



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011941A3

NUMERO DE DEPOT : 09800409

Classif. Internat. : C01F C09C D21H

Date de délivrance le : 07 Mars 2000

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 27 Mai 1998 à 14H35 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPEMENT
rue Charles Dubois 28, B-1342 OTTIGNIES-LOUVAIN-LA-NEUVE(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Rue de
Livourne 7, -B 1060 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : SUSPENSION DE CARBONATE DE CALCIUM ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Mars 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

"Suspension de carbonate de calcium et son procédé de fabrication"

La présente invention a pour objet une suspension aqueuse de particules de carbonate de calcium.

5 Dans l'industrie papetière, il est important d'utiliser des suspensions de particules de carbonate de calcium assurant une bonne adhésion des particules sur les fibres de cellulose. Pour y arriver, il est connu d'ajouter à la suspension des additifs du type imine, ces additifs étant toutefois coûteux.

10 La présente invention a pour objet une suspension simple à fabriquer et ne nécessitant pas l'utilisation d'additifs coûteux.

La suspension suivant l'invention est une suspension aqueuse de particules de carbonate de calcium précipité, ladite suspension présentant un pH stabilisé à une valeur inférieure à 9, 15 lesdites particules de carbonate de calcium présentant un diamètre moyen en poids inférieur à 5 μm et un potentiel Zéta positif. Une telle suspension présente un pouvoir d'adhésion des particules sur les fibres de cellulose qui est particulièrement remarquable.

Suivant une forme de réalisation de l'invention, les 20 particules de la suspension présentent un potentiel Zéta positif supérieur à 10 mV, notamment compris entre 10 et 20 mV, avantageusement d'environ 15 mV. De préférence le pH de la suspension est stabilisé entre 7 et 9, et tout à fait préférentiellement entre 7,5 et 8,5.

25 Les particules de carbonate de calcium répondent avantageusement à la structure de la vaterité.

- 2 -

La teneur en particules de la suspension est avantageusement supérieure à 200 g/l, par exemple de 250 g/l à 500 g/l.

De façon avantageuse, la suspension suivant l'invention présente une teneur en sel de calcium d'acide monocarboxylique
5 comprise entre 100 mg/l et 20 g/l, en particulier entre 200 mg/l et 4 g/l. Ce sel de calcium est avantageusement un sel de calcium d'un acide de formule $A - COOH$ où A est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_8 , de préférence en C_1 à C_3 , ou un mélange de tels sels.

L'ajout de tels acides à la suspension favorise par leur
10 indice d'acidité particulier l'obtention de particules de carbonate de calcium présentant un potentiel Zéta positif élevé, tel qu'indiqué ci-dessus, avec maintien d'un pH stable, et cela sans décomposition des particules.

Selon une forme de réalisation particulière, les particules
15 de carbonate de calcium présentent une teneur en Mn exprimée en MnO comprise entre 50 ppm et 500 ppm, avantageusement entre 70 et 250 ppm, et de préférence entre 100 et 200 ppm, une teneur en Fe exprimée en Fe_2O_3 inférieure à 2000 ppm, avantageusement inférieure à 1000 ppm, un indice de blancheur mesuré à 457 nm supérieur ou égal à 95,
20 mais inférieur à 99, et un indice de jaune inférieur ou égal à 1,5, mais supérieur à 0,5.

D'autres formes de réalisation de la suspension suivant l'invention sont indiquées dans les revendications 1 à 6.

L'invention a également pour objet un procédé de
25 préparation d'une suspension suivant l'invention. Dans ce procédé, on traite un milieu aqueux de pH basique et contenant du $Ca(OH)_2$ en y injectant du CO_2 gazeux pour former une suspension de particules de carbonate de calcium précipité, et on ajoute à la suspension de particules un agent stabilisant le pH de la suspension à une valeur

- 3 -

inférieure à 9, permettant une obtention d'un potentiel Zéta positif des particules de carbonate de calcium.

De façon avantageuse, on ajoute à la suspension de particules un acide monocarboxylique dilué de formule $A - COOH$ où A est choisi parmi le groupe comprenant de l'hydrogène et des radicaux alkyle avec un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, avantageusement de 1 à 3, ou un mélange de tels acides, en une quantité suffisante pour stabiliser le pH de la suspension à une valeur comprise entre 7 et 9 et pour obtenir le potentiel Zéta positif des particules de carbonate de calcium.

De préférence, on utilise de l'acide acétique dilué comme acide monocarboxylique ou un mélange d'acide acétique et d'au moins un autre acide monocarboxylique de formule $A - COOH$ tels que définis ci-avant.

Avantageusement on ajoute une quantité d'acide monocarboxylique susdit ou d'un mélange de tels acides qui est suffisante pour atteindre une valeur de potentiel Zéta comprise entre 10 et 20 mV, de préférence d'environ 15 mV.

Selon une forme de réalisation avantageuse, pour stabiliser le pH de la suspension à une valeur comprise entre 7,5 et 8,5 et pour accroître le potentiel Zéta des particules de carbonate de calcium à une valeur comprise entre 10 et 20 mV, on utilise une solution aqueuse dudit acide monocarboxylique de formule $A - COOH$ ou d'un mélange de tels acides, cette solution aqueuse présentant une concentration molaire en acide monocarboxylique inférieure à une mole par litre, de préférence comprise entre 0,05 et 0,3 mole par litre, en particulier de 0,1 à 0,2 mole par litre.

Selon une forme de réalisation particulière, le traitement du milieu aqueux est effectué en présence d'un additif choisi parmi le groupe constitué de l'hydrazine, de l'hydroxylamine, des sels solubles

d'hydroxylamine, des sels solubles de dithionite, et leurs mélanges, ledit milieu aqueux contenant de préférence une quantité dudit additif correspondant à 0,035 à 5% en poids de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Avantageusement, on effectue ledit traitement sous une
5 pression supérieure à la pression atmosphérique, de préférence sous une pression comprise entre $1,2 \cdot 10^5$ Pa et $10 \cdot 10^5$ Pa, et de préférence à une température supérieure à 5°C , avantageusement comprise entre 10 et 100°C , notamment entre 20 et 95°C , plus particulièrement entre 30 et 60°C .

10 Selon un détail d'une forme de réalisation, on soumet la suspension de particules de carbonate formées à un traitement pour décomposer l'additif, avant de traiter la suspension au moyen de l'agent stabilisant le pH, par exemple de la solution diluée d'acide monocarboxylique.

15 L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication de papier ou de carton à partir d'une suspension de fibres cellulosiques, dans lequel cette suspension cellulosique est préparée à partir d'une suspension de particules suivant l'invention, procédé dans lequel on applique cette suspension cellulosique sur un support poreux, et dans
20 lequel on récupère des eaux d'égouttage provenant du support poreux. De façon avantageuse, on utilise au moins partiellement les eaux d'égouttage pour la préparation d'une suspension de particules suivant l'invention, cette suspension étant alors réutilisée pour la préparation d'une suspension de fibres cellulosiques. Ces eaux d'égouttage servent
25 donc partiellement à l'extinction de chaux vive, extinction avantageusement réalisée en présence d'un additif choisi parmi le groupe constitué de l'hydrazine, l'hydroxylamine, les sels solubles d'hydroxylamine, les sels solubles de dithionite, et leurs mélanges, pour la préparation d'un lait de chaux que l'on soumet à une carbonatation
30 (injection de CO_2) et ensuite à un traitement par exemple à l'acide

- 5 -

acétique dilué. Lors de l'opération du séchage de la couche ou nappe cellulosique chargée, l'acétate de calcium présent se transforme en acétone gazeux et en carbonate de calcium.

5 D'autres détails concernant le procédé suivant l'invention sont indiqués dans les revendications 7 à 17.

Des détails de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après dans laquelle il est fait référence à la figure 1 qui montre schématiquement un procédé particulier de préparation d'une suspension suivant l'invention.

10 EXEMPLE 1

On fait réagir de la chaux vive avec une quantité d'eau suffisante pour former un lait de chaux contenant 222 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par litre.

15 On soumet ce lait de chaux à une carbonatation par injection de CO_2 , cette carbonatation étant effectuée à 25°C et sous une pression de 3.10^5 Pa.

20 Le suspension obtenue en fin de carbonatation a une teneur en particules de carbonate de calcium d'environ 300 g/l, ces particules présentant un diamètre moyen en poids d'environ 3 μm . Le pH de la suspension après carbonatation est voisin de 8,0. Toutefois ce pH n'est pas stable puisque, au cours du temps, le pH de la suspension s'accroît pour tendre vers une valeur proche de 12. On mesure le potentiel Zéta des particules de la suspension. Le potentiel ainsi mesuré est d'environ + 5 mV.

25 On ajoute à la suspension, obtenue en fin de carbonatation, divers additifs et on mesure ou estime pour ces suspensions le pH, sa stabilité et le potentiel Zéta des particules de carbonate de calcium. Le tableau suivant donne les résultats de ces mesures ou constatations.

ADDITIF	% en poids par rapport au poids de carbonate de calcium	Potentiel Zéta en mV	pH/Stabilité
Pas d'additif		+ 5	8 à 12 non stabilisé
Acide citrique	0,4	- 15	8 stable
CaCl ₂	1	+ 15	8 à 12 non stabilisé
CaCl ₂	2	+ 15	8 à 12 non stabilisé
Ca(CH ₃ COO) ₂	1	+ 15	8 à 12 non stabilisé
Ca(CH ₃ COO) ₂	2	+ 15	8 à 12 non stabilisé
Acide acétique	1	+ 15	environ 7,5 stable
Acide acétique	2	+ 15	environ 7,5 stable

Ce tableau montre qu'en choisissant un additif particulier, il est possible de stabiliser le pH de la suspension à environ 7,5 et d'obtenir un potentiel Zéta pour les particules de carbonate de calcium d'environ 15 mV. Dans cet exemple, l'acide citrique et l'acide acétique ont été ajoutés à la suspension sous forme d'une solution diluée contenant 0,1 mole d'acide par litre.

EXEMPLE 2

Pour la préparation de la suspension, on utilise le procédé illustré schématiquement à la figure 1. Dans ce procédé, on prépare en 1 un milieu aqueux contenant par exemple de 0,05 à 2,5% d'additif choisi
5 parmi le groupe constitué de l'hydrazine, l'hydroxylamine, les sels solubles d'hydroxylamine, les sels solubles de dithionite, et leurs mélanges. En 2, on ajoute au milieu aqueux des particules de CaO de manière à former une suspension ou lait de Ca(OH)_2 . En 3, on injecte dans la suspension du CO_2 par exemple à un débit de 10 à 200g de
10 CO_2 /heure/litre. Avantagusement on règle la température de la suspension en 3 par exemple entre 20 et 60°C, de préférence à environ 40°C. L'injection de CO_2 se fait avantagusement dans une cuve maintenue à une pression réelle de $1,2 \cdot 10^5$ à $10 \cdot 10^5$ Pa, de préférence de $1,5$ à $3 \cdot 10^5$ Pa. En 4 on soumet la suspension des particules de
15 CaCO_3 formées à un traitement pour décomposer toutes traces de l'additif introduit en 1, par exemple un traitement à l'eau chaude pour éliminer de l'hydroxylamine et/ou un traitement au moyen d'une solution aqueuse contenant de l'hypochlorite de sodium, de manière à éliminer toutes traces d'hydrazine. En 5, on ajoute à la suspension une solution
20 aqueuse d'acide acétique (0,1 mole/litre) pour stabiliser le pH à 7,5 - 8,5 et pour assurer un potentiel Zéta des particules d'environ + 15 mV.

EXEMPLE 3

On fait réagir de la chaux vive avec une quantité d'eau suffisante pour former un lait de chaux contenant 222 g de Ca(OH)_2 par
25 litre.

On soumet ce lait de chaux à une carbonatation par injection de CO_2 , cette carbonatation étant effectuée à 25°C et sous une pression de $3 \cdot 10^5$ Pa.

La suspension obtenue en fin de carbonatation a une
30 teneur en particules de carbonate de calcium d'environ 300 g/l, ces

- 8 -

particules présentant un diamètre moyen en poids d'environ 3 μm . Après carbonatation, on ajoute de l'acide formique dilué (0,1 mole/litre) pour stabiliser le pH à environ 8,0.

EXEMPLE 4

5 On fait réagir de la chaux vive avec une quantité d'eau suffisante pour former un lait de chaux contenant 222 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par litre.

 On soumet ce lait de chaux à une carbonatation par injection de CO_2 , cette carbonatation étant effectuée à 25°C et sous une
10 pression de $3 \cdot 10^5$ Pa.

 La suspension obtenue en fin de carbonatation a une teneur en particules de carbonate de calcium d'environ 300 g/l, ces particules présentant un diamètre moyen en poids d'environ 3 μm . Après carbonatation, on ajoute de l'acide propionique pour stabiliser le pH à
15 environ 8,0.

 Des exemples de suspensions des particules préparées selon le procédé décrit ci-avant sont donnés ci-après :

SUSPENSIONS 1

 On prépare des suspensions à partir d'une chaux vive
20 contenant 510 ppm de Fe exprimé sous forme de Fe_2O_3 et 125 ppm de Mn exprimé sous forme de MnO .

 Le tableau suivant donne les caractéristiques des carbonates ainsi obtenus (R457 : indice de blancheur, I.J. : indice de jaune, $d_{50}(\mu\text{m})$: diamètre moyen en poids, pZ : potentiel Zéta en mV) et
25 le pH stabilisé de la suspension après traitement à l'acide acétique dilué.

	ADDITIFS UTILISES LORS DE L'EXTINCTION DE LA CHAUX VIVE					
	Pas d'additif	THB	HZ	DT	CHA	SHA
R457	93,1	94,3	95,2	95,4	95,4	95,5
I.J.	2,6	1,8	1,5	1,3	1,5	1,5
d ₅₀ (µm)	2,5	2,0	2,2	2,2	2,2	2,0
pZ (mV)	+ 15	+ 15	+ 15	+ 15	+ 15	+ 15
pH	8	8	8	8	8	8

Ce tableau montre qu'en utilisant les additifs selon l'invention (HZ : hydrate d'hydrazine $N_2H_4.H_2O$; DT : dithionite de sodium $Na_2S_2O_4$; CHA : chlorhydrate d'hydroxylamine $NH_2OH.HCl$; SHA : sulfate d'hydroxylamine $(NH_2OH)_2.H_2SO_4$), il a été possible par rapport aux particules de référence (sans additif) d'accroître la blancheur des particules d'environ 2 points, tout en réduisant l'indice de jaune de celles-ci d'au moins un point. En utilisant d'autres additifs tels que le tétrahydrobrure de sodium (THB), il n'a pas été possible d'obtenir un tel accroissement de blancheur, combiné avec un tel abaissement de jaune.

L'indice de blancheur mesuré à 457 nm et l'indice de jaune ont été mesurés sur un appareil Elrepho 2000 de DATACOLOR. Le diamètre moyen en poids (d₅₀) est exprimé en µm.

15 SUSPENSIONS 2

Pour la préparation de ces suspensions, on utilise des chaux vives présentant des teneurs en Fe et en Mn (exprimées en Fe_2O_3 et MnO) différentes, et on utilise de l'hydrazine comme additif à raison de 0,2% en poids de chaux vive.

- 10 -

Le tableau suivant donne l'indice de blancheur des particules de carbonate de calcium de la suspension préparées sans hydrazine (R457 référence) et avec hydrazine (R457 hydrazine).

Chaux n°	Fe ₂ O ₃ (ppm)	MnO (ppm)	R457 référence	R457 hydrazine
1	390	115	94,3	96,6
2	900	109	94,2	95,8
3	330	109	94,8	97,4
4	500	125	93,1	95,1
5	910	175	92,8	95,8

5 SUSPENSIONS 3

Pour la préparation de ces suspensions on utilise 0,1% d'hydrazine, 0,2% de dithionite de sodium et un mélange de 0,1% d'hydrazine et de 0,1% de dithionite de sodium en tant qu'additif dans l'étape d'extinction.

10 Le tableau suivant donne, pour les suspensions préparées, l'indice de blancheur des particules de carbonate de calcium préparées sans additif (R457 référence), avec hydrazine (R457 HZ), avec dithionite de sodium (R457 DT) et avec le mélange (R457 HZ+DT), ainsi que la teneur en fer et en Mn de la chaux vive utilisée.

Chaux n°	Fe ₂ O ₃ ppm	MnO ppm	R457 réf	R457 HZ	R457 DT	R457 HZ+DT
1	910	175	92,8	95,9	95,8	95,9
2	740	90	94,4	95,8	95,7	95,8
3	500	125	93,1	95,2	95,5	95,4

15

SUSPENSIONS 4

Pour la préparation de ces suspensions, on utilise une chaux vive contenant 910 ppm de fer exprimé sous forme de Fe₂O₃ et

175 ppm de Mn exprimé sous forme de MnO. Les additifs utilisés lors de l'étape d'extinction de la chaux vive sont l'hydrazine (HZ) à raison de 0,1 et 0,2 % du poids de chaux vive, le chlorhydrate d'hydroxylamine (CHA) à raison de 0,1 et 0,2 % du poids de chaux vive, le sulfate d'hydroxylamine (SHA) à raison 0,2 % en poids de chaux vive, et des mélanges de ces additifs.

Le tableau suivant donne, pour les suspensions préparées, l'indice de blancheur et l'indice de jaune des particules de carbonate de calcium de diamètre moyen compris entre 2 et 2,5 μm .

Additif	réf.	HZ		CHA		SHA	HZ + CHA		CHA + SHA	
%	0	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
R457	92,5	95,3	95,7	95,7	95,9	95,6	95,7		95,7	
I.J.	3,1	1,5	1,4	1,5	1,3	1,5	1,5		1,5	

10

Les particules de carbonate de calcium des suspensions préparées selon le procédé montré à la figure 1 présentent avantageusement les caractéristiques suivantes :

- * une teneur en Mn exprimée en MnO comprise entre 50 ppm et 500 ppm, de préférence comprise entre 70 et 250 ppm, plus précisément entre 100 et 200 ppm;
- * une teneur en Fe exprimée en Fe_2O_3 inférieure à 2000 ppm, de préférence inférieure à 1000 ppm;
- * un diamètre moyen en poids inférieur à 5 μm , de préférence inférieur à 3 μm ;
- * un indice de blancheur mesuré à 457 nm supérieur ou égal à 95, mais inférieur à 99, et

20

* un indice de jaune inférieur ou égal à 1,5, mais supérieur à 0,5.

Les suspensions suivant l'invention trouvent de nombreuses utilisations, par exemple dans la fabrication de papiers, de colles à base d'eau, de peintures à l'eau (latex), etc.

5 Les suspensions suivant l'invention peuvent contenir des additifs divers, tels que des particules de kaolin, de l'amidon, des fibres cellulosiques, des particules d'oxyde de titane, de la colle, du polyacrylamide, de l'alun, etc. L'utilisation des suspensions suivant l'invention permet d'améliorer la rétention des charges des papiers et
10 des cartons, sans avoir recours à l'utilisation d'additifs coûteux. L'invention a donc également pour objet l'utilisation d'une suspension suivant l'invention dans la préparation d'une pâte à papier que l'on distribue sur un support poreux, tel qu'une toile métallique. Les eaux d'égouttage provenant alors de la toile métallique contiennent une
15 moindre teneur en carbonate de calcium et peuvent éventuellement être recyclées dans la fabrication de la suspension suivant l'invention.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation indiquées ci-dessus et que bien des modifications peuvent être apportées à l'invention dans le
20 cadre des revendications annexées.

REVENDEICATIONS

1. Suspension aqueuse de particules de carbonate de calcium précipité, ladite suspension présentant un pH stabilisé à une valeur inférieure à 9, lesdites particules de carbonate de calcium
5 présentant un diamètre moyen en poids inférieur à 5 μm et un potentiel Zéta positif.

2. Suspension suivant la revendication 1, caractérisée en ce que lesdites particules de carbonate de calcium présentent un potentiel Zéta positif supérieur à 10 mV, notamment compris entre 10 et
10 20 mV, avantageusement d'environ 15 mV.

3. Suspension suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle présente un pH stabilisé entre 7 et 9, de préférence entre 7,5 et 8,5.

4. Suspension suivant la revendication 1, caractérisée en
15 ce qu'elle présente une teneur comprise entre 100 mg/l et 20 g/l en sel de calcium d'un acide monocarboxylique de formule A - COOH où A est choisi parmi le groupe comprenant de l'hydrogène et des radicaux alkyle avec un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, de préférence de 1 à 3, ou en sel de calcium d'un mélange de tels acides
20 monocarboxyliques.

5. Suspension suivant la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en sel de calcium d'acide monocarboxylique de formule A - COOH comprise entre 200 mg/l et 4 g/l.

25 6. Suspension suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les particules de carbonate de calcium présentent une teneur en Mn exprimée en MnO comprise entre 50 ppm et 500 ppm, avantageusement entre 70 et 250 ppm, et de préférence entre 100 et 200 ppm, une teneur en Fe exprimée en Fe_2O_3 inférieure à
30 2000 ppm, avantageusement inférieure à 1000 ppm, un indice de

blancheur mesuré à 457 nm supérieur ou égal à 95, mais inférieur à 99, et un indice de jaune inférieur ou égal à 1,5, mais supérieur à 0,5.

7. Procédé de préparation d'une suspension suivant la revendication 1, comprenant

- 5 * un traitement d'un milieu aqueux de pH basique et contenant du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par injection de CO_2 gazeux pour former une suspension de particules de carbonate de calcium précipité, et
* une addition à la suspension de particules d'agent stabilisant le pH de la suspension à une valeur inférieure à 9, permettant une obtention d'un
10 potentiel Zéta des particules de carbonate de calcium.

8. Procédé de préparation d'une suspension suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend, dans ladite addition, l'application, comme agent stabilisant, d'un acide monocarboxylique dilué de formule A - COOH où A est choisi parmi le groupe comprenant
15 de l'hydrogène et des radicaux alkyle avec un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, avantageusement de 1 à 3, ou un mélange de tels acides, en une quantité suffisante pour stabiliser le pH de la suspension à une valeur comprise entre 7 et 9 et pour obtenir le potentiel Zéta positif des particules de carbonate de calcium.

- 20 9. Procédé suivant la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le potentiel Zéta des particules de carbonate de calcium est obtenu à une valeur comprise entre 10 et 20 mV, avantageusement d'environ 15 mV.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce qu'on utilise une solution aqueuse dudit acide monocarboxylique de formule A - COOH ou d'un mélange de tels acides, ladite solution aqueuse présentant une concentration molaire en acide monocarboxylique inférieure à une mole par litre, avantageusement comprise entre 0,05 et 0,3 mole par litre.

11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que ledit traitement du milieu aqueux est effectué en présence d'un additif choisi parmi le groupe constitué de l'hydrazine, de l'hydroxylamine, des sels solubles d'hydroxylamine, des sels solubles de dithionite, et de leurs mélanges.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que, lors dudit traitement du milieu aqueux en présence dudit additif, ledit milieu aqueux contient une quantité dudit additif correspondant à 0,035 à 5% en poids de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

13. Procédé suivant l'une des revendications 7 à 12, caractérisé en ce qu'on effectue ledit traitement sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, de préférence sous une pression comprise entre $1,2 \cdot 10^5$ Pa et $10 \cdot 10^5$ Pa.

14. Procédé suivant l'une des revendications 7 à 13, caractérisé en ce qu'on effectue ledit traitement à une température supérieure à 5°C, avantageusement entre 10 et 100°C, notamment entre 20 et 95°C, de préférence entre 30 et 60°C.

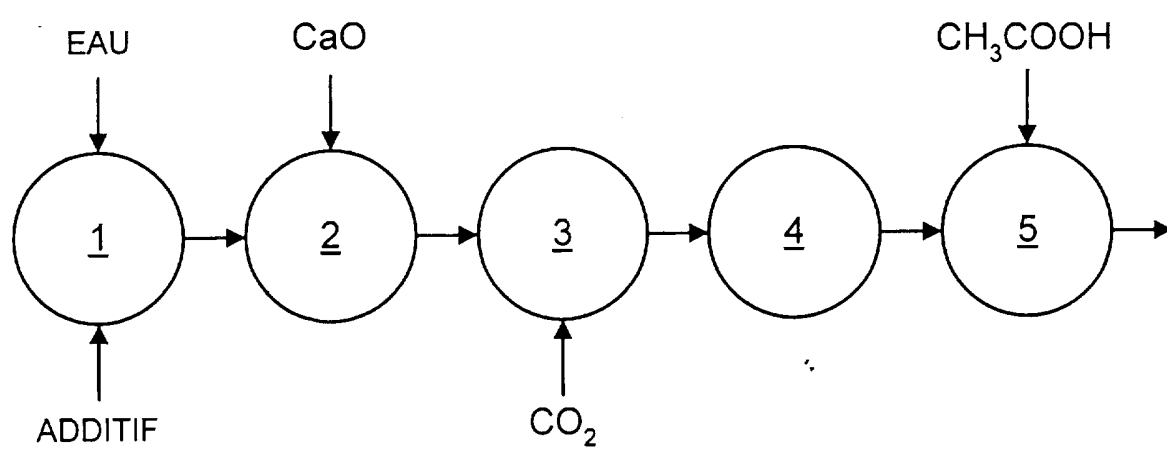
15. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend, avant ladite addition, une décomposition de l'additif dans la suspension de particules de carbonate de calcium.

16. Procédé de fabrication de papier ou de carton à partir d'une suspension de fibres cellulosiques, préparée à partir d'une suspension de particules de carbonate de calcium suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant une application de cette suspension de fibres cellulosiques sur un support poreux, et éventuellement une récupération des eaux d'égouttage provenant du support poreux.

17. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce qu'on utilise au moins partiellement les eaux d'égouttage pour la

- 16 -

préparation d'une suspension de particules de carbonate de calcium suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, cette suspension de particules de carbonate de calcium étant alors réutilisée pour la préparation d'une suspension de fibres cellulosiques.



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Rapport de recherche de type international
établi en vertu de l'article 21 § 9
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		RÉFÉRENCE DU DÉPOSANT OU DU MANDATAIRE OBEB 402.010	
Demande nationale belge n° 9800409		Date du dépôt 27 mei 1998	
		Date de priorité revendiquée	
Déposant (nom) S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT			
Date de requête de la recherche de type international --		Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale SN 31259 BE	
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Int.Cl. ⁶ : C 01 F 11/18, C 09 C 1/02, D 21 H 19/46, D 21 H 17/67			
II. DOMAINES RECHERCHES			
Documentation minimale consultée			
Système de classification		Symboles de la classification	
Int.Cl. ⁶ :		C 01 F, C 09 C, D 21 H	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés			
III. ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDEICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			
IV. ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 9800409

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C01F11/18 C09C1/02 D21H19/46 D21H17/67

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C01F C09C D21H

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 196 05 970 A (HAINDL PAPIER GMBH) 17 juillet 1997 voir page 4, ligne 41 - ligne 44; revendications 1,2,5; exemples 1,2; tableau 2	1-3,6,7, 9,16,17
X	EP 0 281 134 A (MD PAPIER GMBH) 7 septembre 1988 voir le document en entier	1-3,6,7, 9,16,17
A	US 5 449 402 A (WHALEN-SHAW MICHAEL) 12 septembre 1995 voir colonne 5, ligne 58 - colonne 6, ligne 20; revendication 42	
A	DE 44 10 662 C (JUNGBUNZLAUER LADENBURG GMBH) 21 septembre 1995	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt 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, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant 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 par rapport au document considéré isolément

"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

Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée

15 janvier 1999

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zalm, W

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
E	WO 98 29601 A (MINERALS TECH INC) 9 juillet 1998 voir revendications 1,6,21-24; exemple 1 -----	1,4,5,7, 8,10,16, 17

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n°

BE 9800409

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19605970	A	17-07-1997	EP 0790135 A	20-08-1997
EP 0281134	A	07-09-1988	DE 3707221 A	15-09-1988
			DE 3868331 A	26-03-1992
			FI 881014 A,B,	07-09-1988
			JP 63235377 A	30-09-1988
US 5449402	A	12-09-1995	AUCUN	
DE 4410662	C	21-09-1995	AT 166665 T	15-06-1998
			CZ 9602819 A	13-08-1997
			DE 59502348 D	02-07-1998
			WO 9526383 A	05-10-1995
			EP 0753029 A	15-01-1997
			ES 2119420 T	01-10-1998
			FI 963825 A	25-09-1996
WO 9829601	A	09-07-1998	AU 6316398 A	31-07-1998