



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2011/11/17  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2012/05/24  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2017/05/16  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2013/05/01  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: IB 2011/002724  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2012/066410  
(30) Priorités/Priorities: 2010/11/19 (EP10014783.4);  
2010/11/22 (US61/415,907)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09C 1/02* (2006.01)  
(72) Inventeurs/Inventors:  
GANE, PATRICK A.C., CH;  
BURI, MATTHIAS, CH;  
RENTSCH, SAMUEL, CH  
(73) Propriétaire/Owner:  
OMYA INTERNATIONAL AG, CH  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE SUSPENSIONS AQUEUSES DE MATIERES MINERALES AU MOYEN  
D'AMINES EN COMBINAISON AVEC DES POLYMERES VINYL-CARBOXYLIQUES  
(54) Title: METHOD FOR PREPARING AQUEOUS SUSPENSIONS OF MINERAL MATERIALS USING AMINES IN  
COMBINATION WITH VINYL CARBOXYLIC POLYMERS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne la préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale par dispersion et/ou broyage en présence d'au moins une amine et d'un polymère vinyl- carboxylique, l'amine permettant de réduire la quantité dudit polymère ainsi que l'utilisation de la suspension obtenue.



**(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**  
**24 mai 2012 (24.05.2012)**

**WIPO | PCT**

**(10) Numéro de publication internationale**  
**WO 2012/066410 A1**

**(51) Classification internationale des brevets :**  
**C09C 1/02** (2006.01)

**(21) Numéro de la demande internationale :**  
PCT/IB2011/002724

**(22) Date de dépôt international :**  
17 novembre 2011 (17.11.2011)

**(25) Langue de dépôt :** français

**(26) Langue de publication :** français

**(30) Données relatives à la priorité :**  
10014783.4 19 novembre 2010 (19.11.2010) EP  
61/415,907 22 novembre 2010 (22.11.2010) US

**(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : OMYA  
DEVELOPMENT AG** [CH/CH]; Baslerstrasse 42, CH-  
4665 Oftringen (CH).

**(72) Inventeurs; et**

**(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GANE, Pa-  
trick, A., C.** [GB/GB]. **BURI, Matthias** [CH/CH].  
**RENTSCH, Samuel** [CH/CH].

**(74) Mandataire : RICHEBOURG, Michel;** "Le Clos du  
Golf", 69 rue Saint-Simon, F-42000 Saint-Etienne (FR).

**(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,**

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO** (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

**Publiée :**

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

**(54) Title : METHOD FOR PREPARING AQUEOUS SUSPENSIONS OF MINERAL MATERIALS USING AMINES IN COM-  
BINATION WITH VINYL CARBOXYLIC POLYMERS**

**(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE SUSPENSIONS AQUEUSE DE MATIERES MINERALES AU MOYEN  
D'AMINES EN COMBINAISON AVEC DES POLYMERES VINYL-CARBOXYLIQUES**

**(57) Abstract :** The invention relates to the preparation of an aqueous suspension of mineral material by means of dispersion and/or grinding in the presence of at least one amine and one vinyl carboxylic polymer, in which the amine makes it possible to reduce the amount of polymer. The invention also relates to the use of the suspension obtained.

**(57) Abrégé :** L'invention concerne la préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale par dispersion et/ou broyage en présence d'au moins une amine et d'un polymère vinyl- carboxylique, l'amine permettant de réduire la quantité dudit polymère ainsi que l'utilisation de la suspension obtenue.



**WO 2012/066410 A1**



**PROCEDE DE PREPARATION DE SUSPENSIONS AQUEUSES DE  
MATIERES MINERALES AU MOYEN D'AMINES EN COMBINAISON AVEC  
DES POLYMERES VINYL-CARBOXYLIQUES.**

5        La présente invention est relative aux agents mis en œuvre pour disperser ou pour aider au broyage de matières minérales en milieu humide.

Elle permet à l'homme du métier de minimiser la quantité de polymères vinyl-carboxyliques, communément mis en œuvre dans ces opérations, sans pour autant  
10        altérer la stabilité et l'extrait sec des suspensions aqueuses de matières minérales ainsi fabriquées. Cette invention repose sur la mise en œuvre d'amines, en combinaison avec lesdits polymères vinyl-carboxyliques. De manière surprenante et avantageuse, on parvient alors à réduire la quantité de polymères vinyl-carboxyliques mis en oeuvre, tout en maintenant les propriétés précitées à un niveau au moins équivalent à celui  
15        obtenu sans ajout d'amines dans les conditions spécifiées par la présente invention.

L'industrie minière est une grande consommatrice de produits chimiques. Ceux-ci sont utilisés dans les différentes étapes de transformation/modification/traitement que subissent les matières minérales. Ainsi, dans le cas du carbonate de calcium d'origine  
20        naturelle ou synthétique, l'homme du métier réalise de nombreuses opérations dites de "broyage" (réduction de la taille granulométrique des particules) à sec ou plus fréquemment en milieu humide, ou de "dispersion" (mise en suspension des particules dans un liquide).

25        Ces deux opérations sont rendues plus aisées par la mise en œuvre respectivement d'agents d'aide au broyage et d'agents dispersants. Le rôle des agents de broyage est de minimiser la limite d'écoulement de la suspension lors de l'opération de broyage et ce, de manière à augmenter la productivité du broyeur ; on facilite ainsi l'action mécanique d'attrition et de fragmentation des particules. Quant aux agents dispersants, ils  
30        permettent de maintenir la viscosité d'une suspension dans des plages acceptables au fur et à mesure qu'on y introduit les matières minérales ; ceci permet d'augmenter l'extrait sec tout en gardant un niveau de viscosité suffisamment bas pour manipuler la suspension et la stocker sans risque de sédimentation.

L'art antérieur est particulièrement riche au sujet de tels additifs. Depuis de nombreuses années, on sait que les homopolymères de l'acide acrylique constituent des agents efficaces pour aider à la dispersion ou au broyage en milieu humide du carbonate de calcium. En guise de référence, on pourra se reporter aux documents FR 2 539 137 A1, FR 2 683 536 A1, FR 2 683 537 A1, FR 2 683 538 A1, FR 2 683 539 A1 et FR 2 802 830 A1, FR 2 818 165 A1 qui illustrent de nombreuses variantes de ces homopolymères, en fonction de leur poids moléculaire et de leur neutralisation.

Pour le même type d'application, il est également intéressant de copolymériser l'acide acrylique avec un autre monomère carboxylique, tel que par exemple l'acide méthacrylique ou l'acide maléique (voir à ce sujet les documents EP 0850 685 A1 et FR 2 903 618 A1) et/ou avec un autre monomère à insaturation éthylénique mais sans fonction carboxylique, comme un ester (méth)acrylique : cette dernière variante est décrite dans les documents cités au paragraphe précédent.

Ceci étant, du point de vue de la législation et des exigences environnementales, diminuer la quantité de polymère mis en œuvre reste une priorité pour l'homme du métier, pour autant qu'elle s'accommode d'un niveau de performances équivalent à celui obtenu jusqu'alors. Parmi ces performances, on met particulièrement en avant la stabilité des suspensions aqueuses fabriquées, comme déterminée par des mesures de viscosité Brookfield™ à différents instants, et l'extrait sec final exprimé en % en poids sec de matières minérales par rapport au poids total desdites suspensions.

A cet égard, le document FR 2 894 846 A1 enseigne la mise en œuvre de composés fluorés avec des polyacrylates de l'art antérieur, permettant ainsi de diminuer leur dose dans des procédés de dispersion et de broyage de matières minérales. Néanmoins, lesdits composés fluorés demeurent des produits rares et chers, eux-mêmes susceptibles d'avoir un impact négatif sur l'environnement.

On sait également que réduire l'indice de polymolécularité des polymères acryliques confère à ces derniers des propriétés de dispersion et d'aide au broyage améliorées. Pour ce faire, une méthode consiste à isoler, pour un polymère donné, les chaînes d'un



certain poids moléculaire par des techniques de séparation, statiques ou dynamiques, en présence de solvants, tel que décrit dans le document EP 0 499 267 A1. Un autre moyen repose sur la mise en œuvre de la polymérisation radicalaire dite « contrôlée » (PRC). Ce terme fait référence à des techniques de synthèse basées sur l'utilisation d'agents de transfert de chaîne particuliers, comme des xanthates ou des trithiocarbonates (voir les documents EP 1 529 065 A1 et EP 1 377 615A1 ).

En réduisant l'indice de polymolécularité des polymères acryliques fabriqués, on augmente leur capacité à disperser ou à faciliter le broyage d'une matière minérale dans l'eau. Ceci est notamment décrit dans les documents « Dispersion of calcite by poly(sodium acrylate) prepared by Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization » (Polymer (2005), 46(19), pp. 8565-8572) et « Synthesis and Characterization of Poly(acrylic acid) Produced by RAFT Polymerization. Application as a Very Efficient Dispersant of CaCO<sub>3</sub>, Kaolin, and TiO<sub>2</sub> » (Macromolecules (2003), 36(9), pp. 3066-3077).

Toutefois, ces dernières solutions basées sur des techniques de séparation ou de PRC, sont parfois difficiles à mettre en œuvre : elles nécessitent des installations spécifiques dont ne dispose pas forcément toute unité industrielle. Enfin, la Demande de Brevet Française FR 2 940 141 porte sur la neutralisation de polyacrylates par l'hydroxyde de lithium, permettant de diminuer la quantité de polymère pour disperser et/ou faciliter le broyage dans l'eau du carbonate de calcium. Néanmoins, l'hydroxyde de lithium qui fait également l'objet de la demande de brevet WO 2010/063757 demeure un composé extrêmement onéreux, qui n'est pas sans poser de graves problèmes environnementaux (voir les dispositions portant sur le recyclage de ce composé).

Proposer une solution simple permettant d'améliorer les performances des polyacrylates de l'art antérieur comme agents dispersants et d'aide au broyage de matières minérales en milieu aqueux, c'est-à-dire permettant d'en diminuer la quantité pour un niveau de performances équivalent, constitue à ce jour un problème non résolu de manière satisfaisante.

Poursuivant ses recherches dans ce domaine, la Demanderesse est parvenue à mettre au point un procédé de fabrication d'une suspension aqueuse de matière minérale par dispersion et/ou broyage en présence d'au moins une amine et d'au moins un polymère vinyl-carboxylique, comme agent permettant de réduire la quantité dudit polymère, ce dernier étant totalement neutralisé par un agent autre que l'amine.

De manière tout à fait inattendue, la combinaison entre l'amine et le polymère vinyl-carboxylique permet de disperser et/ou de faciliter le broyage en milieu aqueux d'une matière minérale, de manière plus efficace que le polymère acrylique utilisé sans l'amine. On démontre que, pour un niveau de performances au moins équivalent (en terme d'extrait sec et de viscosité Brookfield™ mesurée à 10 tours / minute et ce, pour une granulométrie donnée), on parvient selon l'invention à réduire la quantité de polymère vinyl-carboxylique mis en œuvre.

Un exemple d'amine mise en œuvre selon l'invention est l'AMP (2-amino-2-méthyl 1-propanol ; n° CAS = 124-68-5). En outre, selon une variante préférée de l'invention, les amines mises en œuvre possèdent la formule particulière (I) qui sera explicitée plus loin. On démontre alors que celles-ci s'avèrent plus performantes que l'AMP, pour améliorer l'efficacité du système dispersant selon les paramètres évoqués plus haut. On indique en outre que ces amines de formule (I) sont déjà connues, notamment comme agents permettant de développer la force colorante d'une peinture (voir le document WO 2009 / 087330 A1 ).

Dans l'art antérieur, l'AMP a déjà été mise en œuvre avec un polymère acrylique pour disperser une matière minérale. On pourra se reporter au document US 4 370 171 A1 qui enseigne la combinaison de certaines alcanolamines avec des polymères acryliques, en vue de disperser du carbonate de calcium. Selon l'exemple 1 de ce document, on pourra constater que la combinaison revendiquée consiste en fait à prémélanger le dispersant acrylique non neutralisé avec une alcanolamine : en ce sens, le dispersant acide est neutralisé par l'alcanolamine. Ceci n'est pas le cas de notre invention où le polymère acrylique est totalement neutralisé par un agent différent de l'amine.



De plus, rien dans le document US 4 370 171 A1 ne suggère que les alcanolamines décrites permettraient de réduire la quantité de polymère acrylique, sans affecter les performances du système dispersant. De plus, les ratio massiques alcanolamine:dispersant sont compris entre 0,5:1 et 1,5:1 dans ce document : ceci ne décrit ni ne suggère le ratio préféré de notre invention qui est compris entre 0,05:1 et 0,35-1. Enfin, selon une autre caractéristique préférée de notre invention non divulguée ni suggérée dans l'état de la technique, les composés de formule (I) conduisent à des performances particulièrement intéressantes, en terme d'extrait sec et de rhéologie des suspensions aqueuses fabriquées.

10

Aussi, un premier objet de la présente invention réside dans le procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale comprenant les étapes :

- a) de mettre à disposition au moins une matière minérale,
- b) de préparer une suspension aqueuse comprenant au moins la matière minérale de l'étape a),
- c) de broyer la matière minérale de la suspension aqueuse de l'étape b),
- d) et éventuellement de sélectionner et/ou concentrer la suspension aqueuse de l'étape c) avant de disperser le concentrat obtenu

caractérisé en ce qu'on ajoute au moins une amine et un polymère vinyl-carboxylique totalement neutralisé par un agent de neutralisation différent d'une amine entre les étapes a) et/ou b) et/ou c) ou pendant l'étape c) ou après l'étape c) pendant ou après la mise en dispersion du concentrat obtenu.

Par « préparer une suspension aqueuse comprenant au moins la matière minérale », on entend dans la présente demande de brevet « former une suspension aqueuse » par ajout de la matière minérale dans l'eau sous agitation avec ou sans addition de dispersants jusqu'à l'obtention d'un extrait sec, exprimé en pourcentage en poids sec de matière minérale par rapport au poids total de la suspension, compris entre 10% et 82%.

Par « sélectionner », on entend dans la présente demande de brevet « éliminer les particules grossières ayant une taille de particules supérieures à 45  $\mu\text{m}$  » par tout moyen connu de l'homme du métier, notamment par la mise en œuvre de tamis ou de sélecteurs.

Par « concentrer », on entend dans la présente demande de brevet « augmenter la teneur en matière minérale sèche de la suspension aqueuse obtenue à l'étape c) » de sorte que le concentrat obtenu dans le contexte de cette demande de brevet est reconnu par l'homme du métier résulter des moyens de concentration connus dans l'art antérieur, tels que la concentration mécanique, par exemple par la mise en œuvre de centrifuge ou de filtre-presse ou de tube-presse ou de leurs combinaisons, ou tels que la concentration thermique, par exemple l'évaporation ou tels qu'une combinaison de concentration mécanique et thermique. Le concentrat obtenu de la sorte est aussi connu sous les synonymes de « gâteau » ou « filter cake ».

Selon un autre aspect, l'invention vise aussi un procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale comprenant la dispersion et/ou le broyage d'une suspension aqueuse comprenant au moins une matière minérale en présence d'au moins une amine et d'un polymère vinyl-carboxylique totalement neutralisé par un agent de neutralisation choisi parmi les hydroxydes et/ou oxydes de calcium, de magnésium, ou parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium et leurs mélanges, dans lequel le ratio massique amine:polymère vinyl-carboxylique est compris entre 0,05:1 et 0,35:1

Ce procédé est aussi caractérisé en ce que le ratio massique amine:polymère vinyl-carboxylique est compris entre 0,05:1 et 0,35:1, préférentiellement entre 0,10:1 et 0,30:1.

Selon une première variante, ce procédé est caractérisé en ce que l'amine est choisie parmi la diméthylamine, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la N-méthyléthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanolamine, la 2,3,4,6,7,8,9,10-octahydropyrimido[1,2-a]azepine (DBU ; n° CAS = 6674-22-2), la 2,2'-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO ; n° CAS = 280-57-9).

Dans une deuxième variante plus préférée, ce procédé est aussi caractérisé en ce que l'amine répond à la formule (I) :



avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  identiques ou différents, choisis parmi :

un radical alkyle ou oxyalkylé linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone,

un radical cyclo-alkyle ayant de 3 à 12 atomes de carbone,

un radical hydroxy-alkyle linéaire ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

étant entendu que :

au plus un groupe  $\text{R}_2$  ou  $\text{R}_3$  représente l'hydrogène,

au moins un des groupes  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  comporte un groupement OH,



- au moins un des groupes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  comporte au moins une ramification en position  $\alpha$  de l'atome d'azote.

5 Selon cette variante, ce procédé est aussi caractérisé en ce que, dans la formule (I),  $R_1$  représente l'hydrogène,  $R_2$  et  $R_3$  étant identiques ou différents, choisis parmi :

- un radical alkyle ou oxyalkylé linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
- un radical cyclo-alkyle ayant de 3 à 12 atomes de carbone,
- un radical hydroxy-alkyle linéaire ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

10 étant entendu que :

- au plus un des groupe  $R_2$  ou  $R_3$  comporte un groupement OH,
- au moins un des groupe  $R_2$  ou  $R_3$  comporte au moins une ramification en position  $\alpha$  de l'atome d'azote.

15 Selon cette variante, ce procédé est aussi caractérisé en ce que, dans la formule (I), chaque radical alkyle ou oxyalkylé ou cyclo-alkyle comporte de 3 à 10, préférentiellement de 3 à 8 atomes de carbone.

20 Selon cette variante, ce procédé est aussi caractérisé en ce que, dans la formule (I), le ou les radicaux porteurs du groupement OH comporte 2 ou 3, préférentiellement 2 atomes de carbone.

Selon cette variante, ce procédé est aussi caractérisée en ce que, dans la formule (I),  $R_1$  représente l'hydrogène,  $R_2$  et  $R_3$  étant identiques ou différents, choisis parmi :

- 25
- un radical alkyle linéaire ou ramifié ou oxyalkylé ayant de 3 à 8 atomes de carbone,
  - un radical cyclo-alkyle ayant de 6 à 10 atomes de carbone,
  - un radical hydroxy-alkyle linéaire ayant de 2 à 3, préférentiellement 2 atomes de carbone,

30 étant entendu que :

- au moins un des groupe  $R_2$  ou  $R_3$  comporte un groupement OH,
- au moins un des groupe  $R_2$  ou  $R_3$  comporte au moins une ramification en position  $\alpha$  de l'atome d'azote.

Selon cette variante, ce procédé est aussi caractérisée en ce que l'amine est choisie parmi :

- la N-(1-méthylpropyl)-N-(2-hydroxyéthylamine),
- 5        - la N-(1,3-diméthylbutyl)-N-(2-hydroxyéthylamine),
- la N-(1-éthyl-3-méthylpentyl)-N-(2-hydroxyéthylamine),
- la N-(3,3',5-triméthylcyclohexyl)-N-(2-hydroxyéthylamine),
- la N-(4-hydroxycyclohexyl)-N-(2-hydroxyéthylamine).

10        D'autres amines peuvent aussi être mises en œuvre. On pourra citer les polyamines lourdes telles que la piperazine substituée ou non, l'amino ethyl piperazine substituée ou non, l'amino ethyl éthanol amine, les polyether amines, les amines primaires avec des polyéthylène et/ou polypropylène glycol, les éthylènes amines telles que la 2-  
15        (diéthylamino) éthyl amine, la 2-(diisopropylamino) éthyl amine, la pentamethyldiethylenetriamine ou encore la N-(2-aminoethyl)ethanol amine, les propylène amines telles que la N3-amine (3-(2-aminoethylamino)propylamine, la 1,3-diaminopropane, les morpholines substituées telles que la N-éthylmorpholine, la N-méthylmorpholine. On pourra également citer les produits commercialisés sous la  
20        marque Alpamine™ par le groupe Arkema, et plus particulièrement l'Alpamine™ N72.

20

Le poids moléculaire des polymères mis en œuvre n'est pas déterminant, pour autant qu'il ne soit pas trop élevé auquel cas, ledit polymère se comporte comme un agent épaississant du milieu. On peut chiffrer à environ 300 000 g/mol la valeur maximale de ce poids moléculaire. En outre, l'homme du métier sait comment réguler et adapter ce  
25        poids moléculaire ; il pourra notamment se reporter aux documents cités au début de la Demande relatant différents polymères acryliques mis en œuvre pour disperser ou faciliter le broyage dans l'eau une matière minérale.

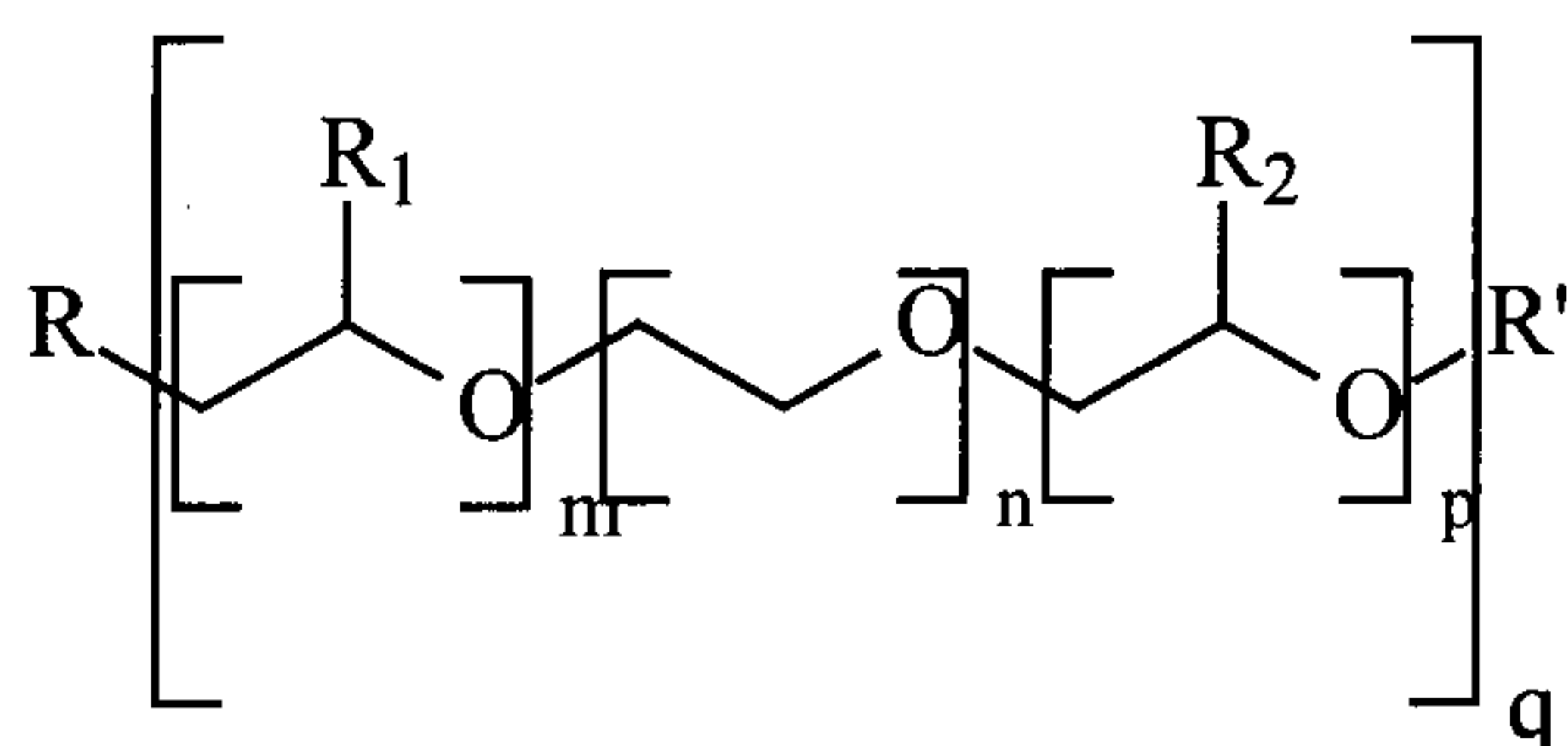
Ce procédé est aussi caractérisé en ce que le polymère vinyl-carboxylique est totalement  
30        neutralisé par au moins un agent de neutralisation choisi parmi les hydroxydes et / ou oxydes de calcium, de magnésium, ou parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium et leurs mélanges.



Ce procédé est aussi caractérisé en ce que ledit polymère vinyl-carboxylique est un homopolymère de l'acide acrylique ou un copolymère de l'acide acrylique avec un autre monomère.

- 5 Ce procédé est aussi caractérisé en ce que, pour le copolymère de l'acide acrylique avec un autre monomère, cet autre monomère est choisi parmi l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl propane sulfonique, les esters phosphoriques des (méth)acrylates d'alkylène glycol et les monomères non ioniques de formule (II) :

10



- 15 dans laquelle m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul, R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyles, R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable.

- 20 Ce procédé est aussi caractérisé en ce que ladite suspension aqueuse, après dispersion et/ou broyage, présente un extrait sec exprimé en pourcentage en poids sec de matière minérale par rapport à son poids total, compris entre 10 % et 82 %, préférentiellement entre 50 % et 81 %, très préférentiellement entre 65 % et 78 %.

- 25 Ce procédé est aussi caractérisé en ce que ladite suspension aqueuse présente une teneur en poids sec de polymère acrylique, par rapport au poids sec total de matière minérale, comprise entre 0,01 % et 5,00 %, préférentiellement entre 0,01 % et 2,00 %, et très préférentiellement entre 0,05 % et 1,00 %.

Ce procédé est aussi caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel, synthétique ou précipité, le talc, le kaolin, et leurs mélanges, préférentiellement parmi le carbonate de calcium naturel, synthétique ou précipité et leurs mélanges, et est préférentiellement un carbonate de calcium naturel.

5

Ce carbonate de calcium naturel est préférentiellement choisi parmi le calcaire, le marbre, la calcite, la craie, la dolomite et leurs mélanges.

10

Les exemples qui suivent permettront d'illustrer l'invention, sans toutefois en limiter la portée.



## EXEMPLES

Toutes les répartitions granulométriques ainsi que les diamètres indiqués sont déterminés avec un appareil Sedigraph™ 5100, commercialisé par la société  
5 MICROMERITICS™.

Dans tous les essais, les ppm de produits secs sont indiqués par rapport au poids sec de matière minérale utilisée.

### 10 Exemple 1

Cet exemple décrit le broyage d'un carbonate de calcium naturel (calcite d'Orgon-France-) dans l'eau, par mise en œuvre au cours de l'étape de broyage d'un homopolymère de l'acide acrylique, seul ou en combinaison avec certaines amines.

15 Le broyage est réalisé sur un dispositif de laboratoire de type Dyno Mill™ de type KDL, le volume de la chambre de broyage étant de 1,4 litre, et dont le corps broyant est constitué de 2 500 grammes de billes de corindon de diamètre compris entre 0,6 et 1 mm.

De manière pratique, on introduit d'abord le polymère acrylique, puis l'amine, et on  
20 réalise l'opération de broyage.

En outre, le broyage est réalisé selon des techniques bien connues de l'homme du métier, et notamment décrites dans les documents FR 2 539 137 A1, FR 2 683 536 A1, FR 2 683 537 A1, FR 2 683 538 A1, FR 2 683 539 A1 et FR 2 802 830 A1 et FR 2 818 165 A1.

25

#### Essai n° 1-a

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 3 500 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 70 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion sodium et 30 % par l'ion calcium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC  
30 égal à 5 500 g/mol.

Essai n° 1-b

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 3 500 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont la totalité des sites carboxyliques est neutralisée par une amine qui est la 2-amino-2-méthyl-1-propanol, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol. Cet essai illustre donc l'art antérieur tel que décrit dans le document US 4 370 171 A1 déjà discuté auparavant, où le dispersant est préalablement neutralisé avec une alcanolamine.

10

Essai n° 2

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 3 300 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 70 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion sodium et 30 % par l'ion calcium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm d'une amine de formule (I) qui est la N-(1-méthylpropyl)-N-(2-hydroxyéthylamine).

15

Essai n° 3

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 3 150 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 70 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion sodium et 30 % par l'ion calcium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égale à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm d'une amine de formule (I) qui est la N-(1-méthylpropyl)-N-(2-hydroxyéthylamine).

20

25

Pour chacun des essais n° 1 à 3, les mesures des extraits secs (ES), du pourcentage en poids de particules ayant un diamètre inférieure à 2 µm (% < 2 µm) et des viscosités Brookfield™ à 25 °C et à 10 tours / minute à t=0 (Bk10 t0) et à t=8 jours après agitation (Bk10 t8) sont indiquées dans le tableau 1.

30



Essai n°	1-a	1-b	2	3
Art Antérieur INvention	AA	AA	IN	IN
Dispersant (ppm)	3500	3500	3300	3150
Amine (ppm)	0	0	800	800
ES (%)	78,3	78,3	78,4	78,5
% < 2 µm	59	59	60	59,5
Bk10 t0 (mPa.s)	180	180	200	200
Bk10 t8 (mPa.s)	200	195	180	190

**Tableau 1**

- 5 Ces résultats démontrent que l'ajout d'une amine permet de diminuer la dose de dispersant acrylique mis en œuvre, pour des valeurs de viscosités Brookfield™ comparables et stables dans le temps.

## 10 Exemple 2

Cet exemple décrit le broyage d'un carbonate de calcium naturel (calcite d'Orgon-France-) dans l'eau en présence d'un homopolymère de l'acide acrylique et d'éventuellement une amine.

- 15 Le broyage est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple précédent, à l'exception de l'essai n° 8, où l'amine est introduite dans la suspension, après broyage.

### Essai n° 4

- 20 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 4 500 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, totalement neutralisé par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol.

### Essai n° 5

- 25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 4 500 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, totalement neutralisé par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que

déterminé par GPC égale à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm d'une amine de formule (I) qui est la N-(1-méthylpropyl)-N-(2-hydroxyéthylamine).

5     Essai n° 6

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 4 500 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, totalement neutralisé par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm de 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP).

10

Essai n° 7

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 4 000 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, totalement neutralisé par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm d'une amine de formule (I) qui est la N-(1-méthylpropyl)-N-(2-hydroxyéthylamine).

15

Essai n° 8

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre au cours de l'étape de broyage 4 500 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, totalement neutralisé par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol. 800 ppm d'une amine de formule (I) qui est la N-(1-méthylpropyl)-N-(2-hydroxyéthylamine) ont ensuite été introduits dans la suspension, après broyage.

25

Pour chacun des essais n° 4 à 8, les mesures des extraits secs (ES), du pourcentage en poids de particules ayant un diamètre inférieur à 2 µm (% < 2 µm) et des viscosités Brookfield™ à 25 °C et à 10 tours / minute à t=0 (Bk10 t0) et à t=8 jours après agitation (Bk10 t8) sont indiquées dans le tableau 2.

30



Essai n°	4	5	6	7	8
Art Antérieur INvention	AA	IN	IN	IN	IN
Dispersant (ppm)	4500	4500	4500	4000	4500
Amine (ppm)	0	800	800	800	800
ES (%)	76,0	76,1	76,2	76,2	76,2
% < 2 $\mu$ m	88,3	88,4	88,4	88,4	88,4
Bk10 t0 (mPa.s)	1570	770	770	800	790
Bk10 t8 (mPa.s)	2940	1470	2010	1980	1780

**Tableau 2**

Les résultats selon les essais n° 5, 6 et 8 en comparaison avec ceux obtenus selon l'essai n° 4, démontrent que l'addition d'une amine permet de diminuer la valeur des viscosités Brookfield™, pour une même dose de dispersant acrylique.

L'essai n° 7 démontre quant à lui qu'il est possible de réduire la quantité de dispersant acrylique par ajout d'une amine, tout en réduisant également la valeur des viscosités Brookfield™.

Enfin, l'amine de formule (I) mise en œuvre dans l'essai n° 5 permet d'obtenir de meilleurs résultats que l'AMP selon l'essai n° 6. Ce résultat est même confirmé pour une dose de dispersant acrylique inférieure dans le cas de l'amine de formule (I), selon les essais n° 7 et 8.

15

**Exemple 3**

Cet exemple décrit le broyage d'un carbonate de calcium naturel (calcite d'Orgon-France-) dans l'eau, par mise en œuvre au cours de l'étape de broyage d'un homopolymère de l'acide acrylique, seul ou en combinaison avec certaines amines.

20

Le broyage est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

Essai n° 9

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 6 500 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion

25

magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol.

#### Essai n° 10

5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 6 500 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm de 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP).

10

#### Essai n° 11

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 5 850 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm de 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP).

15

#### Essai n° 12

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 5 850 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm d'une amine de formule (I) qui est la N-(1-méthylpropyl)-N-(2-hydroxyéthylamine).

20

25

#### Essai n° 13

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 5 850 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm de 2-aminoéthanol (éthanamine ; n° CAS = 141-43-5).

30



Essai n° 14

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 5 850 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm de 2,2'-Iminodiéthanol (diéthanolamine ; n° CAS = 111-42-2).

Essai n° 15

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 5 850 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm de 2,2',2''-Nitrilotriéthanol (triéthanolamine ; n° CAS = 102-71-6).

Essai n° 16

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 5 850 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm de 2,3,4,6,7,8,9,10-octahydropyrimido[1,2-a]azepine (DBU ; n° CAS = 6674-22-2).

Essai n° 17

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 5 850 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 800 ppm de 2,2'-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO ; n° CAS = 280-57-9).

Essai n° 18

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 5 850 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec un mélange d'amines constitué de 400

ppm d'une amine de formule (I) qui est la N-(1-méthylpropyl)-N-(2-hydroxyéthylamine) et 400 ppm de 2-aminoéthanol (éthanolamine ; n° CAS = 141-43-5).

- 5 Pour les essais n° 9 à 18, les mesures des extraits secs (ES), du pourcentage en poids de particules ayant un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  ( $\% < 2 \mu\text{m}$ ) et des viscosités Brookfield™ à 25 °C et à 10 tours / minute à t=0 (Bk10 t0) et à t=8 jours après agitation (Bk10 t8) sont indiquées dans le tableau 3.

Essai n°	9	10	11	12	13
Art Antérieur INvention	AA	IN	IN	IN	IN
Dispersant (ppm)	6500	6500	5850	5850	5850
Amine (ppm)	0	800	800	800	800
ES (%)	78,4	80	78,4	78,4	78,3
$\% < 2 \mu\text{m}$	88,3	88,4	88,4	88,4	88,3
Bk10 t0 (mPa.s)	4180	1580	1010	870	3790
Bk10 t8 (mPa.s)	5500	1300	1070	840	3170

10

Essai n°	14	15	16	17	18
Art Antérieur INvention	IN	IN	IN	IN	IN
Dispersant (ppm)	5850	5850	5850	5850	5850
Amine (ppm)	800	800	800	800	800
ES (%)	78,5	78,4	78,4	78,4	78,4
$\% < 2 \mu\text{m}$	88,4	88,4	88,4	88,4	88,3
Bk10 t0 (mPa.s)	1670	2310	2190	1990	2310
Bk10 t8 (mPa.s)	2550	2440	3040	2080	2100

**Tableau 3**



Par comparaison entre les essais n° 9 et 10 réalisés à dose équivalente de polymère acrylique, on montre que l'amine permet de broyer à plus haut extrait sec, tout en diminuant les valeurs de viscosités Brookfield™.

5 Les essais n° 11 à 18, par comparaison avec l'essai n° 9, démontrent qu'en ajoutant une amine, on parvient à réduire la quantité de polymère acrylique, tout en obtenant pour le même extrait sec des valeurs de viscosités Brookfield moins élevées.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour l'amine de formule (I) selon l'essai n° 12.

Enfin, on a réalisé un dernier essai n° 19, hors invention, illustrant une dose identique pour le polymère et l'amine (comme selon le document US 4 370 171 A1).

10 Il met en œuvre 2 900 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 2 900 ppm de N-(1-méthylpropyl)-N-(2-hydroxyéthylamine).

15 On n'est pas parvenu à broyer à extrait sec de 77 %, de manière à obtenir 88 % en poids de particules ayant un diamètre inférieur à 2 µm comme dans les autres essais : la suspension s'avérait ici beaucoup trop visqueuse.

#### Exemple 4

20

Dans les essais qui suivent, un carbonate de calcium grossier (calcite d'Orgon-France-) est mis en suspension dans l'eau à 20 % en poids de concentration. Cette suspension est agitée pour prévenir toute sédimentation ; elle circule dans un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué de 2 900 grammes de billes de corindon de diamètre compris entre 0,6 mm et 1 mm.

25

A ce stade, la répartition granulométrique des particules est telle que 60 % en poids de celles-ci ont un diamètre inférieur à 1 micron.

Le carbonate de calcium est alors concentré par tout moyen bien connu de l'homme de métier jusqu'à l'obtention de la concentration requise pour l'application égale à 67,5 % en poids de carbonate de calcium.

30

On obtient alors un gâteau de filtration qu'il est indispensable de redisperser afin qu'il devienne manipulable et ce, par mise en œuvre d'un polymère acrylique seul ou en combinaison avec une amine.

Ce procédé très particulier dit de « broyage à faible concentration sans agent dispersant puis reconcentration » est notamment décrit en détails dans le document EP 2 044 159.

5 Ces essais de dispersion de gâteau de filtration sont réalisés en présence d'un copolymère de l'acide acrylique et de l'anhydride maléïque, et éventuellement d'une amine.

#### Essai n° 20

10 Cet essai de dispersion illustre l'art antérieur ; il met en œuvre 3 500 ppm d'un copolymère de l'acide acrylique et de l'anhydride maléïque, constitué d'acide acrylique et d'anhydride maléïque dans un rapport molaire r égal à 1,36:1, de poids moléculaire égal à 19 500 g/mole et dont 100 % en mole des fonctions acides sont neutralisées par l'hydroxyde de sodium.

15

#### Essai n° 21

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 3 500 ppm du même copolymère que dans l'essai n° 1, en combinaison avec 800 ppm de N-(1-méthylpropyl)-N-(2-  
20 hydroxyéthylamine).

#### Essai n° 22

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 3 200 ppm du même copolymère que dans l'essai n° 1, en combinaison avec 800 ppm de N-(1-méthylpropyl)-N-(2-  
25 hydroxyéthylamine).

Pour les essais n° 20 à 22, les mesures des extraits secs (ES) et des viscosités Brookfield™ à 25 °C et à 10 tours / minute à t=0 (Bk10 t0) et à t=8 jours après agitation  
30 (Bk10 t8) sont indiquées dans le tableau 4.



Essai n°	20	21	22
Art Antérieur INvention	AA	IN	IN
Dispersant (ppm)	3 500	3 500	3 200
Amine (ppm)	0	800	800
ES (%)	65,3	65,2	65,4
Bk10 t0 (mPa.s)	310	160	200
Bk10 t8 (mPa.s)	600	300	580

**Tableau 4**

5 Ces résultats démontrent que l'ajout d'une amine permet, à dose constante de polymère acrylique d'améliorer la rhéologie de la suspension obtenue, ou de diminuer la quantité de dispersant acrylique tout en maintenant la viscosité Brookfield™ à un niveau quasi identique.

10

**Exemple 5**

Cet exemple décrit le broyage d'un carbonate de calcium naturel (calcite d'Orgon-France-) dans l'eau, par mise en œuvre au cours de l'étape de broyage d'un  
15 homopolymère de l'acide acrylique, seul ou en combinaison avec certaines amines. Le broyage est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

Essai n° 23

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 12 000 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion  
20 magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol.

Essai n° 24

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 10 000 ppm d'un homopolymère de l'acide acrylique, dont 50 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion  
25 magnésium et 50 % par l'ion sodium, et de poids moléculaire tel que déterminé par GPC égal à 5 500 g/mol, en combinaison avec 500 ppm de 2[(methylpropyl)amino]ethan-1-ol (CAS 35265-04-4)

Pour les essais n° 23 et 24, les mesures des extraits secs (ES), du pourcentage en poids de particules ayant un diamètre inférieure à 1  $\mu\text{m}$  ( $\% < 1 \mu\text{m}$ ) et des viscosités Brookfield™ à 25 °C et à 100 tours / minute (valeur après 1 min) à t=0 (Bk100 t0) et à t=14 jours avant et après agitation (Bk100 t14) sont indiquées dans le tableau 5.

Essai n°	23	24
Art Antérieur INvention	AA	IN
Dispersant (ppm)	12 000	10 000
Amine (ppm)	0	500
ES (%)	76.0	75.5
$\% < 1 \mu\text{m}$	78	78
Bk100 t0 (mPas)	388	311
Bk100 t14 après agitation (mPas)	351	314
Bk100 t14 avant agitation (mPas)	573	668

**Tableau 5**

Ces résultats démontrent que l'ajout d'une amine permet de diminuer la quantité de dispersant acrylique (dans cet exemple une réduction de 20% du dispersant acrylique), tout en maintenant la viscosité Brookfield™ à un niveau quasi identique et stable dans le temps.



## REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale comprenant la dispersion et/ou le broyage d'une suspension aqueuse comprenant au moins une matière minérale en présence d'au moins une amine et d'un polymère vinyl-carboxylique totalement neutralisé par un agent de neutralisation choisi parmi les hydroxydes et/ou oxydes de calcium, de magnésium, ou parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium et leurs mélanges, dans lequel le ratio massique amine:polymère vinyl- carboxylique est compris entre 0,05:1 et 0,35:1

2) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ratio massique amine:polymère vinyl- carboxylique est compris entre 0,10:1 et 0,25:1.

3) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'amine est choisie parmi la diméthylamine, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la N-méthyléthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, la triisopropanolamine, la 2,3,4,6,7,8,9,10- octahydropyrimido[1,2-a]azepine (DBU ; no CAS = 6674-22-2), la 2,2'- diazabicyclo [2.2.2] octane (DABCO ; no CAS = 280-57-9).

4) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'amine répond à la formule (I):



avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  identiques ou différents, choisis parmi:

- un radical alkyle ou oxyalkylé linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
- un radical cyclo-alkyle ayant de 3 à 12 atomes de carbone,
- un radical hydroxy-alkyle linéaire ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

étant entendu que:

- au plus un groupe  $\text{R}_2$  ou  $\text{R}_3$  représente l'hydrogène,
- au moins un des groupes  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  comporte un groupement OH,
- au moins un des groupes  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  comporte au moins une ramification en position  $\alpha$  de l'atome d'azote.

5) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 4, caractérisé en ce que, dans la formule (I),  $\text{R}_1$  représente l'hydrogène,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  étant identiques ou différents, choisis parmi:

- un radical alkyle ou oxyalkylé linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
- un radical cyclo-alkyle ayant de 3 à 12 atomes de carbone,
- un radical hydroxy-alkyle linéaire ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

étant entendu que:

- au plus un des groupe  $R_2$  ou  $R_3$  comporte un groupement OH,
- au moins un des groupe  $R_2$  ou  $R_3$  comporte au moins une ramification en position  $\alpha$  de l'atome d'azote.

6) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 4, caractérisé en ce que, dans la formule (I), chaque radical alkyle ou oxyalkylé ou cyclo-alkyle comporte de 3 à 10 atomes de carbone.

7) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 4, caractérisé en ce que, dans la formule (I), chaque radical alkyle ou oxyalkylé ou cyclo-alkyle comporte de 3 à 8 atomes de carbone.

8) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 4, caractérisé en ce que, dans la formule (I), le ou les radicaux porteurs du groupement OH comporte 3 atomes de carbone.

9) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 4, caractérisé en ce que, dans la formule (I), le ou les radicaux porteurs du groupement OH comporte 2 atomes de carbone.

10) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 4, caractérisé en ce que, dans la formule (I),  $R_1$  représente l'hydrogène,  $R_2$  et  $R_3$  étant identiques ou différents, choisis parmi:

- un radical alkyle ou oxyalkylé linéaire ou ramifié ayant de 3 à 8 atomes de carbone,
- un radical cyclo-alkyle ayant de 6 à 10 atomes de carbone,
- un radical hydroxy-alkyle linéaire ayant de 2 à 3 atomes de carbone,

étant entendu que:

- au moins un des groupe  $R_2$  ou  $R_3$  comporte un groupement OH,
- au moins un des groupe  $R_2$  ou  $R_3$  comporte au moins une ramification en position  $\alpha$  de l'atome d'azote.

11) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit radical hydroxy-alkyle linéaire a 2 atomes de carbone.

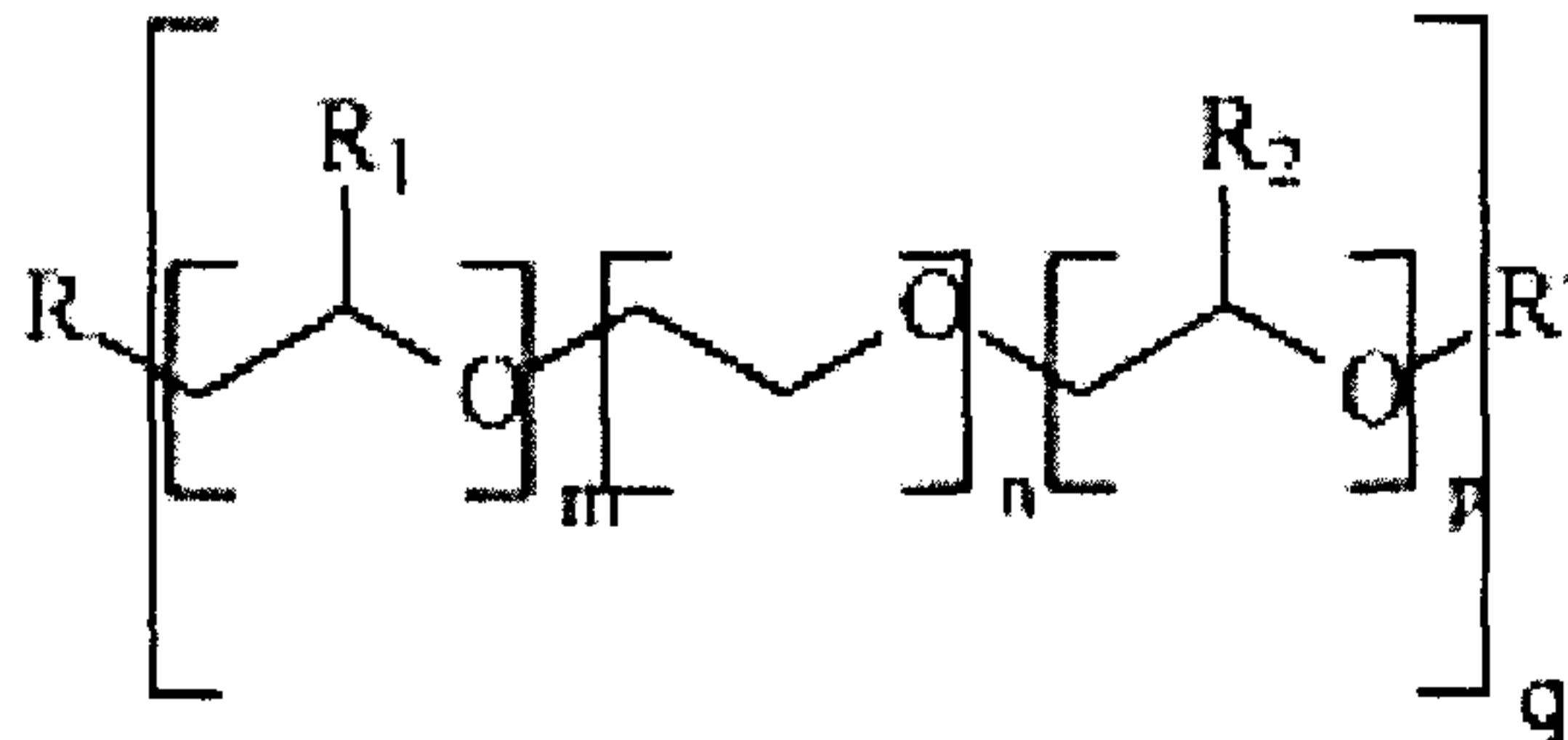


12) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, caractérisé en ce que l'amine est choisie parmi:

- la N-(1-méthylpropyl)-N-(2-hydroxyéthylamine),
- la N-(1,3-diméthylbutyl)-N-(2-hydroxyéthylamine),
- la N-(1-éthyl-3-méthylpentyl)-N-(2-hydroxyéthylamine),
- la N-(3,3',5-triméthylcyclohexyl)-N-(2-hydroxyéthylamine),
- la N-(4-hydroxycyclohexyl)-N-(2-hydroxyéthylamine).

13) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit polymère vinyl-carboxylique est un homopolymère de l'acide acrylique ou un copolymère de l'acide acrylique avec un autre monomère.

14) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que, pour le copolymère de l'acide acrylique avec un autre monomère, cet autre monomère est choisi parmi l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl propane sulfonique, les esters phosphoriques des (méth)acrylates d'alkylène glycol et les monomères non ioniques de formule (II):



dans laquelle m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul, R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyles, R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, ou un groupement ionique ou ionisable.

15) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que ladite suspension aqueuse, après dispersion et/ou broyage, présente un extrait sec exprimé en pourcentage en poids sec de matière minérale par rapport à son poids total, compris entre 10% et 82%.

- 16) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 15 dans lequel ledit extrait sec est entre 50% et 81%.
- 17) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 15 ou 16 dans lequel ledit extrait sec est entre 65% et 78%.
- 18) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que ladite suspension aqueuse présente une teneur en poids sec de polymère vinyl-carboxylique, par rapport au poids sec total de matière minérale, comprise entre 0,01% et 5,00%.
- 19) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 18, dans lequel la teneur en poids sec de polymère vinyl-carboxylique, par rapport au poids sec total de matière minérale est compris entre 0,01% et 2,00%.
- 20) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 18 ou 19, dans lequel la teneur en poids sec de polymère vinyl-carboxylique, par rapport au poids sec total de matière minérale est compris entre 0,05% et 1,00%.
- 21) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel, synthétique ou précipité, le talc, le kaolin, et leurs mélanges.
- 22) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 21, caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel, synthétique ou précipité et leurs mélanges.
- 23) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 21 ou 22, caractérisé en ce que la matière minérale est un carbonate de calcium naturel.
- 24) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 23, caractérisé en ce que le carbonate de calcium naturel est choisi parmi le calcaire, le marbre, la calcite, la craie, la dolomite et leurs mélanges.
- 25) Procédé de préparation d'une suspension aqueuse de matière minérale selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de matière minérale est concentrée après la dispersion et/ou broyage.

26) Utilisation de la suspension aqueuse de matière minérale obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 au domaine du papier, de la peinture et/ou du plastique.

27) Utilisation de la suspension aqueuse de matière minérale selon la revendication 26, dans laquelle le domaine du papier est la charge de masse et le couchage du papier.