

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②

**N° 80 18474**

---

⑤ Agent de broyage pour suspension aqueuse de matériaux minéraux en vue d'applications pigmentaires.

⑤ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). B 02 C 23/06.

② Date de dépôt..... 21 août 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④ Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 26-2-1982.

---

⑦ Déposant : COATEX SA et RAVET Georges, résidant en France.

⑦ Invention de : Gabriel Hautier.

⑦ Titulaire : *Idem* ⑦

⑦ Mandataire : Georges Ravet, Coatex, SA,  
35, cours Aristide-Briant, 69300 Caluire.

La présente invention concerne un agent amélioré de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers permettant d'obtenir une suspension aqueuse de particules minérales affinées, destinées à des applications pigmentaires de dimension inférieure à deux microns et dont au moins 75 % d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron.

L'invention concerne également un procédé amélioré de préparation par broyage d'une suspension aqueuse de matériaux minéraux dont la viscosité reste pratiquement stable dans le temps, assurant ainsi une grande facilité de manipulation et d'application, ledit procédé s'appliquant particulièrement bien au broyage d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium dont la teneur en matière sèche est d'au moins 70 % en poids, dont au moins 95 % des particules constitutives après broyage, ont une dimension inférieure à deux microns, tandis que 75 % d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron.

Depuis longtemps déjà, il est connu d'utiliser des substances minérales telles que les Carbonate, Sulfate et Silicate de Calcium, ainsi que le Dioxyde de Titane pour la préparation de produits industriels destinés aux domaines des Peintures, de l'enduction du Papier, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques, etc... .

Mais comme ces substances minérales ne possèdent pas une structure naturelle lamellaire ou feuilletée facilitant leur délitage, comme c'est le cas de certaines substances telles que les Silicates d'Aluminium habituellement connus sous le nom de Kaolin, l'homme de l'art, pour pouvoir les utiliser dans le domaine pigmentaire, doit les transformer par broyage en une suspension aqueuse de grande finesse dont les grains constitutifs ont une dimension la plus faible possible, c'est-à-dire inférieure à quelques microns.

Par le nombre des publications faites dans ce domaine, la littérature spécialisée révèle l'importance et la complexité du broyage en milieu aqueux, de substances minérales pour obtenir une qualité particulièrement affinée autorisant une application pigmentaire.

Dans le cas particulier de l'enduction des Papiers, il est bien connu que la masse d'enduction formée de pigments minéraux tels que les Kaolins, le Carbonate, le Sulfate de Calcium, ainsi que le Dioxyde de Titane, mis en suspension dans l'eau, contient également

des agents liants et dispersants ainsi que d'autres adjuvants tels que des épaississants et des agents de coloration. Or, il est souhaitable qu'une telle masse d'enduction dispose d'une viscosité faible et stable pendant la durée de l'enduction pour en faciliter la manipulation et l'application, de même qu'une teneur en matière minérale la plus élevée possible afin de diminuer la quantité d'énergie calorifique nécessaire à l'évacuation par séchage de la fraction aqueuse de la masse d'enduction. Une telle suspension, idéale, réunissant toutes ces qualités fondamentales, résoudrait pour l'homme de l'art les problèmes bien connus de broyage, de stockage, de transport du lieu de production vers le lieu d'application, enfin de transfert par pompe lors de son utilisation.

Or, il a été constaté que les techniques de broyage en milieu aqueux de substances minérales conduisaient à des suspensions instables dans le temps, en raison des effets de sédimentation des substances minérales et d'augmentation de la viscosité. C'est pourquoi l'homme de l'art s'est résigné, dans les procédés appartenant aux techniques les plus anciennes d'obtention par broyage de substances pigmentaires, à réaliser le broyage en suspension aqueuse de la substance minérale, selon une ou plusieurs opérations successives, puis à sécher et à classifier cette substance broyée en éliminant les particules insuffisamment fines, à séparer les particules minérales ayant la dimension pigmentaire souhaitée, afin d'obtenir une fine poudre minérale à faible teneur en eau. Ainsi cette fine poudre destinée aux applications pigmentaires est facilement transportable de son lieu de production vers celui de l'utilisation où elle est à nouveau mise en suspension dans l'eau pour être utilisée comme produit pigmentaire.

Dès lors, le fait de ne pas pouvoir conserver la substance minérale pigmentaire sous la forme d'une suspension aqueuse entre les opérations de broyage et d'application, a incité l'homme de l'art à poursuivre des recherches en ce domaine qui consistent en la réalisation de broyage de substances minérales en suspension aqueuse, donnant après broyage une suspension pigmentaire de viscosité faible et stable dans le temps. C'est ainsi, par exemple, qu'est proposé dans le brevet français n° 1 506 724 un procédé de préparation par broyage d'une suspension aqueuse de Carbonate de Calcium, stable dans le temps, qui consiste à former sous agitation une suspension aqueuse contenant

25 à 50 % en poids de Carbonate de Calcium et, à broyer cette matière aqueuse au moyen d'un corps broyant approprié, en présence d'un agent dispersant. Cet agent dispersant est un polymère acrylique soluble dans l'eau, que l'on ajoute au milieu de broyage à raison de 0,2 % à 0,4 % en poids du Carbonate de Calcium présent. Or, malgré l'indéniable avantage de disposer d'une suspension minérale pigmentaire de bonne stabilité dans le temps, il apparaît qu'une telle suspension présente des inconvénients qui peuvent être considérés comme majeurs par l'homme de l'art. Tel est le cas, par exemple pour la teneur en matière sèche d'une telle suspension destinée au broyage qui doit être impérativement comprise entre 25 % et 50 % en poids et de préférence égale à environ 40 % en poids. Car, dans le cas où cette concentration est inférieure à 25 %, le procédé décrit est économiquement peu intéressant à cause de sa faible productivité, et dans le cas où la concentration initiale en matière sèche est supérieure à 50 %, l'efficacité du procédé de broyage diminue en raison de la forte augmentation de la viscosité du milieu qui devient un empêchement à la réalisation du broyage lui-même en donnant, de ce fait, une suspension de granulométrie grossière. Ainsi, quand la concentration en matière sèche de la suspension destinée au broyage est choisie dans le domaine de 25 % à 50 % en poids, la granulométrie du Carbonate de Calcium obtenue après une très longue période de broyage en présence de l'agent de dispersion peut-être considérée comme favorable pour les applications pigmentaires, puisque 95 % des particules ont leur plus grande dimension inférieure à deux microns.

Le fait de ne pas pouvoir pratiquer le broyage d'une suspension aqueuse de substances minérales à concentration supérieure à 50 % à cause de l'augmentation brutale de la viscosité, a incité l'homme de l'art à trouver une nouvelle voie. Il a, dès lors, été proposé des procédés de mise en suspension aqueuse, et non plus de broyage, de substances minérales à haute teneur en matière sèche. Le brevet français n° 1 562 326 par exemple, relate un procédé de préparation d'une suspension aqueuse de substances minérales. Le but poursuivi par ce procédé consiste à obtenir une suspension aqueuse hautement concentrée en matière sèche et suffisamment stable pour qu'elle puisse être transportée sous cette forme depuis son lieu de fabrication jusqu'à son lieu d'exploitation. Le procédé proposé consiste à former une

suspension aqueuse de matières minérales contenant de 70 % à 85 % en poids de matière sèche dont au moins 99 % en poids des particules initiales ont une dimension inférieure ou égale à 50 microns, puis à agiter la dite suspension en présence d'un agent dispersant qui peut être un sel de Sodium ou de Potassium d'un acide polyphosphorique, d'un acide polyacrylique, d'un acide polysilicique etc... introduit à raison de 0,05 % à 0,5 % en poids par rapport au poids de matière sèche de la dite suspension. L'auteur constate que la teneur en matière sèche de la suspension, ne devait pas être supérieure à 85 % en poids en raison de la forte augmentation de sa viscosité, et ne pouvait pas être inférieure à 70 % en poids sans provoquer une sédimentation préjudiciable.

Ainsi, l'art antérieur propose à l'homme de l'art des solutions qui ne peuvent pas le satisfaire pleinement.

L'une de ces solutions concerne le broyage en présence d'un agent dispersant, d'une suspension aqueuse de Carbonate de Calcium trop peu concentrée en matière sèche pour être intéressante, bien qu'elle ait l'avantage de produire une suspension pigmentaire de faible viscosité et bien affinée, donnant jusqu'à 95 % de particules de dimension inférieure à deux microns.

L'autre de ces solutions concerne la préparation d'une suspension aqueuse à haute teneur en matière sèche, contenant 70 % à 85 % en poids de matériaux minéraux dont 99 % des particules initiales ont une dimension inférieure ou égale à 50 microns, en introduisant dans le milieu un agent dispersant permettant de stabiliser ces particules. Mais ce procédé, bien que fournissant une suspension de faible viscosité, ne peut être retenu car la dimension des particules minérales constitutives est trop irrégulière et grossière pour les applications pigmentaires.

Dès lors, les procédés préconisés ne répondant pas aux exigences des utilisateurs, de disposer d'une suspension aqueuse pigmentaire qui soit simultanément concentrée en matière sèche, de grande finesse et de viscosité faible et stable dans le temps, la Demanderesse poursuivant ses recherches a trouvé et mis au point un agent de broyage de substances minérales, en milieu aqueux permettant d'obtenir une suspension pigmentaire possédant les qualités recherchées tout en éliminant les inconvénients précités.

Selon l'invention, l'agent de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers, destiné à des applications pigmentaires constitué par les polymères et/ou copolymères acryliques alcalins, obtenus selon les procédés connus de polymérisation, se caractérise par le fait qu'il est une fraction d'un polymère et/ou copolymère acrylique alcalin de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8.

Le procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux faisant usage de l'agent de broyage selon l'invention, comporte la préparation d'une suspension aqueuse d'au moins 70 % en poids de ces matériaux dont la dimension initiale est au plus de 50 microns et l'introduction dans cette suspension soumise à l'opération de broyage selon un moyen connu, de l'agent de broyage.

Comme cela a déjà été exprimé, il est bien connu d'utiliser les polymères et/ou copolymères acryliques alcalins comme agent de dispersion des substances minérales en suspension aqueuses. Ces polymères et/ou copolymères acryliques alcalins sont préparés selon des procédés connus, par polymérisation radicalaire de l'acide acrylique en présence de régulateurs de polymérisation tels que par exemple des composés organiques à base d'Hydroxylamine et en présence d'initiateurs de polymérisation tels que les Peroxydes et les Persels, par exemple l'Eau Oxygénée, le Persulfate etc., puis en opérant une neutralisation du polymérisat. Ce polymérisat est alors introduit en quantité adéquate dans la suspension aqueuse de matières minérales soumise à une agitation afin de favoriser la dispersion de la charge minérale.

Or, la Demanderesse, lors de ses recherches, souhaitant réaliser un broyage amélioré des matériaux minéraux en suspension aqueuse a tenté d'utiliser un tel polymérisat comme "agent de broyage" en l'introduisant dans la suspension des substances minérales contenant au moins 50 % en poids de matières sèches, pourcentage qui avait été précisé dans l'art antérieur comme charge limite à ne pas dépasser. Elle a alors constaté que la suspension ainsi préparée et soumise à broyage devenait hautement visqueuse, de telle sorte qu'il s'avérait inopérant dans ces conditions, de broyer ou de disperser d'une manière satisfaisante les matériaux minéraux.

Fort de cette constatation, la Demanderesse a recherché d'une manière approfondie, les causes fondamentales de l'augmentation de la viscosité, au cours de l'opération de broyage, de la suspension aqueuse de matériaux minéraux, hautement concentrée en matière sèche

et a observé d'une manière surprenante que l'augmentation de la viscosité de la suspension était conditionnée par la viscosité spécifique moyenne des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins utilisés comme agents de broyage et de viscosité spécifique moyenne inférieure à 0,8. Dès lors, en pratiquant de nombreuses opérations de broyage de suspensions aqueuses, hautement chargées en matériaux minéraux, la Demanderesse a pu établir que la seule fraction des polymères et copolymères acryliques alcalins qui possède les qualités fondamentales d'un agent de broyage, est celle dont la viscosité spécifique se situe entre 0,3 et 0,8.

La fraction du polymère et/ou copolymère acrylique alcalin de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 destinée à être utilisée comme agent de broyage est généralement isolée et extraite de la solution qui résulte de la polymérisation de l'Acide Acrylique et/ou Méthacrylique, Itaconique, Maléique, Fumarique, selon les procédés connus. Dès la fin de la polymérisation qui s'est pratiquée en présence des initiateurs et régulateurs bien connus de l'homme de l'art, la solution aqueuse du polymérisat obtenu est neutralisée par un agent approprié tel que de l'Hydroxyde de Sodium, de Potassium, d'Ammonium, de Zinc ou de Calcium, ou bien par une amine primaire, secondaire ou tertiaire alyphatiques et/ou cycliques, telles que par exemple les Ethanolamines (mono, di, tri, éthanolamine), la monodiéthylamine, la Cyclohexylamine, la Méthylcyclohexylamine etc... .

La solution aqueuse du polymérisat ainsi neutralisé est ensuite traitée selon les procédés connus de l'homme de l'art, par un solvant polaire appartenant au groupe constitué par le Méthanol, l'Ethanol, le Propanol, l'Isopropanol, l'Acétone, le Tétrahydrofurane. Dès lors, il se produit une séparation en deux phases. La phase la moins dense, comportant la majeure fraction du solvant polaire et les fractions de polymère et/ou copolymère acrylique indésirables, est éliminée tandis que la phase aqueuse la plus dense est recueillie et constitue la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins dont la viscosité spécifique est comprise entre 0,3 et 0,8.

Il est également possible et souhaitable dans certains cas d'affiner encore la sélection de la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins en traitant à nouveau la phase aqueuse la plus dense précédemment recueillie, au moyen d'une nouvelle

quantité de solvant polaire, qui peut être différent de celui initialement utilisé, ou qui peut encore être un mélange de solvants polaires. Il apparaît à nouveau deux phases dont la plus dense, la phase aqueuse, est recueillie et constitue une fraction des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins dont la viscosité spécifique se situe dans un domaine plus étroit. En pratique, il s'est révélé intéressant de sélectionner la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins dont la viscosité spécifique est comprise entre 0,35 et 0,60.

La phase aqueuse contenant la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 peut être utilisée sous cette forme comme agent de broyage des substances minérales à porphyriser ; mais elle peut également être traitée par tous moyens connus, pour en éliminer la phase aqueuse et isoler le polymère et/ou copolymère acrylique alcalin sous la forme d'une fine poudre qui peut être utilisée sous cette autre forme comme agent de broyage.

La température à laquelle s'effectue le traitement de sélection de la fraction de polymère et/ou copolymère acrylique alcalin n'est pas critique par elle-même, puisqu'elle influence le seul coefficient de partage. En pratique ce traitement de sélection s'effectue à la température ambiante, mais il n'est pas exclu de la réaliser à des températures plus élevées.

La viscosité spécifique des polymères et/ou copolymères acryliques, qui est symbolisée par la lettre " $\eta$ " est déterminée de la manière suivante :

On prépare une solution de polymère et/ou copolymère acrylique alcalin, par dissolution de 50 g sec du polymère et/ou copolymère dans un litre d'une solution d'eau distillée contenant 60 g de NaCl. Puis on mesure avec un viscosimètre capillaire de constante de Baume égale à 0,000105 placé dans un bain thermostaté à 25° C, le temps d'écoulement d'un volume donné de la solution précitée contenant le polymère et/ou copolymère acrylique alcalin, ainsi que le temps d'écoulement du même volume de solution aqueuse de Chlorure de Sodium dépourvue dudit polymère et/ou copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité " $\eta$ " grâce à la relation suivante :

$$\eta = \frac{(\text{temps d'écoulement de la solution de polymère}) - (\text{temps d'écoulement de la solution NaCl})}{\text{temps d'écoulement de la solution NaCl}}$$

5 Le tube capillaire est généralement choisi de telle manière que le temps d'écoulement de la solution de NaCl, dépourvue de polymère et/ou copolymère, soit d'environ 90 à 100 secondes, donnant ainsi des mesures de viscosité spécifique d'une très bonne précision.

Dès lors que la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8  
10 isolée, l'opération de broyage de la substance minérale à affiner consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent broyage.

En pratique, on forme une suspension aqueuse de la substance  
15 minérale à broyer, dont les grains ont une dimension initiale au plus égale à 50 microns, en une quantité telle que la concentration en matière sèche de ladite suspension est d'au moins 70 % en poids.

A la suspension de la substance minérale à broyer on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20  
20 millimètres et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'Oxyde de Silicium, l'Oxyde d'Aluminium, l'Oxyde de Zirconium ou de leurs mélanges ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers etc... . Un exemple de composition de tels corps broyant est donné par le brevet  
25 français 2 203 681 qui décrit des éléments broyants formés de 30 à 70 % en poids d'Oxyde de Zirconium, 0,1 à 5 % d'Oxyde d'Aluminium et de 5 à 20 % d'Oxyde de Silicium. Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins  
30 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

Le mélange de la suspension et du corps broyant est alors soumis à l'action mécanique de brassage, telle que celle qui se produit dans un broyeur classique à microéléments.

35 L'agent de broyage constitué par la fraction de polymères et/ou copolymères acryliques alcalins de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 est également introduit au sein du mélange formé par la suspension aqueuse de substances minérales et par le corps broyant

à raison de 0,2 % à 2 % en poids de la fraction séchée desdits polymères par rapport à la masse de la substance minérale à affiner.

Le temps nécessaire pour aboutir à une excellente finesse de la substance minérale après broyage varie selon la nature et la quantité des substances minérales à porphyriser et selon le mode d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

Les substances minérales à affiner selon le procédé de l'invention peuvent être d'origine très diverses telles que le Carbonate de Calcium et les Dolomies, le Sulfate de Calcium, le Kaolin, le Dioxyde de Titane, c'est-à-dire, toutes les substances minérales qui doivent être broyées pour être utilisables dans des applications aussi diversifiées que l'enduction des papiers, la pigmentation des peintures et enduits, la charge des caoutchoucs ou résines synthétiques, la matification des textiles synthétiques etc... .

Ainsi l'application de l'agent de broyage selon l'invention autorise la transformation par broyage en suspension aqueuse de haute concentration en matière sèche, de substances minérales grossières en des particules très fines dont 95 % d'entre elles ont une dimension toujours inférieure à deux microns, et dont 75 % au moins d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron et d'obtenir une suspension de substances minérales très fines dont la viscosité est faible et stable dans le temps.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants :

Exemple 1

Cet exemple dont le but est d'illustrer l'art antérieur concerne le broyage d'un Carbonate de Calcium en présence d'un agent de broyage qui est un Polyacrylate de Sodium obtenu par polymérisation de l'Acide Acrylique en présence d'initiateurs et de régulateurs bien connus selon deux procédés connus de l'homme de l'art.

Un premier essai concerne le broyage du Carbonate de Calcium en présence de Polyacrylate de Sodium obtenu par polymérisation radicalaire de l'Acide Acrylique dans l'eau, suivie d'une neutralisation par l'Hydroxyde de Sodium.

Un deuxième essai concerne le broyage du Carbonate de Calcium en présence de Polyacrylate de Sodium obtenu par polymérisation radicalaire de l'Acide Acrylique en milieu aqueux, en présence d'Iso-propanol, suivie d'une distillation de l'Alcool et d'une neutralisation

par l'Hydroxyde de Sodium du polymérisat.

Ces deux essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux, en effectuant le broyage dans le même appareillage, afin que les résultats obtenus puissent être comparés.

5 Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse de Carbonate de Calcium provenant du gisement d'Orgon (France) ayant une granulométrie inférieure à 43 microns.

La suspension aqueuse avait une concentration en matière sèche de 76 % en poids par rapport à la masse totale.

10 L'agent de broyage était introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après, exprimées en pour cent en poids par rapport à la masse de Carbonate de Calcium à broyer.

La suspension était placée dans un broyeur du type Dyno-Mill  
15 à cylindre fixe et impulseur tournant dont le corps broyant était constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,5 millimètre à 2,0 millimètres.

Le volume total occupé par le corps broyant était de 500 centimètres cubes tandis que sa masse était de 1230 g.

20 La chambre de broyage avait un volume de 2500 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur était de 10 mètres par secondes.

25 La suspension de Carbonate de Calcium était recyclée à raison de 15 litres par heure.

La sortie du broyeur Dyno-Mill était munie d'un séparateur de mailles 300 microns, permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

30 La température lors de chaque essai de broyage était maintenue à 65° C.

Le temps de broyage dans les conditions d'expérimentation précitées était compris entre 90 et 104 minutes et exprimait le temps nécessaire pour l'obtention d'une substance minérale broyée dont 75 % des particules avaient une dimension inférieure à un micron.

35 A la fin du broyage, la viscosité de la suspension pigmentaire était mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield, à une température de 20° C et une vitesse de rotation de 100 tours par minute avec le mobile n° 3.

Après un temps de repos de 24 heures et de 8 jours, la viscosité de la suspension était à nouveau mesurée après une brève agitation.

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

	TABLEAU 1	ESSAI 1	ESSAI 2
	Substance minérale à broyer	CaCO <sub>3</sub> (urgonite)	CaCO <sub>3</sub> (urgonite)
10	Concentration en matière sèche de la suspension soumise au broyage	76 %	76 %
	<u>Agent de broyage</u>	Polyacrylate de Sodium	Polyacrylate de Sodium
15	Milieu de polymérisation	eau	eau et Isopropanol
	Viscosité Spécifique de l'agent de broyage	0,5	0,35
	Consommation en agent de broyage en % en poids sec/sec	0,97	1,08
20	pH du milieu de broyage	9,7	9,6
	% substances minérales à 1 micron en fin de broyage	75	75
	Température de broyage maintenue à :	65° C	65° C
25	Viscosité en Cp à 20° C		
	- à la sortie du broyage	1650	3500
	- après 24 h. de repos agitation préalable à la mesure	2100	12000
30	- après 8 jours de repos et agitation préalable à la mesure	7000	25000

Le tableau révèle que la viscosité de la suspension sortant du broyage est élevée, particulièrement dans le cas de l'essai n° 2 et que cette viscosité est instable dans le temps quelque soit sa valeur initiale, puisqu'elle augmente d'une manière importante par repos de la suspension. Cette augmentation étant très remarquable et élevée dans le cas de l'essai n° 2.

#### Exemple 2

Cet exemple, destiné à illustrer l'objet de l'invention concerne le broyage du même Carbonate de Calcium utilisé dans l'exemple 1, en présence d'un agent de broyage qui est un Polyacrylate de Sodium obtenu par polymérisation de l'Acide Acrylique selon les mêmes procédés que ceux pratiqués pour les essais 1 et 2 de l'exemple 1.

Dans un essai n° 3, le broyage du Carbonate de Calcium a été réalisé en présence de Polyacrylate de Sodium obtenu comme dans l'essai n° 1 de l'exemple 1, par polymérisation radicalaire de l'Acide Acrylique dans l'eau, neutralisation du polymérisat par de l'Hydroxyde de Sodium et extraction selon l'invention au moyen d'un solvant polaire de la fraction du polymère acrylique alcalin de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 seule fraction à posséder les qualités fondamentales d'un très bon agent de broyage.

Dans un essai n° 4, le broyage du Carbonate de Calcium a été pratiqué en présence de Polyacrylate de Sodium obtenu selon le procédé de l'essai n° 2 de l'exemple 1, par polymérisation radicalaire de l'Acide Acrylique en un milieu aqueux en présence d'Isopropanol, neutralisation du polymérisat par de l'Hydroxyde de Sodium et extraction selon l'invention au moyen d'un solvant polaire de la fraction du polymère acrylique alcalin de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 seule fraction à détenir les qualités fondamentales d'un très bon agent de broyage.

Selon l'essai n° 3 la solution aqueuse du polymérisat étant neutralisée, on y prélevait un volume représentant 80 g de polymère sec dans 500 g d'eau qui était traitée sous agitation au moyen de 400 g de Méthanol. Après séparation en deux phases par décantation, la phase la moins dense comportant la majeure partie du solvant polaire et les fractions de polymère acrylique indésirables était éliminée, tandis que la phase aqueuse le plus dense était recueillie et constituait la fraction du polymère acrylique alcalin ayant les qualités fondamentales

d'un agent de broyage dont on mesurait la viscosité spécifique égale à 0,525.

Selon l'essai n° 4, la solution aqueuse du polymérisat  
était également neutralisée. Puis on y prélevait un volume représentant  
5 80 g de polymère sec dans 400 g d'eau. Ce volume était traité sous  
agitation au moyen de 40 g d'Isopropanol. Puis après séparation en deux  
phases, la phase la moins dense contenant les fractions de polymère  
acrylique indésirables était éliminée. La phase aqueuse la plus dense  
était recueillie et constituait la fraction du polymère acrylique  
10 alcalin ayant les qualités fondamentales d'un agent de broyage, dont on  
mesurait la viscosité spécifique qui était de 0,425.

Pour chacun des essais 3 et 4, on a alors préparé une suspen-  
sion aqueuse de Carbonate de Calcium provenant du gisement d'Orgon  
(France) ayant une granulométrie inférieure à 43 microns.

15 La suspension aqueuse avait une concentration en matière  
sèche de 76 % en poids par rapport à la masse totale.

L'agent de broyage était introduit dans cette suspension selon  
les quantités indiquées dans le tableau 2 ci-après, exprimées en pour  
cent en poids par rapport à la masse de Carbonate de Calcium à broyer.

20 La suspension à broyer était placée dans le même broyeur  
que dans l'exemple 1, avec la même quantité de corps broyant, et était  
traitée selon les mêmes critères expérimentaux, afin que les résultats  
obtenus puissent être comparés à ceux de l'exemple 1.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le  
25 tableau 2 ci-après.

	TABEAU 2	ESSAI 3	ESSAI 4
	Substance minérale à broyer	CaCO <sub>3</sub> (urgonite)	CaCO <sub>3</sub> (urgonite)
5	Concentration en matière sèche de la suspension soumise au broyage	76 %	76 %
	<u>Agent de broyage</u>	Polyacrylate de Sodium	Polyacrylate de Sodium
	Milieu de polymérisation	eau	eau et Isopropanol
10	Viscosité spécifique de l'agent de broyage après extraction par :	0,525 le Méthanol	0,425 l'Isopropanol
15	Consommation en agent de broyage exprimée en % en poids sec/sec	0,83	0,63
	% substances minérales à 1 micron en fin de broyage	75	75
	pH du milieu de broyage	9,6	9,7
20	Température de broyage maintenue à :	65° C	65° C
25	Viscosité en Cp à 20° C - à la sortie du broyage - après 24 h. de repos et agitation préalable à la mesure - après 8 jours de repos et agitation préalable à la mesure	450 600 2500	290 485 850

30 Ce deuxième tableau révèle, par comparaison avec le tableau de l'exemple 1, l'extraordinaire diminution de la viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium provenant d'une opération de broyage selon l'invention, c'est-à-dire réalisée en présence d'un agent de broyage constituée par la fraction du polymère acrylique isolée au moyen d'un solvant polaire, de viscosité spécifique après extraction  
35 comprise entre 0,3 et 0,8.

Ce deuxième tableau révèle aussi l'importante amélioration de la viscosité de la suspension de Carbonate de Calcium grâce à la comparaison des essais 1 et 3 et 2 et 4 aussi bien immédiatement à la sortie du broyage qu'après 24 heures et 8 jours de repos.

5 Grâce à l'agent de broyage selon l'invention, les suspensions de Carbonate de Calcium à haute concentration en matière sèche, acquièrent après broyage une viscosité très faible et stable dans le temps.

REVENDICATIONS

1°) Agent de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers destinés à des applications pigmentaires constitué par les polymères et/ou copolymères acryliques alcalins, caractérisé en ce que cet agent est formé de la fraction de ce polymère et/ou  
5 copolymère ayant une viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8.

2°) Agent de broyage selon la revendication 1°) caractérisé en ce que le polymère et/ou copolymère alcalin constituant l'agent de broyage est celui de Sodium, de Potassium, d'Ammonium, de Calcium, de  
10 Zinc, et celui neutralisé par des amines primaires, secondaires ou tertiaires.

3°) Agent de broyage selon la revendication 1°) caractérisé en ce que la fraction de polymère et/ou copolymère acrylique alcalin ayant une viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 est sélection-  
15 née en fin de polymérisation, en milieu aqueux, après neutralisation, par introduction d'un solvant polaire dans la solution aqueuse du polymère et/ou copolymère, le dit solvant polaire éliminant les fractions indésirables dudit polymère et/ou copolymère alcalin.

4°) Agent de broyage selon la revendication 3°) caractérisé en ce que le solvant polaire d'élimination des fractions polymérisées indésirables est le Méthanol, l'Ethanol, le Propanol, l'Isopropanol, l'Acétone, le Tétrahydrofurane.

5°) Agent de broyage selon la revendication 3°) caractérisé en ce que la fraction de polymère et/ou copolymère alcalin ayant une  
25 viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 est une solution aqueuse.

6°) Agent de broyage selon la revendication 3°) caractérisé en ce que la fraction de polymère et/ou copolymère alcalin ayant une viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 est une poudre.

7°) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux  
30 minéraux, destiné à des applications pigmentaires consistant à préparer une suspension aqueuse de ces matériaux, à introduire un agent de broyage constitué par un polymère et/ou copolymère acrylique alcalin, à ajouter à la suspension un corps broyant et à soumettre le mélange ainsi réalisé à une action mécanique de brassage, caractérisé en ce que,  
35 selon les revendications 1 à 6, la fraction de polymère et/ou copolymère acrylique alcalin ayant une viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 est sélectionnée en fin de polymérisation en milieu aqueux,

après neutralisation, par introduction d'un solvant polaire dans la solution aqueuse de polymère et/ou copolymère ledit solvant polaire éliminant les fractions indésirables dudit polymère et/ou copolymère alcalin.

5                   8°) Procédé de broyage selon la revendication 1°) caractérisé en ce que la suspension aqueuse de matériaux minéraux à broyer comporte au moins 70 % en poids de matières sèches.

                  9°) Procédé de broyage selon la revendication 1°) caractérisé en ce que l'agent de broyage est introduit au sein de la suspension à  
10 raison de 0,2 % à 2 % en poids de la fraction séchée dudit polymère par rapport à la masse de la substance minérale à broyer.

                  10°) Procédé de broyage selon la revendication 1°) caractérisé en ce que le corps broyant se présente sous la forme de particules granuleuses dont la granulométrie est comprise entre 0,2 et 4 millimètres.

15                   11°) Procédé de broyage selon la revendication 9°) caractérisé en ce que le corps broyant est un Oxyde de Silicium, Oxyde d'Aluminium, Oxyde de Zirconium ou de leurs mélanges, les aciers, ainsi que les résines synthétiques de haute dureté.

                  12°) Procédé de broyage selon la revendication 1°) caractérisé en ce que le corps broyant est ajouté à la suspension aqueuse  
20 en une quantité telle que le rapport en poids entre la matériau de broyage est d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre 3/1 et 5/1.