caractéristiques physiques et les propriétés de collage du papier.

La quantité de défloculant peut varier en fonction de sa nature et de l'application envisagée.

Lorsque comme défloculant, on fait appel à du polyacrylate de sodium, dénommée aussi polyacrylate de soude, qui est le composé préféré, les quantités comprises entre 0,03 % et 2 % par rapport à la quantité de bentonite sont suffisantes. En effet, en deça de 0,03 %, on déflocule seulement en partie la bentonite, ce qui limite considérablement les effets de synergie ultérieurs avec le polyélectrolyte. De même, au delà de 2 %, on risque d'induire des effets néfastes avec les autres composants du papier (agents de collage, agents fixateurs cationiques, amidon cationique...). De préférence, la quantité de polyacrylate de soude introduite est comprise entre 0,1 et 1 % par rapport à la quantité de bentonite. On ne pouvait pas penser qu'une aussi faible

proportion de cet agent défloculant permette d'améliorer considérablement les propriétés de rétention, tout en abaissant substantiellement la quantité utile de bentonite et de polyélectrolyte. En outre, cela permet de réduire le temps d'incorporation et de réaction de la bentonite avec le milieu à traiter.

Dans l'application préférée à la rétention dans la fabrication du papier, la quantité de bentonite est comprise entre 0,05 et 0,5 % du poids sec de la suspension fibreuse à traiter. Cela se traduit en pratique, à performances égales, par une économie de moitié de bentonite. En outre, à quantité de bentonites égales, on améliore les performances.

Dans l'application au traitement des eaux, par exemple des eaux urbaines ou des eaux claires de papèterie, la quantité de bentonite doit être comprise entre 0,5 et 10 % du poids des matières sèches de la suspension à traiter.

Comme déjà dit, il importe que la suspension à traiter contienne également de manière connue un composé floculant polyélectrolyte. On utilise des composés minéraux, tels que polychlorosulfate d'aluminium (WAC), le polychlorure d'aluminium (PAC), des sulfates d'alumine. De préférence, on fait appel à des polymères synthétiques, tels que par exemple les polyacylamides linéaires, ramifiés, amphotères, cationiques, anioniques, les polyamines, le polydiallyldiméthylamonium chlorure (polydadmac).

La quantité de polyélectrolytes varie en fonction de la nature et de l'application envisagées. L'introduction d'agents défloculants caractéristiques de l'invention améliore de manière inattendue la synergie entre la bentonite et la polyélectrolyte, ce qui à quantités égales de polyélectrolytes, permet d'améliorer considérablement l'effet de rétention. En outre, on peut également de la sorte réduire les quantités de polyélectrolyte.

En pratique, les quantités de polyelectrolyte sont réduites du tiers à la moitié des quantités habituelles.

Bref, la caractéristique selon laquelle on fait appel à une bentonite défloculée permet non seulement de baisser la quantité de bentonite mais également celle de polyélectrolyte tout en améliorant la synergie entre ces deux composés.

De manière inattendue, l'utilisation dans le traitement des eaux, de bentonite défloculée permet, à performances égales, non seulement de diminuer les quantités de bentonite à mettre en oeuvre, d'où diminution des inconvénients liés à ce produit, mais également et surtout d'augmenter l'efficacité du traitement par effet de synergie avec les polyelectrolytes, d'où économie de matières.

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent.

I - Préparation des suspensions de bentonite :

Dans un bécher de 1000 ml, on ajoute sous agitation dans 500 ml d'eau potable un agent défloculant, puis de la bentonite. On maintient l'agitation dix minutes environ.

Dans les essais comparatifs témoins réalisés conformément à l'art antérieur, c'est-à-dire sans ajouter de produit défloculant, on obtient une suspension de bentonite en laissant gonfler celle-ci dans l'eau pendant au moins trois heures environ.

Dans la suite de la description et dans les revendications, comme déjà dit, les poids sont exprimés en sec, alors que les concentrations de bentonite sont données en grammes/litre d'eau (g/l).

Ainsi, avec une bentonite de Sardaigne, on peut obtenir une concentration de 100 g/l sans utilisation d'agent défloculant. En revanche, en ajoutant à la suspension 0,1 % d'un agent défloculant du commerce, à savoir un polyacrylate de soude commercialisé par la Société COATEX sous la référence GX, on peut obtenir une suspension de bentonite de 250 g/l (amélioration de la concentration de 250 %), tout en obtenant une viscosité (Brookfield) similaire à celle de la suspension préparée de manière classique sans défloculant, viscosité au-delà de laquelle la suspension n'est plus pompable.

II - Détermination des quantités minimum et maximum de défloculant :

On considère que la quantité minimum de défloculant correspond à une chute de viscosité de moitié. Ainsi, on obtient une suspension présentant une viscosité de 400 cps en ajoutant seulement 0,1 % d'un polyacrylate de soude commercialisés par COATEX sous la dénomination GX à une suspension à 8 % de bentonite grecque, dans de l'eau distillée. En revanche, une suspension similaire sans agent défloculant présente une viscosité de 880 cps.

Le maximum de quantité d'agent défloculant introduit correspond au point où la viscosité reste pratiquement stable, car à partir de ce point, il n'y a plus d'amélioration. Avec la même bentonite mise en suspension à 8 % dans l'eau, on observe les viscosités suivantes :

- bentonite sans agent défloculant : 3900 cps
- bentonite :
  - . avec 8 % d'agent défloculant (silicate de soude) : 26 cps
  - . avec 16 % (silicate de soude) : 16 cps.

Ainsi, l'introduction d'un agent défloculant provoque une chute spectaculaire de la viscosité, donc facilite le pompage.

III - Essais de traitement des eaux

Les exemples qui suivent montrent que l'utilisation de défloculant permet d'augmenter le rendement, quelle que soit l'origine de la bentonite. Comme précédemment, les doses de bentonite sont exprimées en gramme pour cent grammes de matière sèche de la suspension par litre d'eau à traiter.

Dans un bécher de un litre, on introduit 800 ml d'eaux usées. On agite à 200 tours/minute, puis on introduit la suspension de bentonite (essais témoins) ou la bentonite et ledit floculant (essais conformes à l'invention) en laissant tourner pendant deux minutes. On ajoute ensuite le polyélectrolyte en solution (0,07 % d'un copolymère d'acrylamide et d'acrylate de sodium) en agitant environ quinze secondes à 100 tours/minute. On laisse décanter pendant cinq minutes et on mesure la turbidité du liquide surnageant, exprimée en N.T.U. (norme NF T90-033). Au préalable, on a mesuré sur l'échantillon non traité la turbidité (N.T.U.). On considère, bien que les résultats de N.T.U. et matières sèches ne puissent être correllés, que la variation de N.T.U. est une fonction significative de la diminution des matières en suspension.

1 - Comparaison de l'efficactité d'une série de défloculants (tableau 1)

Pour montrer l'efficacité des bentonites défloculées comparées au même produit non défloculé, on réalise une série de tests avec des doses croisssantes de bentonite sur lesquels on mesure la turbidité. Dans le tableau 1, n'ont été indiquées que les doses de bentonite pour lesquelles on obtient une même valeur de turbidité.

On prépare, selon le mode opératoire décrit plus haut, à partir d'une bentonite de Sardaigne, diverses suspensions à 250 grammes par litre d'eau et contenant de 0,6 à 1,2 % en poids de défloculant exprimé en sec par rapport au poids de la bentonite. Les suspensions témoins sans défloculant ont une concentration de 40 grammes par litre d'eau et sont utilisées après trois heures minimum, contrairement aux autres qui sont ajoutées immédiatement, après mélange à l'eau à traiter. Dans ce cas-ci, on opère sur une eau de papeterie provenant d'une fabrication de papier couché à partir de pâte mécanique de pH 6,5. On mesure la teneur en matières sèches en suspension (MES) selon la norme NF Q03002,

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après dans lequel la référence :

A désigne la bentonite non défloculée,

B désigne le polyacrylate de soude à une concentration de 0,6 %,

C désigne le métasilicate de sodium à la dose de 0,9 %,

D désigne le tripolyphosphate de soude à la concentration de 1,2 %,

E désigne le siliconate de sodium (SiCNa) à concentration de 0,9 %,

F désigne un mélange pour moitié de polyacrylate de soude et de tripolyphosphate de potassium à concentration de 0,8 %.

Il est rappelé que la suspension contient également 0,07 % de polyélectrolyte (agent floculant) à savoir un polyacrylamide anionique linéaire, commercialisé par le Demandeur sous la dénomination AN-934.

Tableau 1

Produit	A	B	C	D	E	F
Dose % MES	2,6	1,7	1,1	1,3	1,4	1,3

L'eau non traitée présente une teneur de 0,15 % MES.

Ainsi, l'addition de divers défloculants permet d'augmenter le rendement d'environ 50 %.

2 - Comparaison de diverses bentonites et d'un défloculant (tableau 2)

On opère comme précédemment en ajoutant du polyacrylate de soude à la dose de 1,5 % et un polyélectrolyte cationique (copolymère acrylamide et de chlorure de triméthylaminoethylacrylate) à raison de 0,1 %.

S : bentonite de Sardaigne SD : Sardaigne défloculée
D : bentonite allemande DD : allemande défloculée
G : bentonite grecque GD : grecque défloculée
W : bentonite du Wyoming WD : Wyoming défloculée
Eau au départ : 327 NTU 0,15 % MES
Eau traitée : 160 NTU

Tableau 2

Produit	S	SD	D	DD	G	GD	W	WD
Dose % MES	7,5	3,75	7,1	3,75	7,1	3	6,6	2,9

Ainsi, on observe, quelle soit l'origine de la bentonite, que l'addition d'un agent défloculant permet d'augmenter le rendement de deux fois par rapport à celui de la bentonite non défloculée.

IV - Rétention du papier

1 - Préparation d'un polyacrylamide ramifié faiblement cationique (PAM-C)

De manière connue, on prépare un polyacrylamide ramifié faiblement cationique à base d'acrylamide et de chlorure de triméthylaminoéthylacrylate (ADAME).

Ce polymère se présente sous forme d'une poudre blanche, parfaitement soluble (40 g/l à température ambiante), présentant un taux d'insoluble inférieur à 0,02 %.

2 - Préparation d'un terpolyacrylamide amphotère à prépondérance faiblement cationique (T-PAM-C)

De manière connue, on prépare un terpolymère amphotère du type en question à base d'acrylamide, de chlorure de métacrylamidopropylméthylammonium (MAPTAC) et d'acide acrylamidométhylpropylsulfonique (AMPS). Le terpolymère obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche parfaitement soluble, présentant un taux d'insoluble inférieur à 0,02 % et ayant la composition molaire :

- acrylamide : 85 %
- AMPS : 5 %
- MAPTAC : 10 %.

3 - Mode opératoire :

De manière connue, on prépare une pâte à papier comprenant 80 % de pâte proprement dite à raison de trente cinq pourcent (35 %) de feuillus blanchi, dix poucent (10 %) de casse-couché et trente cinq pourcent (35 %) de kraft blanchi, et vingt pourcent (20 %) de carbonate de calcium.

En milieu neutre, on colle avec 2,0 % d'alkyle cétène dimère.

La pâte fibreuse est mise en suspension dans l'eau à raison de 4 g/l. Le pH de cette suspension est de 7,5.

Dans le bol d'une formette automatisée CTP, on introduit 650 cm3 de cette suspension fibreuse. On ajoute alors l'agent de rétention (le polyélectrolyte) à différentes concentrations. On agite trente secondes.

On ajoute ensuite de la bentonite, du type de celle commercialisée par le Demandeur sous la dénomination CP-B1, ayant une densité de 900 kilogrammes/mètre cube, un pouvoir gonflant de 40 ml/2g, une capacité d'échange cationique de 85 meq/100 g à sec, et une dimension moyenne inférieure à 75 µm. On agite à nouveau trente secondes, puis on égoutte par vide.

On mesure alors la turbidité dans les eaux blanches par pesée de la matière sèche, ainsi que le poids de la feuille formée séchée. Le bilan massique permet d'établir le chiffre de la rétention selon la formule :

$$\frac{\text{Poids de la feuille}}{\text{Poids de la feuille + poids sec dans eaux blanches}} \times 100$$

On utilise comme agents de rétention polyélectrolytes, les deux polymères décrits ci-dessus (II et III) et un polyacrylamide (I) de même cationicité et de même poids moléculaire que II et III, commercialisé par le Demandeur sous la dénomination FO 4190 PG.

La bentonite a été mise en suspension de deux façons :

- classique c'est à dire, sans aucun additif (bentonite classique),
- suspension de bentonite préalablement défloculée par un polyacrylate de soude (bentonite traitée) selon l'invention.

Les différents résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après, dans lequel :

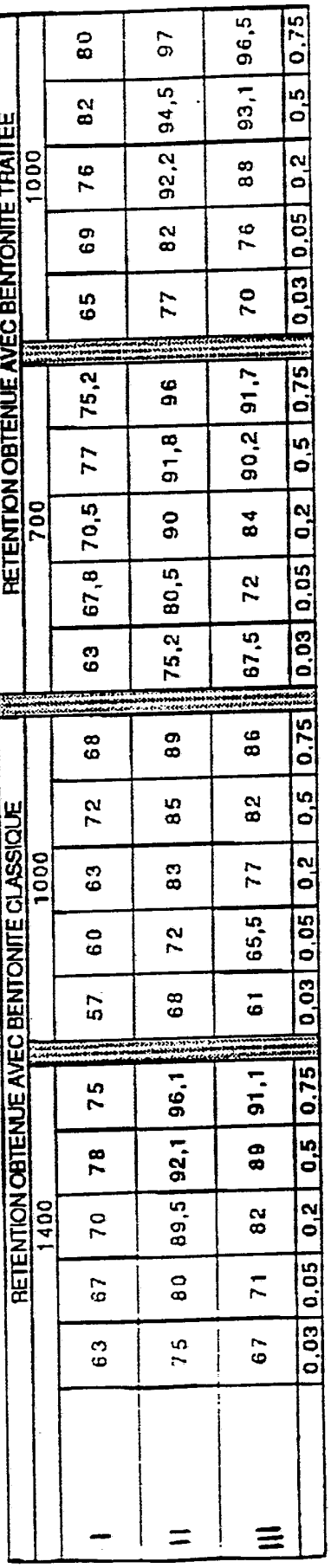
I = désigne le polyacrylamide linéaire FO 4190 PG

II = le PAM - C

III = le T-PAM - C

et dans lequel :

- la première ligne donne la quantité de bentonite introduite en gramme par tonne ;
- la dernière ligne indique la quantité pour mille (‰) de polyelectrolyte.



	RETENTION OBTENUE AVEC BENTONITE CLASSIQUE										RETENTION OBTENUE AVEC BENTONITE TRAITEE									
	1400				1000				700				1000							
I	63	67	70	78	75	57	60	63	72	68	63	67,8	70,5	77	75,2	65	69	76	82	80
II	75	80	89,5	92,1	96,1	68	72	83	85	89	75,2	80,5	90	91,8	96	77	82	92,2	94,5	97
III	67	71	82	89	91,1	61	65,5	77	82	86	67,5	72	84	90,2	91,7	70	76	88	93,1	96,5
	0,03	0,05	0,2	0,5	0,75	0,03	0,05	0,2	0,5	0,75	0,03	0,05	0,2	0,5	0,75	0,03	0,05	0,2	0,5	0,75

Ces essais comparatifs démontrent que, indépendamment de la concentration et du mode de préparation de la bentonite, les polyelectrolytes ramifiés et amphotères présentent une supériorité en effet de rétention, par rapport aux polyélectrolytes cationiques linéaires à haut poids moléculaire.

Quelle que soit la nature du polyelectrolyte utilisé, le fait d'utiliser une bentonite dispersée ou défloculée, permet d'obtenir des valeurs de rétention beaucoup plus élevées qu'avec la même bentonite non traitée (à concentration inférieure ou égale).

Par ailleurs, l'utilisation de la bentonite défloculée permet d'accéder à de meilleures rétentions, sans modifier la quantité d'agent de rétention tout en diminuant la consommation de bentonite utilisée.

Ainsi, la dispersion d'une bentonite permet de réduire de moitié sa consommation, tout en donnant la même rétention.

Le procédé selon l'invention, qui consiste à défloculer les bentonites avant des les introduire dans le milieu aqueux à traiter, présente de nombreux avantages par rapport aux solutions connues à ce jour. On peut citer :

- la réduction des problèmes liés à la mise en suspension, de la bentonite à son augmentation de la viscosité lors de sa mise en suspension, et la réduction du temps de gonflement ;

- la préparation de solutions mères de bentonite à plus forte concentration mais à plus faible viscosité ; ce qui permet de réduire le dimensionnement des équipements de mise en suspension.

- l'augmentation de la rétention ;

- la diminution des quantités de boues extraites ;

- la diminution de la quantité de bentonites utilisées, et par conséquent la limitation de la quantité rejetée dans les eaux blanches ;

- l'augmentation de la rétention occasionnée par la mise en oeuvre de ce système qui entraîne une diminution des quantités de boues rejetées sur le traitement d'eaux après la machine à papier.

De la sorte, ce procédé peut être utilisé avantageusement pour le traitement des eaux, et plus particulièrement pour améliorer la rétention des papiers ou cartons.

REVENDICATIONS

1/ Procédé perfectionné pour le traitement des eaux, consistant à introduire dans un milieu aqueux à traiter de la bentonite et un polyélectrolyte, caractérisé :

- en ce que la bentonite contient également de 0,01 à 20 % d'un agent défloculant en poids sec du poids de la bentonite;

- en ce que cette suspension de bentonite et d'agent défloculant est introduite dans le milieu à traiter à raison de 0,01 à 3 % en poids de bentonite, exprimé en sec par rapport au poids des matières en suspension dans le milieu à traiter.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent défloculant est choisi dans le groupe comprenant les polyphosphates, les polyacrylates de sodium, les silicates de soude, les siliconates de soude, seules ou en mélange.

3/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent défloculant est un polyacrylate de soude et est introduit à une quantité comprise entre 0,03 à 2 % par rapport au poids de la bentonite.

4/ Procédé selon la revendication 1 pour améliorer la rétention dans la fabrication du papier, caractérisé en ce que la quantité de bentonite est comprise en 0,05 et 0,5 % du poids sec de la suspension fibreuse à traiter.

5/ Procédé selon la revendication 1 pour le traitement des eaux, caractérisé en ce que la quantité de bentonite est comprise entre 0,5 et 10 % du poids des matières sèches de la suspension à traiter.

6/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyélectrolyte est choisi dans le groupe comprenant les polychlorosulfates d'aluminium (WAC), les polychlorures d'aluminium (PAC), les sulfates d'alumine, les polyacrylamides, les polyamides, les polydadmacs.

7/ Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polyélectrolyte est choisi dans la famille des polyacrylamides linéaires ramifiés, amphotères, cationiques ou anioniques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 92/00733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. 5: D21H 21/10; C02F 1/52; C02F 1/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. 5: C02F; D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 379 997 (NOVEX NEMZETKÖZI TECHNOLOGIATRANSZFER KÜLKERESKEDELMI RESZVENYTARSASAG) 1 August 1990 see page 3, line 6 - line 16; claims 1,2,4,5; examples; tables	1,5-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 145 (C-823) 12 April 1991 & JP, A, 3 024 146 (DAI ICHI) 1 February 1991 see abstract	1,2
A	EP, A, 0 235 893 (ALLIED COLLOIDS) 9 September 1987 see page 2, line 37 - page 5, line 38; claims	1-7

-/--

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 OCTOBER 1992 (16.10.92)	30 OCTOBER 1992 (30.10.92)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 92/00733

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, a, 3 052 595 (D.J. PYE) 4 September 1962 cited in the application see column 3, line 4 - line 13; claims	1,5-7
A	EP, A, 0 373 306 (LAPORTE INDUSTRIES) 20 June 1990 see page 2, line 14 - line 49 see page 3, line 2 - line 3	1,4,5,7
A	see page 3, line 17 - line 50	2,6
A	see page 5, line 12 - line 13 claims 1-3,8-10,19	3
A	DE, A, 2 262 906 (SANDOZ) 11 October 1973 see page 5, column 3 - column 4; claims	1,5,6
A	FR, A, 2 640 613 (ALSTHOM) 22 June 1990 see claims 1,2; example 2	1,6
A	EP, A, 0 223 223 (BASF) 27 May 1987 see claims	1
A	DATABASE WPIL Section Ch, Week 8810 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A04, AN 8-069688 & SU, A, 1 326 699 (UKR CELLULOSE-PAPER RES) 30 July 1987 see abstract	1

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9200733 SA 63078

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 16/10/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0379997	01-08-90	None		
EP-A-0235893	09-09-87	AU-B-	578857	03-11-88
		AU-A-	6811887	06-08-87
		CA-A-	1259153	12-09-89
		JP-A-	62191598	21-08-87
		US-A-	4753710	28-06-88
		US-A-	4913775	03-04-90
US-A-3052595		None		
EP-A-0373306	20-06-90	AU-B-	620158	13-02-92
		AU-A-	4287489	14-06-90
		JP-A-	2160999	20-06-90
		US-A-	5015334	14-05-91
DE-A-2262906	11-10-73	None		
FR-A-2640613	22-06-90	None		
EP-A-0223223	27-05-87	DE-A-	3541163	27-05-87
		AU-B-	578404	20-10-88
		AU-A-	6397786	28-05-87
		CA-A-	1278403	02-01-91
		JP-B-	1059399	18-12-89
		JP-C-	1572276	25-07-90
		JP-A-	62125098	06-06-87
		US-A-	4749444	07-06-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/FR 92/00733

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) [7]

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 D21H21/10; C02F1/52; C02F1/28

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée[8]

Système de classification	Symboles de classification
CIB 5	C02F ; D21H

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté[9]

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS[10]

Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents [12] [13]	No. des revendications visées [14]
X	EP,A,0 379 997 (NOVEX NEMZETKÖZI TECHNOLOGIATRANSZFER KÜLKERESKEDELMI RESZVENYTARSASAG) 1 Août 1990 voir page 3, ligne 6 - ligne 16; revendications 1,2,4,5; exemples; tableaux	1,5-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 145 (C-823)12 Avril 1991 & JP,A,30 24 146 (DAI ICHI) 1 Février 1991 voir abrégé	1,2
A	EP,A,0 235 893 (ALLIED COLLOIDS) 9 Septembre 1987 voir page 2, ligne 37 - page 5, ligne 38; revendications	1-7

-/--

° Catégories spéciales de documents cités:[11]

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
16 OCTOBRE 1992	30. 10. 92
Administration chargée de la recherche internationale	**Signature du fonctionnaire autorisé**
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	KASPERS H.M.C.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS[14] (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie °	Identification des documents cités,[16] avec indication, si nécessaire des passages pertinents[17]	No. des revendications visées[18]
A	US,A,3 052 595 (D.J. PYE) 4 Septembre 1962 cité dans la demande voir colonne 3, ligne 4 - ligne 13; revendications ---	1,5-7
A	EP,A,0 373 306 (LAPORTE INDUSTRIES) 20 Juin 1990 voir page 2, ligne 14 - ligne 49 voir page 3, ligne 2 - ligne 3	1,4,5,7
A	voir page 3, ligne 17 - ligne 50	2,6
A	voir page 5, ligne 12 - ligne 13; revendications 1-3,8-10,19 ---	3
A	DE,A,2 262 906 (SANDOZ) 11 Octobre 1973 voir page 5, colonne 3 - colonne 4; revendications ---	1,5,6
A	FR,A,2 640 613 (ALSTHOM) 22 Juin 1990 voir revendications 1,2; exemple 2 ---	1,6
A	EP,A,0 223 223 (BASF) 27 Mai 1987 voir revendications ---	1
A	DATABASE WPIL Section Ch, Week 8810, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A04, AN 88-069688 & SU,A,1 326 699 (UKR CELLULOSE-PAPER RES) 30 Juillet 1987 voir abrégé -----	1

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9200733
SA 63078

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 16/10/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-0379997	01-08-90	Aucun		
EP-A-0235893	09-09-87	AU-B-	578857	03-11-88
		AU-A-	6811887	06-08-87
		CA-A-	1259153	12-09-89
		JP-A-	62191598	21-08-87
		US-A-	4753710	28-06-88
		US-A-	4913775	03-04-90
US-A-3052595		Aucun		
EP-A-0373306	20-06-90	AU-B-	620158	13-02-92
		AU-A-	4287489	14-06-90
		JP-A-	2160999	20-06-90
		US-A-	5015334	14-05-91
DE-A-2262906	11-10-73	Aucun		
FR-A-2640613	22-06-90	Aucun		
EP-A-0223223	27-05-87	DE-A-	3541163	27-05-87
		AU-B-	578404	20-10-88
		AU-A-	6397786	28-05-87
		CA-A-	1278403	02-01-91
		JP-B-	1059399	18-12-89
		JP-C-	1572276	25-07-90
		JP-A-	62125098	06-06-87
		US-A-	4749444	07-06-88

EPO FORM P0472