(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 655 875**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **89 17210**

(51) Int Cl[5] : B 01 F 17/52; C 08 F 220/06, 220/56; C 09 C 3/04; D 21 H 17/43, 17/44, 19/58//(C 08 F 220/06, 220:56, 220:36, 220:56, 220:06, 220:36)

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 20.12.89.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 21.06.91 Bulletin 91/25.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *COATEX (S.A)* — FR.

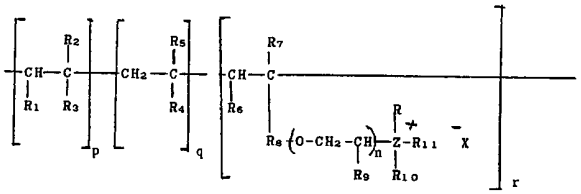
(72) **Inventeur(s) :** BONNET Catherine, Mongoin Jacques, Ravet Georges et Suau Jean-Marc.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Coatex S.A.

(54) Agent de dispersion et/ou de broyage pour suspensions aqueuses minérales de potentiel zéta nul.

(57) Agent amphotère de dispersion et/ou de broyage pour suspensions aqueuses minérales permettant d'obtenir directement et sans additifs supplémentaires des suspensions aqueuses de charges minérales et/ou de pigments possédant simultanément une très bonne stabilité au stockage, un potentiel zéta variant de -5mV à +5mV et une bonne rétention papetière, caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère de formule:



dans laquelle R_1 à R_{11}, X, Z, n, p, q et r ont les significations données dans la description.

L'agent selon l'invention permet la préparation de suspensions aqueuses de charges minérales et/ou de pigments de concentration au moins égale à 50% en poids de matière sèche avantageusement utilisées dans le domaine papetier.

FR 2 655 875 - A1

Domaine de l'invention

L'invention concerne un agent amphotère hydrosoluble de broyage et/ou de dispersion en phase aqueuse de pigments et/ou charges minérales sélectionné dans la famille des copolymères de formule générale :

$$-(A)_p-(B)_q-(C)_r$$

dans laquelle le motif (A) est un monomère éthylénique à fonction carboxylique, le motif (B) est un monomère éthylénique non ionique, le motif (C) est un monomère éthylénique cationique dont le groupement cationique est éloigné de la chaîne éthylénique au moyen de groupes oxyalkylés et porteur d'au moins deux radicaux alkyles.

L'invention concerne également les suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales qui contiennent l'agent amphotère hydrosoluble de broyage et/ou de dispersion et dont le potentiel zéta est voisin de zéro.

L'invention concerne enfin l'application, au domaine papetier et plus particulièrement à la charge de masse et au couchage du papier, des suspensions aqueuses minérales réalisées à l'aide de l'agent amphotère.

Arrière-plan de l'invention

Lors de la fabrication du papier, il est de plus en plus habituel de remplacer une partie des fibres de cellulose onéreuses par des charges minérales et/ou pigments meilleur marché afin de réduire le coût du papier tout en améliorant, par exemple, son opacité, sa blancheur et son imprimabilité.

Les charges minérales et/ou pigments tels que, par exemple, le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le sulfate de calcium, l'oxyde de titane, l'hydroxyde d'aluminium, sont normalement incorporés dans la feuille de papier au cours de sa formation sur la toile.

Ceci est réalisé en incorporant la charge minérale et/ou pigment sous forme, soit pulvérulente, soit de suspension aqueuse, à la pâte papetière, de telle sorte que la pâte soit drainée sur la toile et que les particules de charges minérales et/ou pigments en suspension soient retenues dans la feuille fibreuse obtenue. Cette rétention, n'étant pas totale, pousse le papetier à utiliser des additifs chimiques et les fabricants de charges à mettre en oeuvre des agents de traitement de surface des matières minérales.

De même, lors de la fabrication du papier couché, le papetier utilise couramment dans sa formulation des charges minérales et/ou pigments généralement mis en suspension soit par l'utilisateur, soit par le fabricant à l'aide d'additifs

anioniques tels que par exemple des polyacrylates, des tripolyphosphates, ou autres.

Depuis toujours, ces charges minérales et/ou pigments sont livrés au papetier sous forme pulvérulente. Mais les difficultés de manipulation desdites charges pulvérulentes et d'obtention de faible granulométrie ainsi que leur utilisation ultérieure dans un milieu aqueux ont amené les fabricants de ces charges à les livrer sous forme de suspensions aqueuses, stables dans le temps avec le minimum de sédimentation, obtenues au moyen d'agents polymères de traitement et/ou de dispersion et/ou de broyage, naturels ou synthétiques, anioniques ou cationiques.

De nombreux documents, (par exemple le brevet FR 2 539 137), décrivent des agents de broyage hydrosolubles à base de polymères et/ou copolymères de type anionique pour réaliser des suspensions aqueuses pigmentaires plus concentrées que celles de l'art connu. Dans le cas du brevet précité, l'agent dispersant est constitué par les polymères et/ou copolymères acryliques acides qui sont complètement neutralisés par au moins un agent de neutralisation disposant d'une fonction monovalente et au moins un agent de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente. De cette manière, la suspension aqueuse obtenue, fortement anionique, est composée de particules minérales dont le potentiel zéta est toujours de l'ordre de -25 mV. Toutefois, de telles suspensions aqueuses de charges minérales et/ou de pigments dont les particules sont revêtues d'un agent

anionique sont faiblement retenues au sein de la feuille du fait de leur polarité, ce qui contraint le papetier à rajouter des additifs cationiques dans le but d'annuler la charge anionique et obtenir ainsi un potentiel zéta voisin du point isoélectrique, zone dans laquelle l'homme de l'art doit travailler pour obtenir une bonne rétention. Une telle technique est illustrée par le brevet EP 0 278 602 qui revendique une suspension aqueuse cationique de charges minérales dispersées au moyen d'un agent de dispersion comprenant un polyélectrolyte anionique tel que par exemple un polyacrylate de sodium auquel est ajouté un polyélectrolyte cationique tel que par exemple des chlorures polydiallyl diméthyl ammonium, des produits de copolymérisation d'épichlorhydrine et d'amines secondaires aliphatiques, ou autres.

De cette manière, des suspensions aqueuses de carbonate de calcium ont été préparées. Mais il n'a pas été possible d'obtenir simultanément une concentration en matière sèche élevée et une fine granulométrie des particules.

Deux autres documents (EP 0 281 134 et EP 0 307 795) décrivent des dispersions aqueuses pigmentaires cationiques destinées au couchage du papier. Ces suspensions aqueuses pigmentaires cationiques sont obtenues par addition de dispersants cationisés à partir par exemple de polyacrylates ou méthacrylates hydrophiles et/ou de polymères cationiques tels que par exemple les résines mélamine-formol, les résines épichlorhydrine, les résines dicyandiamide, les

méthacrylates de diméthyle-amino-éthyle quaternaires, les polymères guanidine, les polymères diallyle.

De telles suspensions, ainsi réalisées, si elles permettent d'augmenter l'accrochage de la couche pigmentée sur le support cellulosique anionique, entraînent néanmoins des inconvénients, comme par exemple celui de ne pas permettre la réalisation pour le couchage de suspensions concentrées en particules de dimension pigmentaire, ou encore celui de présenter une incompatibilité avec tout milieu anionique pouvant se traduire par une prise en masse.

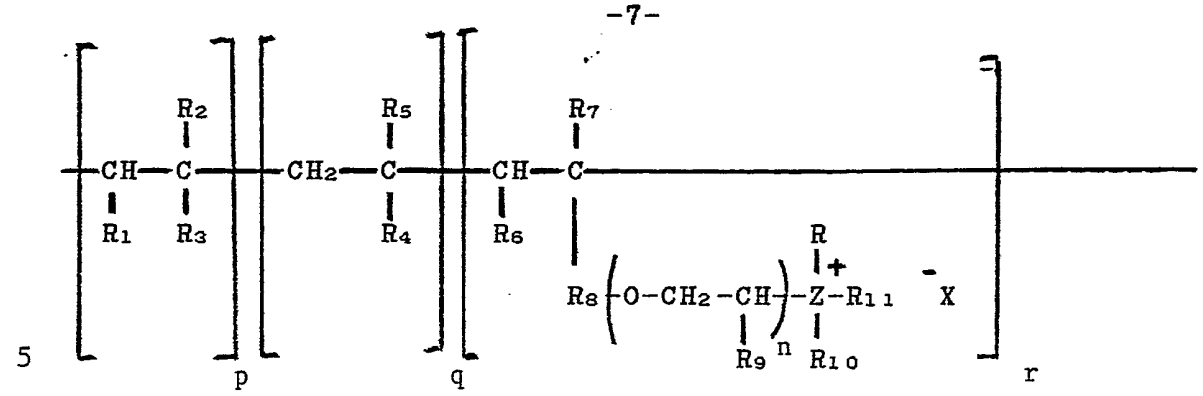
Un autre document (EP 0 035 640) décrit la mise en suspension aqueuse de charges minérales au moyen de composés d'ammonium quaternaire d'alcools gras sans préciser les dimensions granulométriques des charges utilisées. Mais la préparation de telles suspensions a montré qu'elle n'était possible que dans la limite où les matériaux minéraux dispersés étaient de dimension grossière.

Un document autre (DE 3 624 813) décrit la mise en suspension aqueuse de charges minérales au moyen d'agents dispersants et/ou de broyage constitués des copolymères comprenant de l'acide acrylique, du méthacrylate de diméthylaminoéthyle et éventuellement d'autres comonomères tels que l'acrylamide. Dans ce cas, des suspensions aqueuses de carbonate de calcium préparées ont montré qu'elles ne disposaient pas de l'effet antisédimentation recherché.

Sommaire de l'invention

Forte des inconvénients précités concernant les suspensions aqueuses cationiques ou les suspensions aqueuses anioniques ou encore les suspensions aqueuses obtenues à l'aide de copolymères amphotères dont le groupement azoté n'est pas éloigné de la chaîne au moyen de groupements oxyalkylés, la Demanderesse a trouvé de manière inattendue que ces groupements oxyalkylés, éloignant d'une distance minimale le radical quaternaire de la chaîne ont permis la mise au point d'un agent amphotère hydrosoluble de broyage et/ou de dispersion en phase aqueuse de pigments et/ou de charges minérales permettant d'obtenir une suspension aqueuse minérale, stable dans le temps avec le minimum de sédimentation, affinée, ayant simultanément une concentration en matière sèche d'au moins 50% en poids, des particules dont au moins 60% d'entre elles sont inférieures à 2 microns et ayant un potentiel zéta compris entre +5mV et -5 mV.

Selon l'invention, l'agent amphotère hydrosoluble de broyage et/ou de dispersion en phase aqueuse de pigments et/ou de charges minérales se caractérise en ce qu'il est un copolymère de formule générale :



symbolisée par la forme générale :

$$-(A)_p-(B)_q-(C)_r$$

dans laquelle le motif (A) est un monomère éthylénique anionique à fonction carboxylique, le motif (B) est un monomère éthylénique non ionique, le motif (C) est un monomère éthylénique cationique comprenant au moins deux groupements oxyalkylés, et dans laquelle, bornes incluses :

a) p prend une valeur comprise entre 35% et 65% en poids par rapport à la masse totale en monomères,

b) q prend une valeur comprise entre 20% et 60% en poids par rapport à la masse totale en monomères,

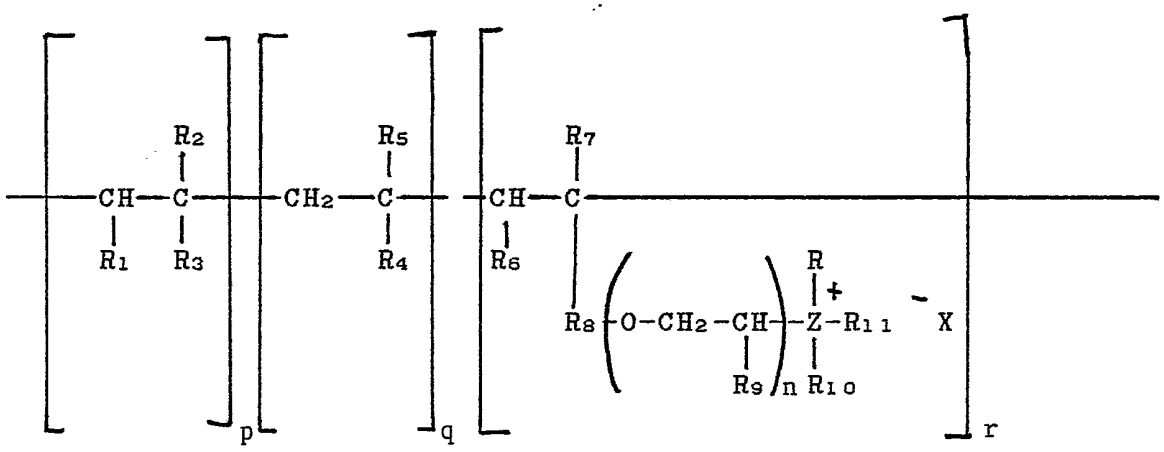
c) r prend une valeur comprise entre 5% et 20% en poids par rapport à la masse totale en monomères,

d) avec p + q + r = 100% de la masse totale en monomères.

Description détaillée de l'invention

Ainsi, l'art antérieur décrit pour l'essentiel des agents de dispersion et/ou de broyage, anioniques, cationiques ou amphotères en phase aqueuse. Selon l'invention, l'agent de broyage et/ou de dispersion en phase aqueuse se distingue de l'art antérieur par le fait qu'il se compose toujours des trois constituants monomériques (A), (B) et (C) précités, (C) étant doté d'au moins deux groupements oxyalkylés permettant d'obtenir directement et sans additifs supplémentaires des suspensions aqueuses de charges minérales et/ou de pigments possédant simultanément une très bonne stabilité au stockage, un potentiel zéta variant de -5mV à +5mV (zone de potentiel la plus favorable pour la rétention des charges lors de la formation de la feuille et zone recherchée lors du couchage et, plus particulièrement, des précouches du papier) et une bonne rétention papetière.

L'agent de broyage et/ou de suspension selon l'invention est constitué, comme cela a été antérieurement exprimé, par un copolymère de formule générale :



symbolisée par la forme générale :

$$(A)_p—(B)_q—(C)_r$$

dans laquelle :

- le motif (A) est de type anionique où :

R_1 est H ou un radical carboxylique ou un ester,

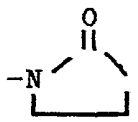
R_2 est H ou un alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone,

R_3 est un groupement comportant au moins une fonction acide au moins partiellement salifiée,

et p est compris, bornes incluses, entre 35% et 65% en poids par rapport à la masse totale en monomère acide,

- le motif (B) est de type non ionique, où :

R_4 est $-CO-NH_2$, $-CO-OR_4'$, $-CO-NR_4"R_4"'$, $-CN$, $CH_3-CO-O-$,



dans lequel :

R_4' est un radical alkyle ou oxyalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

R_4" est H ou un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

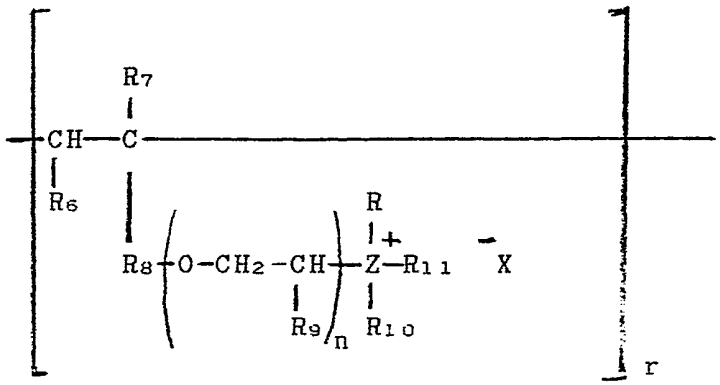
R_4"' est un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

puis :

R_5 est H ou un alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

et q est compris, bornes incluses, entre 20% et 60% en poids par rapport à la masse totale en monomère acide,

- le motif (C) est de type cationique, de formule :



dans laquelle :

r est une valeur comprise, bornes incluses, entre 5% et 20% en poids par rapport à la masse totale en monomère et telle que p + q + r = 100 de la masse des monomères,

R est un alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

X est un contre-ion sulfate ou halogène,

Z est N ou S,

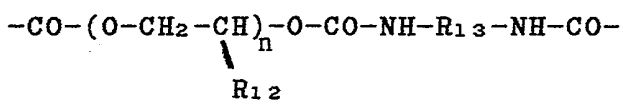
n = 2 à 30,

R_6 est H ou un radical carboxylique,

R_7 est H ou un alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone ou un radical carboxylique,

R_8 est un radical aryle ou aryle alkyle ou alkyle aryle ayant chacun 1 à 6 atomes de carbone, ou ester ou amide substitué ou un radical $-CH_2-$ ou uréthane de formule

générale :



dans laquelle :

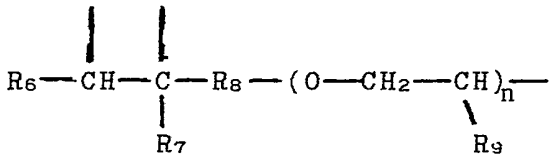
R_{12} est H ou CH_3

R_{13} est un alkyl ou un aryl

R_9 est H ou CH_3

et, lorsque Z est N :

R_{10} est une chaîne alkyle ayant 8 à 22 atomes de carbone ou un motif de formule :



et :

R_{11} est une chaîne alkyle ayant 8 à 22 atomes de carbone,

et, lorsque Z est S :

R_{10} n'existe pas

R_{11} est une chaîne alkyle ayant 8 à 22 atomes de carbone.

Ces copolymères résultent, selon des procédés connus de synthèse ou de copolymérisation, en présence d'initiateurs et des régulateurs appropriés, en milieu aqueux, alcoolique, hydroalcoolique, aromatique, aliphatique ou dans un solvant halogéné, des trois monomères (A), (B), (C) définis ci-dessus.

Ainsi, le milieu de copolymérisation peut être l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, ou encore le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, le méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le xylène, le mercaptoéthanol, le tertiododécylmercaptan, l'acide thioglycolique et ses esters, le n-dodécylmercaptan, les acides acétique, tartrique, lactique, citrique, gluconique, glucoheptonique, l'acide 2-mercaptopropionique, le thiodiéthanol, les solvants halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le dichlorométhane, les éthers de monopropylèneglycol, diéthylèneglycol.

Les copolymères destinés à être utilisés dans l'application selon l'invention comme agent de dispersion et/ou de broyage sont généralement choisis parmi ceux ayant une viscosité spécifique comprise entre 0,35 et 0,75 et préférentiellement entre 0,40 et 0,70.

La viscosité spécifique des copolymères sélectionnés, qui est symbolisée par la lettre "η", est déterminée de la manière suivante :

On prépare une solution de copolymère sous forme de sel sodique par dissolution de 50 g sec du copolymère dans un litre d'une solution d'eau distillée contenant 60 g de

chlorure de sodium.

Puis, on mesure avec un viscosimètre capillaire placé dans un bain thermostaté à 25°C le temps d'écoulement d'un volume donné de la solution précitée contenant le copolymère alcalin, ainsi que le temps d'écoulement du même volume de solution aqueuse de chlorure de sodium dépourvue dudit copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité spécifique "η" grâce à la relation suivante :

$$\eta = \frac{\text{(Temps d'écoulement de la solution de copolymère)} - \text{(Temps d'écoulement de la solution de NaCl)}}{\text{(Temps d'écoulement de la solution Nacl)}}$$

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

Dès la fin de la polymérisation, les copolymères acides selon l'invention en solution aqueuse sont recueillis et peuvent être mis en oeuvre sous cette forme.

Puis, les copolymères sélectionnés (en solution aqueuse) sont totalement ou partiellement neutralisés par un agent de neutralisation disposant d'une fonction monovalente tels que les cations alcalins.

En pratique, la phase liquide résultant de la copolymérisation et contenant le copolymère acide sélectionné peut être utilisée sous une forme salifiée comme agent de dispersion et/ou de broyage, mais elle peut également être séchée par tous les moyens connus pour en éliminer cette phase et isoler le copolymère sous la forme d'une fine poudre et être utilisée sous cette autre forme comme agent de dispersion et/ou de broyage.

Dans une plus large perspective, l'agent utilisé dans l'application selon l'invention peut être mis en oeuvre selon la méthode de préparation d'une suspension aqueuse de charges minérales et/ou de pigments contenant le carbonate de calcium, le gypse, les oxydes ou hydroxydes de calcium, magnésium, aluminium, l'oxyde de titane, le talc, le kaolin, les dolomies.

Dans le cas d'un simple délitage, ladite méthode consiste à réaliser sous agitation la préparation par délitage d'une suspension aqueuse de charge minérale en introduisant d'abord tout ou partie de l'agent selon l'invention dans la phase aqueuse, puis le matériau minéral, de manière à obtenir une suspension fluide et souhaitablement homogène. S'il est nécessaire d'affiner la granulométrie du matériau

minéral, ladite méthode consiste alors à poursuivre après l'opération de délitage par les étapes suivantes :

a) on introduit en continu la suspension préalablement délitée dans une zone de broyage constituée par un broyeur à micro-éléments,

b) on maintient la température de la suspension au cours du broyage à un niveau inférieur à 100°C et préférentiellement comprise entre la température ambiante et 80°C,

c) on malaxe la suspension à broyer en présence des micro-éléments pendant le temps nécessaire à l'obtention de la granulométrie recherchée,

d) éventuellement, on introduit au cours du broyage en au moins une fois une fraction complémentaire de l'agent,

e) à la sortie du broyeur, on sépare en continu la suspension du matériau minéral finement broyé d'avec les corps broyants et les particules refusées parce que trop grossières.

L'agent selon l'invention est introduit dans la suspension aqueuse de charge minérale à raison de 0,05 à 2% en poids de matières sèches par rapport au poids sec des matériaux minéraux, et préférentiellement à raison de 0,1 à 1%.

La suspension recueillie à l'issue du délitage et/ou du broyage a généralement une concentration en matière sèche d'au moins 50% et préférentiellement comprise dans l'intervalle de 50% à 70% en poids, la dimension des particules pigmentaires obtenues étant définie en cas de broyage par l'utilisateur.

La suspension pigmentaire ainsi affinée grâce à la présence de l'agent selon l'invention peut être avantageusement utilisée comme charge et charge pigmentaire dans la fabrication du papier.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples illustratifs et comparatifs à l'égard de l'art antérieur.

Exemple 1

Cet exemple, dont le but est d'illustrer l'art connu, concerne la préparation de suspensions de carbonate de calcium par broyage.

Dans ce but, plusieurs suspensions de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France) ont été préparées avec 6 types d'agents connus pour leur action dispersante et/ou de broyage, tels qu'ils sont décrits dans l'art antérieur.

Le diamètre médian du carbonate de calcium avant le broyage était de 40 micromètres.

Ces 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.

Pour chaque essai, on a préparé une suspension du carbonate de calcium à une concentration de 70% en matière sèche exprimée en pour cent en poids.

L'agent de broyage était présent dans les suspensions à raison de 0,2% en poids de matière sèche par rapport à la masse du carbonate de calcium à broyer.

Chaque suspension ainsi préparée a été placée dans un broyeur du type Dyno-Mill à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant était constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1,0 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyant était de 1 200 millilitres tandis que sa masse était de 2,9 kilogrammes.

La chambre de broyage avait un volume de 2 500 millilitres.

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

La suspension de carbonate de calcium était recyclée à raison de 18 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.

La température lors de chaque essai de broyage était maintenue inférieure à 60°C.

A la fin du broyage, la granulométrie était déterminée par l'intermédiaire du granulomètre Sédigraph 5100 de la société MICROMERITICS.

Les suspensions aqueuses de charges ont toutes été affinées de telle sorte que 25% des particules sont inférieures à 1 micron, pour une concentration de 70% en matière sèche avec une quantité de 0,2% en poids sec/sec d'agent de broyage dont les caractéristiques figurent dans le tableau 1/1 (numéro du polymère, viscosité spécifique, composition en monomères, nature de l'atome quaternisable et agent de quaternisation).

Les suspensions aqueuses précitées ont toutes été stockées 8 et 21 jours sans agitation et ont fait l'objet des tests suivants dont les résultats figurent dans le tableau 1/2.

a) Après 8 jours au repos

. On a mesuré la stabilité des suspensions par l'introduction d'une spatule dans la suspension afin d'apprécier la présence éventuelle du dépôt, sa hauteur, sa consistance ainsi que l'effet de gel.

. On a mesuré le potentiel zéta des suspensions en préparant un échantillon de la suspension par dissolution de trois gouttes de la suspension dans 300 ml d'eau bipermutée afin d'obtenir une suspension colloïdale à peine turbide.

Cette suspension avait un pH = 7 ± 0,5 et a été introduite dans la cellule électrolytique du zétamètre Lazer Zee Meter Model 501 de la société PEN KEM Inc. (USA). La lecture en mV s'est alors faite par lecture directe.

On a effectué les tests de rétention papetière sur toutes les suspensions de charges de la manière suivante :

On a préparé sous agitation lente dans un filtre Britt Jar de la société Paper Research Materials Inc. (USA), 500 grammes d'une suspension contenant 2,18 grammes en sec de fibres de cellulose (50% de longues, 50% de courtes) raffinées à 30 degrés Schopper et 0,545 gramme en sec de la suspension de carbonate de calcium broyé à l'aide des agents de broyage n°1 à 6 (soit 25% du poids total sec/sec des

fibres).

En cours d'agitation, on a rajouté 0,03% et 0,09% en poids sec par rapport au poids sec de carbonate de calcium d'un mélange floculant et se composant de 83% de AN 934 de la société FLOERGER (France) et 17% de FL 1264 de la société FLOERGER (France).

On a maintenu l'agitation pendant 2 minutes puis, après avoir stoppé l'agitation, on a filtré en maintenant une pression de 30 mm de mercure dans le récipient de récupération du filtrat dénommé eaux blanches.

On a alors récupéré un échantillon de 20 grammes du filtrat sur lequel on a mesuré l'extrait de sec après passage à l'étuve pendant 2 heures à 120°C.

L'expérience de rétention a été refaite cinq fois pour chaque essai. La moyenne des cinq résultats est consignée dans le tableau 1/2.

b) Après 21 jours au repos

On a effectué les mêmes tests de stabilité des suspensions de carbonate de calcium ainsi que les mêmes tests de rétention papetière pour des quantités de floculant de 0,00%, 0,03% et 0,09%. Les résultats figurent dans le tableau 1/2.

Ayant mis en oeuvre des agents de dispersion et/ou de broyage bien connus de l'art antérieur, qui sont, comme référencés dans le tableau 1/1 :

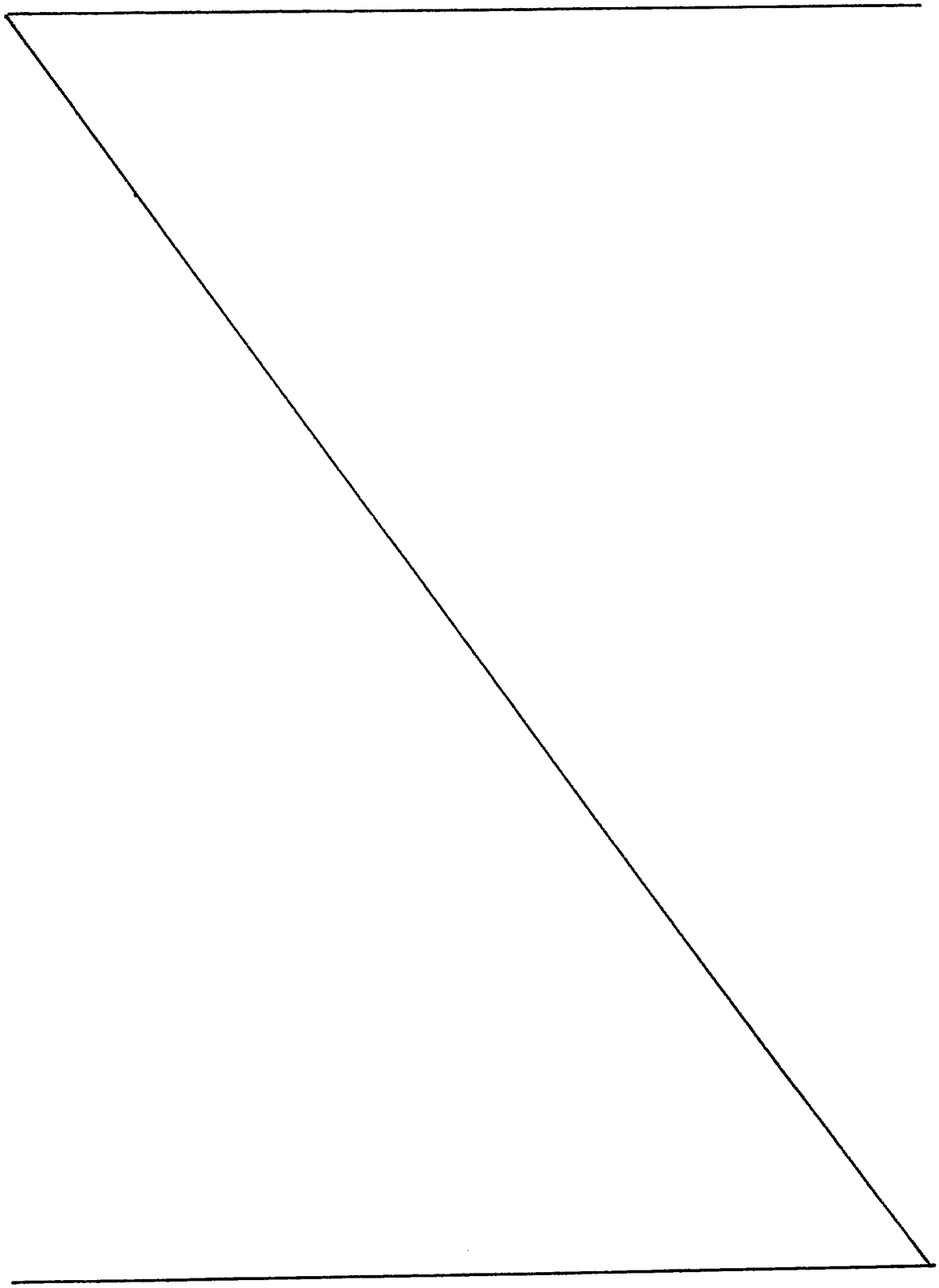


TABLEAU 1/1

N° POLYMERE	n spe	COMPOSITION A R1	A R2	A R3	A p	B R4	B R5	B q	C R6	C R7	C R8	C R9	C R10	C R11	C R12	C n	C r	ATOME QUATERNISABLE	AGENT DE QUATERNISATION
1	0,56	H	H	COONa/Ca	100			0									0		
2	0,51	H	H	COONa	30	CO-NH2	H	70									0		
3	0,51	H	H	COONa	45	CO-NH2	H	45	H	CH3	COO-(CH2)2-	H	CH3	CH3	H	1	10	N	NON
4	0,5	H	H	COONa	45	CO-NH2	H	45	H	CH3	COO-(CH2)2-	H	CH3	CH3	H	1	10	N	OUI
5	0,55	H	H	COONa	45	CO-NH2	H	5	H	CH3	COO-(CH2)2-	H	CH3	CH3	H	1	50	N	NON
6	0,55	H	H	COONa	78	CO-O-(CH2)2-N-CH3 CH3	H	22											NON

* n SPE = viscosité spécifique
* NON= non quaternisé
* OUI = quaternisé
* p,q et r % exprimé par rapport à COOH (ETAT ACIDE)

Polymère n° 1 : Homopolymère de l'acide acrylique neutralisé par 33% de calcium et 66% de sodium.

Polymère n° 2 : Copolymère d'acrylate de sodium et d'acrylamide.

Polymères nos. 3 et 5 : Copolymères d'acrylate de sodium, d'acrylamide, de méthacrylate de diméthylaminoéthyl non quaternisé.

Polymère n° 4 : Même copolymère que le copolymère n° 3 mais quaternisé par du sulfate de diméthyl.

Polymère n° 6 : Copolymère d'acrylate de sodium et d'acrylate de diméthylaminoéthyl.

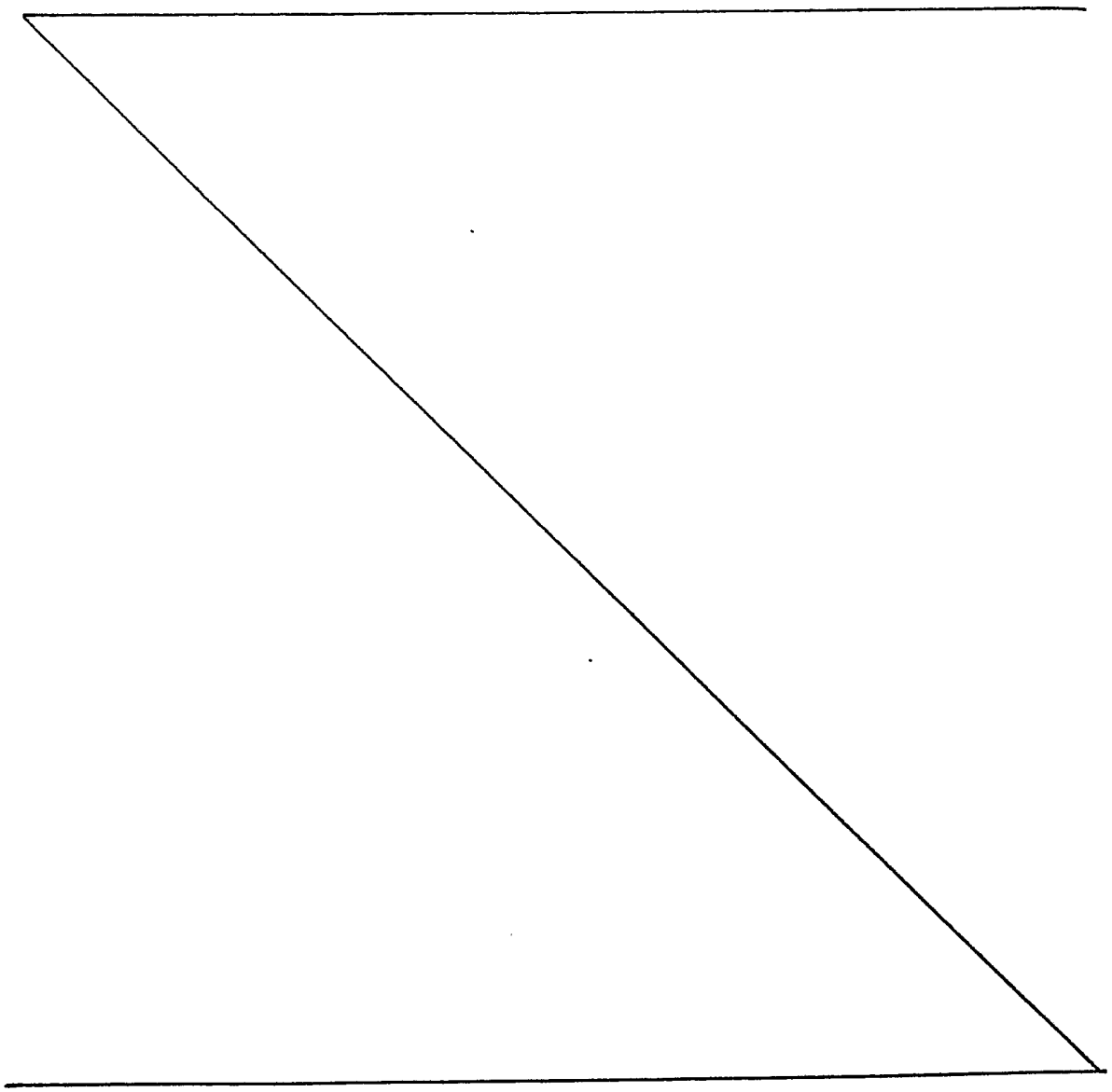


TABLEAU 1/2

N° POLYMERE	n spec.	CARACTERISTIQUES DES SUSPENSIONS DE CACO3				TEST DE RETENTION PAPETIERE				
		STABILITE DES SUSPENSIONS CACO3		APPRECIATION DES SUSPENSIONS 3 SEMAINES	POTENTIEL ZETA 8J mV	8 JOURS		3 SEMAINES		
		8 JOURS	3 SEMAINES			% FLOCULANT		% FLOCULANT		
						0,03%	0,09%	0,00%	0,03%	0,09%
1	0,56	PETIT DEPOT	DEPOT DUR	1	-25	0,13%	0,07%	0,23%	0,06%	0,05%
2	0,51	BON GEL	GEL ELASTIQUE	2	-15	0,06%	0,05%	0,15%	0,05%	0,04%
3	0,51	MAUVAIS	MAUVAIS	0	-10	0,25%	0,15%	0,20%	0,15%	0,12%
4	0,5	MAUVAIS	MAUVAIS	0	-5	0,20%	0,12%	0,25%	0,18%	0,12%
5	0,55	MAUVAIS	MAUVAIS	0	-4	0,15%	0,09%	0,25%	0,15%	0,08%
6	0,55	MAUVAIS	MAUVAIS	0	-2	0,12%	0,07%	0,20%	0,05%	0,04%

APPRECIATION DES SUSPENSIONS DE CACO3 3 SEMAINES :

0 : MAUVAIS
1 : DEPOT DUR
3:GEL ELASTIQUE
4 : BON GEL
5 : EXCELLENT
2 : GEL ELASTIQUE

Le tableau des résultats 1/2 conduit aux commentaires suivants :

Dans tous les cas, les suspensions aqueuses obtenues ne sont pas stables après 3 semaines de stockage au repos, bien que, pour les polymères nos. 4, 5 et 6, le potentiel zéta soit proche de la neutralité et que les polymères nos. 2 et 6 donnent une bonne rétention au test Britt Jar. Aucun de ces agents de broyage et/ou de dispersion de l'art antérieur ne donne donc simultanément des suspensions aqueuses de carbonate de calcium stables au stockage et dont le potentiel zéta soit proche de la neutralité tout en présentant une bonne rétention papetière.

Exemple 2

Cet exemple, destiné à illustrer la nécessité d'avoir un agent de broyage toujours composé de trois constituants monomériques (A), (B) et (C) précités, concerne le broyage de carbonate de calcium en présence d'un agent uniquement composé de l'un ou de deux des monomères (A) ou (B) ou (C) et référencé dans le tableau 2/1.

Le broyage a été effectué selon le protocole décrit dans l'exemple 1 en utilisant les mêmes matières premières et en conservant les mêmes paramètres de fonctionnement.

Au terme du broyage, les suspensions aqueuses de carbonate de calcium ont été soumises aux mêmes tests que ceux décrits dans l'exemple 1. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau 2/2.

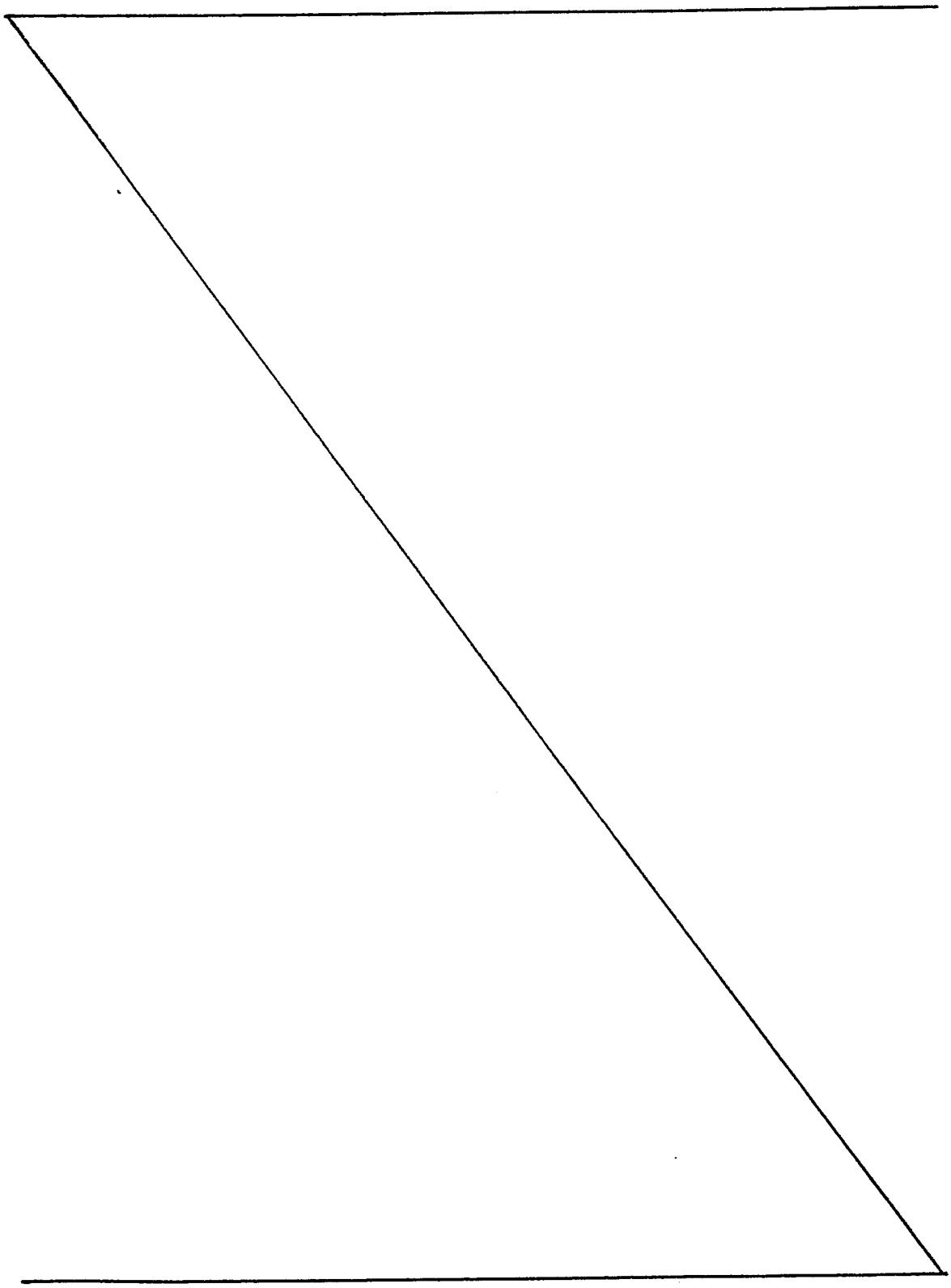


TABLEAU 2/1

COPOLYMERE ACIDE ACRYLIQUE+ MOTIF C

N° POLYMERE	n spe	COMPOSITION A R1	A R2	A R3	A p	B R4	B R5	B q	C R6	C R7	C R8	C R9	C R10	C R11	C R12	C n	C r	ATOME QUATERNISABLE	AGENT DE QUATERNISATION
1	0,56	H	H	COONa/Ca	100			0									0		
2	0,51	H	H	COONa	30	CO-NH2	H	70									0		
7	0,51	H	H	COONa	90			0	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	NON
8	0,48	H	H	COONa	90			0	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	NON
9	0,53	H	H	COONa	90			0	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	NON
10	0,65	H	H	COONa	90			0	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	NON
11	0,65	H	H	COONa	90			0	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	OUI
12	0,52	H	H	COONa	90			0	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	NON
13	0,65	H	H	COONa	80			0	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	20	N	NON
14	0,6	H	H	COONa	70			0	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	30	N	NON

* n SPE= VISCOSITE SPECIFIQUE
* NON= non quaternisé
* OUI = quaternisé
*** R8 = -CO-(O-CH2-CH2)-O-CO-NH-R13-NH-CO-
AVEC R13 = 2 METHYL BENZYL
* C12 = -(CH2)11-CH3
* p,q et r % exprimé par rapport à COOH (ETAT ACIDE)

Les agents de broyage référencés dans le tableau 2/1 sont :

Polymères nos. 1 et 2 : les mêmes que ceux de l'exemple 1.

Polymères nos. 7 à 12 : copolymères à composition monomérique constante et viscosité spécifique variable composés d'acrylate de sodium et de monomère (C) résultant de la condensation de méthacrylate de monoéthylène glycol, de toluène di-isocyanate et dilaurylamine condensé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène.

Polymères nos. 13 et 14 : Mêmes constituants monomères que pour les polymères nos. 7 et 12, avec une composition différente.

N° POLYMERE	n spec.	CARACTERISTIQUES DES SUSPENSIONS DE CACO3				TEST DE RETENTION PAPETIERE				
		STABILITE DES SUSPENSIONS CACO3		APPRECIATION DES SUSPENSIONS 3 SEMAINES	POTENTIEL ZETA 8J mV	8 JOURS % FLOCULANT		3 SEMAINES % FLOCULANT		
		8 JOURS	3 SEMAINES			0,03%	0,09%	0,00%	0,03%	0,09%
1	0,56	PETIT DEPOT	DEPOT DUR	1	-25	0,13%	0,07%	0,23%	0,06%	0,05%
2	0,51	BON GEL	GEL ELASTIQUE	2	-15	0,06%	0,05%	0,15%	0,05%	0,04%
7	0,51	DEPOT DUR	DEPOT DUR	0	-20	0,10%	0,09%	0,21%	0,09%	0,08%
8	0,48	DEPOT DUR	DEPOT DUR	0	-20	0,11%	0,08%	0,23%	0,10%	0,08%
9	0,53	DEPOT DUR	DEPOT DUR	0	-20	0,12%	0,10%	0,25%	0,15%	0,09%
10	0,65	DEPOT DUR	DEPOT DUR	0	-20	0,10%	0,08%	0,20%	0,09%	0,08%
11	0,65	DEPOT DUR	DEPOT DUR	0	-20	0,11%	0,08%	0,20%	0,09%	0,08%
12	0,52	DEPOT DUR	DEPOT DUR	0	-20	0,10%	0,07%	0,20%	0,09%	0,08%
13	0,65	DEPOT DUR	DEPOT DUR	0	-15	0,10%	0,08%	0,20%	0,09%	0,08%
14	0,6	DEPOT DUR	DEPOT DUR	0	-13	0,10%	0,07%	0,20%	0,09%	0,08%

TABLEAU 2/2

APPRECIATION DES SUSPENSIONS DE CACO3 3 SEMAINES :

0 : MAUVAIS
1 : DEPOT DUR
3:GEL ELASTIQUE
4 : BON GEL
5 : EXCELLENT
2 : GEL ELASTIQUE

2655875

La mise en oeuvre de ces agents référencés dans le tableau 2/1 conduisant aux résultats consignés dans le tableau 2/2, apporte les commentaires suivants :

- Dans tous les cas, il n'y a aucune stabilité des suspensions aqueuses de carbonate de calcium après 3 semaines de stockage sans agitation provoquant un dépôt dur au fond de l'échantillon. D'autre part, on constate que tous les potentiels zéta sont assez fortement électronégatifs et que, pour les polymères nos. 7 à 14, les résultats de rétention papetière sont médiocres.

- On voit donc à la lumière de ces résultats que les polymères composés seulement d'un ou deux monomères de type (A), (B) ou (C) ne permettent pas d'obtenir à la fois une stabilité des suspensions aqueuses au stockage, un potentiel zéta compris entre -5mV et +5mV ainsi qu'une bonne rétention papetière.

Exemple 3

Cet exemple a pour but de montrer l'influence négative de l'absence d'un atome quaternisable quaternisé et/ou d'une chaîne oxyalkylée dans la structure du monomère (C) éthylénique cationique.

Cet exemple concerne le broyage d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium en présence de l'agent sans atome quaternisable quaternisé et/ou sans chaîne oxyalkylée.

Pour ce faire, le broyage a été effectué selon le protocole décrit dans l'exemple 1 en utilisant les mêmes matières premières et en conservant les mêmes paramètres de fonctionnement.

Au terme du broyage, les suspensions aqueuses de carbonate de calcium ont été soumises aux mêmes tests que ceux décrits dans l'exemple 1. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau 3/2.

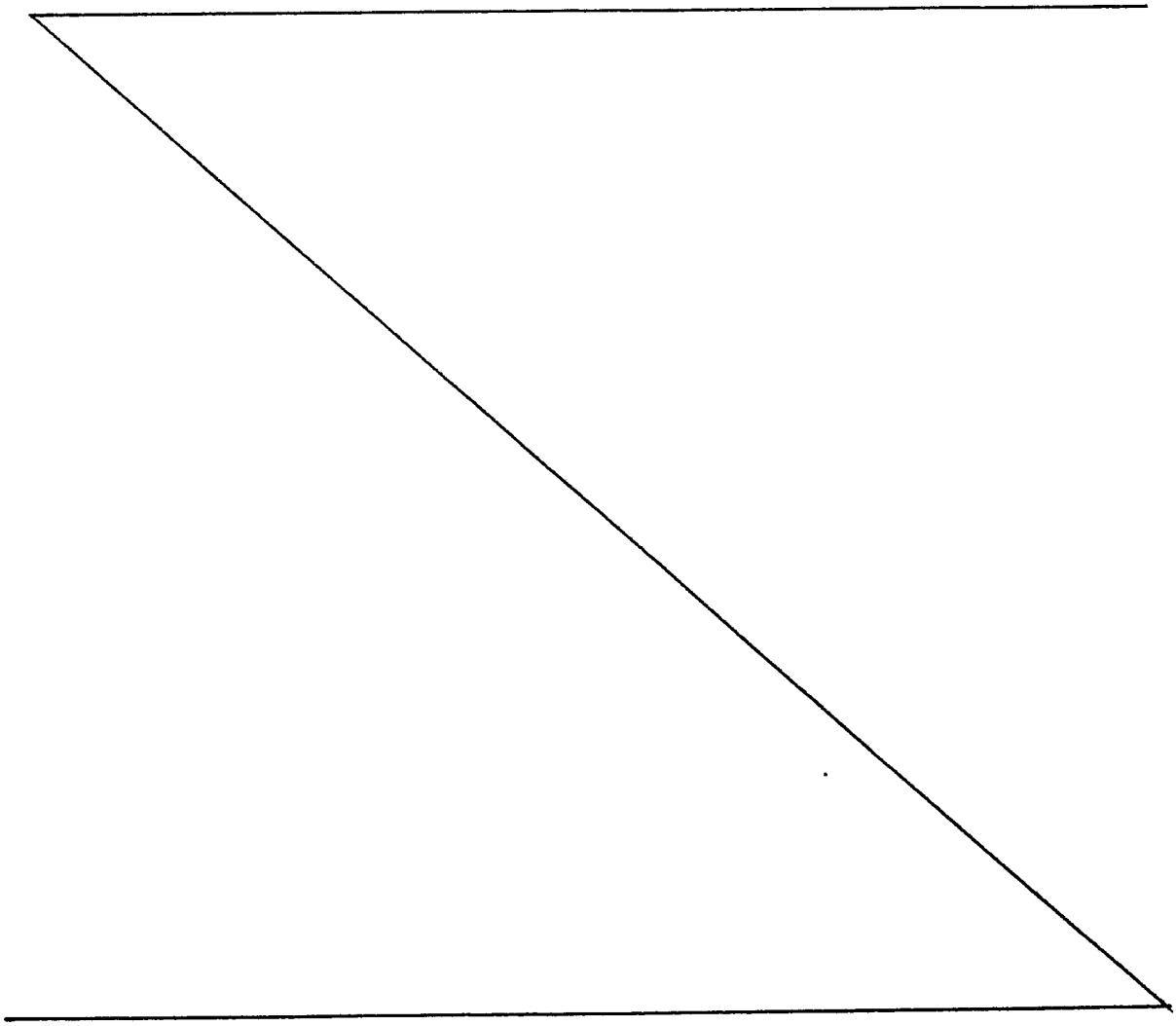


TABLEAU 3/1

TERPOLYMERE ACIDE ACRYLIQUE+ ACRYLAMIDE + MOTIF C : CHAINE MONOOXYETHYLEE

N°	n	COMPOSITION																			AGENT DE QUATERNISATION
		A				B				C											
POLYMERE	specif.	R1	R2	R3	p	R4	R5	q	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	n	r	ATOME QUATERNISABLE			
15	1,1	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * *	H	C12		H	23	10				NON
16	0,44	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * *	H	C12		H	23	10				NON
17	0,6	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * *	H	C12		H	9	10				NON
18	0,69	H	H	COONa	45	CONH2	H	40	H	CH3	* * *	H	C12		H	9	15				NON
19	0,67	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * * * * *		CH3	CH3	H	0	10	N			OUI C12Br
20	0,6	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * * * * *		CH3	CH3	H	0	10	N			OUI C12Br

*** R8 = -CO-(O-CH2-CH2)-O-CO-NH-R13-NH-CO AVEC R13 = 2 METHYL BENZYL

****** R8 = (CH3)2-CH2-CH2-OH QUATERNISE PAR C12BR

* C12 = CH3-(CH2)11-

* n SPE = VISCOSITE SPECIFIQUE

* NON = NON QUATERNISE

* OUI = QUATERNISE

* p,q et r % exprimé par rapport à COOH (ETAT ACIDE)

Les agents de broyage référencés dans le tableau 3/1 sont :

- Polymères nos. 15 à 18 : copolymères d'acrylate de sodium, d'acrylamide et de monomère (C) résultant de la condensation de méthacrylate de monoéthylèneglycol, de toluènediisocyanate et d'alcool laurique oxyéthylé.
- Polymères nos. 19 et 20 : copolymères composés d'acrylate de sodium, d'acrylamide et de monomère (C), sans groupe oxyalkylé, résultant de l'estérification d'acide méthacrylique avec le diméthyl aminoéthanol préalablement quaternisé par du bromure de lauryle.

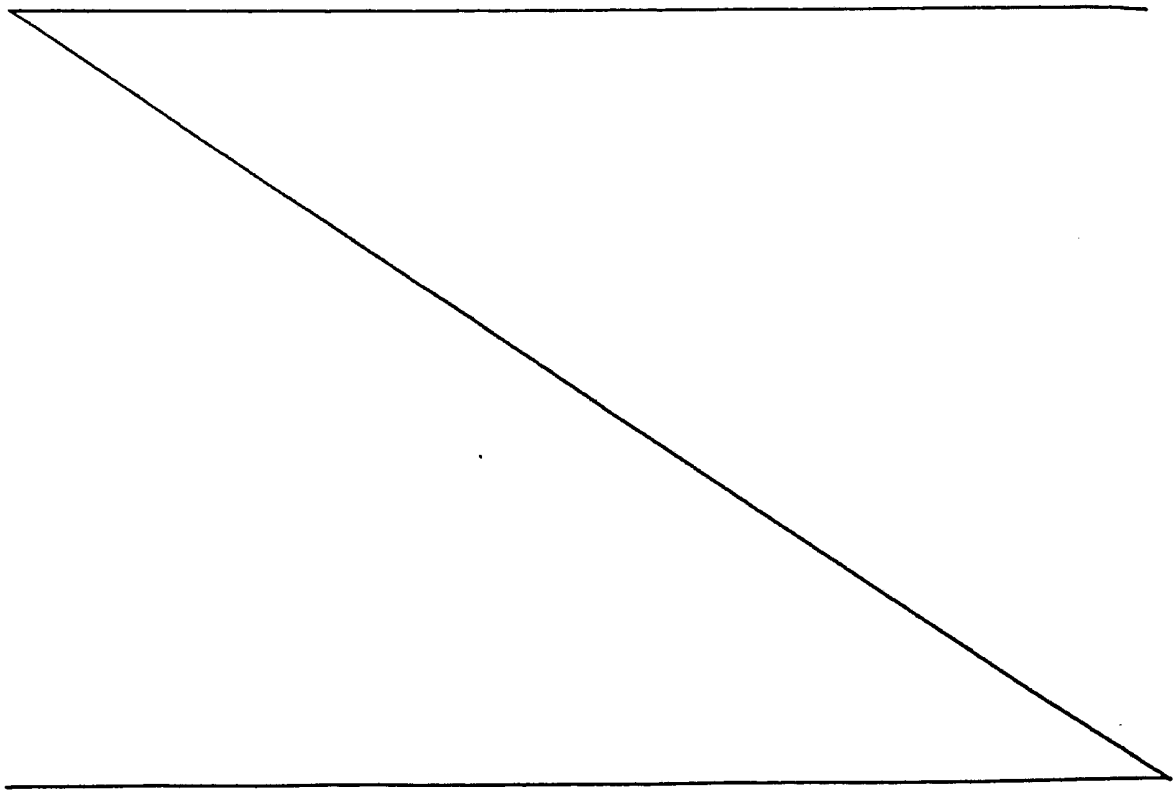


TABLEAU 3/2

N° POLYMERE	n spec.	CARACTERISTIQUES DES SUSPENSIONS DE CACO3				TEST DE RETENTION PAPETIERE				
		STABILITE DES SUSPENSIONS CACO3		APPRECIATION DES SUSPENSIONS 3 SEMAINES	POTENTIEL ZETA 8J mV	8 JOURS		3 SEMAINES		
		8 JOURS	3 SEMAINES			% FLOCULANT		% FLOCULANT		
						0,03%	0,09%	0,00%	0,03%	0,09%
15	1,1	MAUVAIS	MAUVAIS	0	-15	0,18%	0,15%	0,25%	0,20%	0,19%
16	0,44	BON GEL	GEL ELASTIQUE	2	-10	0,06%	0,07%	0,11%	0,05%	0,03%
17	0,6	BON GEL	GEL ELASTIQUE	2	-10	0,05%	0,06%	0,14%	0,04%	0,04%
18	0,69	MAUVAIS	MAUVAIS	0	-15	0,22%	0,19%	0,30%	0,25%	0,19%
19	0,67	MAUVAIS	MAUVAIS	0	-5	0,19%	0,17%	0,22%	0,19%	0,15%
20	0,6	MAUVAIS	MAUVAIS	0	-5	0,18%	0,15%	0,20%	0,18%	0,14%

APPRECIATION DES SUSPENSIONS DE CACO3 3 SEMAINES :

0 : MAUVAIS
1 : DEPOT DUR
3:GEL ELASTIQUE
4 : BON GEL
5 : EXCELLENT
2 : GEL ELASTIQUE

La mise en oeuvre de ces agents référencés en tableau 3/1 conduisant aux résultats consignés dans le tableau 3/2 apporte les commentaires suivants :

Dans tous les cas, il y a une mauvaise stabilité des suspensions aqueuses de carbonate de calcium après 3 semaines de stockage sans agitation allant jusqu'à un dépôt dur dans le temps.

D'autre part, on constate que pour les agents non quaternisés (polymères nos. 15 à 18), le potentiel zéta est assez fortement électronégatif.

On constate également que, pour les agents ne possédant pas de groupe éthoxylé (polymères nos. 19 et 20), les résultats de rétention papetière au test Britt Jar sont mauvais.

Ces divers résultats montrent donc que l'absence d'un atome quaternisable quaternisé et/ou d'une chaîne oxyalkylée dans la structure du monomère (C) éthylénique cationique ne permet pas d'obtenir à la fois la stabilité des suspensions aqueuses au stockage, un potentiel zéta voisin de zéro et une bonne rétention papetière.

Exemple 4

Cet exemple, destiné à illustrer l'objet de l'invention par la sélection des monomères (A), (B) et (C) dans les pourcentages revendiqués, c'est-à-dire p compris entre 35% et 65% en poids, q compris entre 20% et 60% en poids et r compris entre 5% et 20% en poids, concerne le broyage d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium en présence de l'agent selon l'invention, dans le cas où les trois monomères (A), (B) et (C) sont présents à des pourcentages pondéraux p, q, r différents.

Le broyage a été effectué selon le protocole décrit dans l'exemple 1 en utilisant les mêmes matières premières et en conservant les mêmes paramètres de fonctionnement.

Au terme du broyage, les suspensions aqueuses de carbonate de calcium ont été soumises aux mêmes tests que ceux décrits dans l'exemple 1. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau 4/2.

TABLEAU 4/1

TERPOLYMERE ACIDE ACRYLIQUE + ACRYLAMIDE + MOTIF C : CHAINE MONOOXYETHYLEE

En faisant varier les différents taux de monomères et le nombre d'oxyde éthyléne

		COMPOSITION																	
N° POLYMERE	n spec	A				B						C							
		R1	R2	R3	p	R4	R5	q	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	n	r	ATOME QUATERNISABLE	AGENT DE QUATERNISATION
21	0,72	H	H	COONa	78	CO-O-(CH)2-N	CH3	12	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	NON
22	0,72	H	H	COONa	78	CO-O-(CH)2-N	CH3	12	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	OUI
23	0,8	H	H	COONa	72	CONH2	H	18	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	NON
24	0,62	H	H	COONa	72	CONH2	H	18	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	NON
25	0,62	H	H	COONa	72	CONH2	H	18	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	OUI
26	0,99	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	OUI
27	0,8	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	OUI
28	0,64	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	OUI
29	0,51	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	10	N	OUI
30	0,51	H	H	COONa	45	CONH2	H	40	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	10	15	N	NON
31	0,6	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	25	10	N	NON
32	0,51	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	25	10	N	OUI
33	0,55	H	H	COONa	40	CONH2	H	45	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	25	15	N	NON
34	0,6	H	H	COONa	40	CONH2	H	50	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	25	10	N	NON
35	0,55	H	H	COONa	50	CONH2	H	30	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	25	20	N	NON
36	0,68	H	H	COONa	45	CONH2	H	40	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	25	15	N	NON
37	0,63	H	H	COONa	46	CONH2	H	30	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	25	24	N	NON
38	0,63	H	H	COONa	46	CONH2	H	30	H	CH3	* * *	H	C12	C12	H	25	24	N	OUI
39	0,94	H	H	COONa	72	CONH2	H	18	H	CH3	* * *	H	CH3	CH3	H	1	10	N	NON
40	0,57	H	H	COONa	72	CONH2	H	18	H	CH3	* * *	H	CH3	CH3	H	1	10	N	OUI
41	0,85	H	H	COONa	45	CONH2	H	45	H	CH3	* * *	H	CH3	CH3	H	1	10	N	NON

*** R8 = -CO-(O-CH2-CH2)-O-CO-NH-R13-NH-CO AVEC R13 = 2 METHYL BENZYL

* n SPE = VISCOSITE SPECIFIQUE

* NON = NON QUATERNISE

* OUI = QUATERNISE

* C12 = -(CH2)11-CH3

* p,q et r exprimé par rapport à COOH (ETAT ACIDE)

Les agents de broyage selon l'invention référencés dans le tableau 4/1 sont :

- Polymère n° 21 : Copolymère d'acrylate de sodium, d'un monomère (B) résultant de l'estérification de l'acide méthacrylique par le diméthyl aminoéthanol et d'un monomère (C) résultant de la condensation de méthacrylate de monoéthylèneglycol, de toluène diisocyanate et d'alcool dilaurique oxyéthylé.
- Polymère n° 22 : Même copolymère que le polymère n° 21 mais dont le monomère (C) est quaternisé avant polymérisation par du sulfate de diméthyle.

Pour tous les polymères suivants nos. 23 à 41, les constituants monomères (A), (B) et (C) sont les mêmes, où le monomère anionique (A) représente l'acrylate de sodium, le monomère non ionique (B) l'acrylamide et le monomère cationique (C) le produit résultant de la condensation de méthacrylate de monoéthylène glycol, de toluène diisocyanate et, soit d'alcool dilaurique pour les polymères nos. 23 à 38, soit d'alcool isopropylique pour les polymères nos. 39 à 41.

Les pourcentages pondéraux respectifs p, q, r de chacun des monomères (A), (B) et (C) varient ainsi que le nombre n de groupement d'oxyde d'éthylène.

- Des polymères nos. 23 à 25 :

p = 72 ; q = 18 ; r = 10 ; n = 10

- Des polymères nos. 26 à 29 :

p = 45 ; q = 45 ; r = 10 ; n = 10

- Pour le polymère n° 30 :

p = 45 ; q = 40 ; r = 15 ; n = 10

- Pour les polymères nos. 31 et 32 :

p = 45 ; q = 45 ; r = 10 ; n = 25

- Pour les polymères nos. 33 à 38 :

on a toujours n = 25 et les valeurs successives de p sont : 40, 40, 50, 45, 46, 46.

Les valeurs de q sont : 45, 50, 30, 40, 30, 30.

Les valeurs de r sont : 15, 10, 20, 15, 24, 24.

Pour les polymères nos. 39 à 41 :

n = 1 ; r = 10 et p prend les valeurs successives 72, 72, 45 tandis que q prend les valeurs successives 18, 18, 45.

TABLEAU 4/2

N° POLYMERE	n spec.	CARACTERISTIQUES DES SUSPENSIONS DE CACO3				TEST DE RETENTION PAPETIERE				
		STABILITE DES SUSPENSIONS CACO3		APPRECIATION DES SUSPENSIONS 3 SEMAINES	POTENTIEL ZETA 8J mV	8 JOURS % FLOCULANT		3 SEMAINES % FLOCULANT		
		8 JOURS	3 SEMAINES			0,03%	0,09%	0,00%	0,03%	0,09%
21	0,72	DEPOT DUR	MAUVAIS	0	-8	0,18%	0,10%	0,23%	0,10%	0,05%
22	0,72	LEGER DEPOT	LEGER DEPOT	3	-3	0,15%	0,06%	0,02%	0,07%	0,05%
23	0,8	DEPOT DUR	MAUVAIS	0	-10	0,18%	0,10%	0,23%	0,10%	0,05%
24	0,62	LEGER DEPOT	DEPOT DUR	1	-9	0,13%	0,07%	0,23%	0,06%	0,04%
25	0,62	LEGER DEPOT	LEGER DEPOT	3	-2	0,12%	0,06%	0,16%	0,05%	0,04%
26	0,99	GEL EPAIS	GEL EPAIS	3	-4	0,09%	0,06%	0,15%	0,08%	0,07%
27	0,8	MAUVAIS	MAUVAIS	0	-2	0,18%	0,10%	0,23%	0,10%	0,05%
28	0,64	LEGER DEPOT	DEPOT DUR	1	-5	0,05%	0,03%	0,16%	0,07%	0,03%
29	0,51	EXCELLENT	BON GEL	4	-5	0,02%	0,02%	0,13%	0,07%	0,03%
30	0,51	BON GEL	BON GEL	4	-8	0,04%	0,03%	0,18%	0,09%	0,07%
31	0,6	BON GEL	BON GEL	4	-10	0,09%	0,06%	0,15%	0,08%	0,07%
32	0,51	LEGER GEL	BON GEL	4	-5	0,07%	0,06%	0,12%	0,05%	0,06%
33	0,55	EXCELLENT	EXCELLENT	5	-8	0,04%	0,03%	0,12%	0,06%	0,04%
34	0,6	EXCELLENT	EXCELLENT	5	-2	0,04%	0,03%	0,12%	0,06%	0,04%
35	0,68	BON GEL	BON GEL	4	-10	0,09%	0,06%	0,15%	0,08%	0,07%
36	0,68	BON GEL	BON GEL	4	-2	0,04%	0,03%	0,12%	0,06%	0,04%
37	0,63	BON GEL	MOINS BON	2	-10	0,14%	0,09%	0,16%	0,09%	0,08%
38	0,63	GEL DUR	MAUVAIS	0	-5	0,18%	0,11%	0,20%	0,13%	0,10%
39	0,94	DEPOT DUR	MAUVAIS	0	-10	0,11%	0,10%	0,19%	0,11%	0,09
40	0,57	MAUVAIS	MAUVAIS	0	-5	0,18%	0,11%	0,20%	0,10%	0,08%
41	0,85	DEPOT COLLANT	GEL ELASTIQUE	3	-15	0,11%	0,11%	0,14%	0,06%	0,06%

APPRECIATION DES SUSPENSIONS DE CACO3 3 SEMAINES :

0 : MAUVAIS 1 : DEPOT DUR 3:GEL ELASTIQUE
4 : BON GEL 5 : EXCELLENT 2 : GEL ELASTIQUE

Les résultats consignés dans le tableau 4/2 des essais de stabilité au stockage des suspensions aqueuses de carbonate de calcium au moyen des divers agents polymères révèlent qu'il est possible d'obtenir une bonne stabilité au stockage des suspensions aqueuses si, pour des copolymères ayant des viscosités spécifiques se situant dans l'intervalle revendiqué, les proportions pondérales en chacun des monomères (A), (B) et (C) sont celles des intervalles revendiqués.

D'autre part, pour ces suspensions aqueuses stables au stockage, le tableau 4/2 permet de constater que les polymères, dont le monomère (C) est quaternisé, et dont les pourcentages pondéraux des différents monomères (A), (B) et (C) sont inclus dans les intervalles revendiqués, donnent simultanément un potentiel zéta compris entre -5mV et +5mV ainsi qu'une bonne rétention papetière.

Exemple 5

Cet exemple vise à illustrer selon l'invention l'influence, dans le monomère éthylénique cationique (C), de l'éloignement du groupement cationique par rapport à la chaîne éthylénique, c'est-à-dire l'influence dans la formule générale du monomère (C) du nombre de radicaux oxyalkylés n séparant le radical R_8 du groupement cationique lorsque le radical R_{10}, porté par l'atome quaternisable, est une chaîne alkyle ayant 8 à 22 atomes de carbone.

Pour ce faire, l'exemple concerne le broyage d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium en présence de l'agent selon l'invention, dans le cas où les trois monomères (A), (B) et (C) sont présents avec une quantité variable de radicaux oxyalkylés dans le monomère (C) comprise dans les intervalles revendiqués.

Ainsi, le broyage a été effectué selon le protocole décrit dans l'exemple 1 en utilisant les mêmes matières premières et en conservant les mêmes paramètres de fonctionnement.

Au terme du broyage, les suspensions aqueuses de carbonate de calcium ont été soumises aux mêmes tests que ceux décrits dans l'exemple 1. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau 5/2.

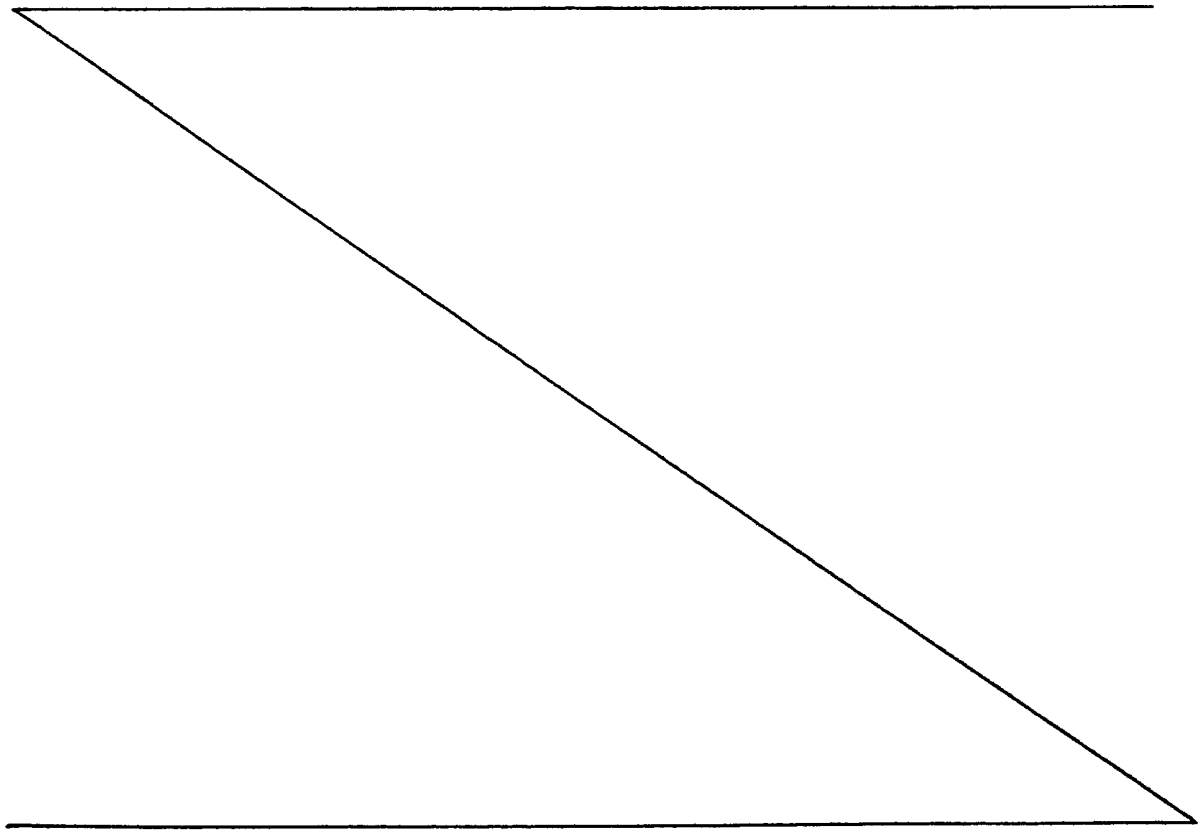


TABLEAU 5/1

VARIATION DU NOMBRE D'OXYDE D'ETHYLENE

CHAINE MONOOXYETHYLEE

N° POLYMERE	n specif.	COMPOSITION A R1	A R2	A R3	A p	B R4	B R5	B q	B R6	B R7	C R8	C R9	C R10	C R11	C R12	C n	C r	ATOME QUATERNISABLE N	AGENT DE QUATERNISATION
42	0,85	H	H	COONa	4 5	CONH2	H	4 5	H	CH3	* * *	H	CH3	CH3	H	1	10	/ /	NON
43	0,57	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	C12	/ /	5	/ /	/ /	OUI
44	0,65	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	C12	/ /	15	/ /	/ /	OUI
45	0,58	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	C12	/ /	15	/ /	/ /	OUI
28	0,64	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	C12	/ /	10	/ /	/ /	NON
26	0,99	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	C12	/ /	10	/ /	/ /	OUI
27	0,8	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	C12	/ /	10	/ /	/ /	OUI
29	0,51	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	C12	/ /	10	/ /	/ /	OUI
46	0,68	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	C12	/ /	20	/ /	/ /	OUI
47	0,43	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	C12	/ /	20	/ /	/ /	OUI
31	0,6	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	C12	/ /	25	/ /	/ /	NON
32	0,51	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	C12	/ /	25	/ /	/ /	OUI

*** R8 = -CO-(O-CH2-CH2)-O-CO-NH-R13-NH-CO AVEC R13 = 2 METHYL BENZYL

* n SPE = VISCOSITE SPECIFIQUE

* NON = NON QUATERNISE

* OUI = QUATERNISE

* C12 = -(CH2)11-CH3

* p,q et r exprimé par rapport à COOH (ETAT ACIDE)

Les agents de broyage selon l'invention, référencés dans le tableau 5/1, sont tous des copolymères dont les proportions monomériques pondérales sont p = 45, q = 45, r = 10 avec n = 1 à 25. Ainsi les polymères nos. 26 à 29 et 31 à 32 ont été choisis tout comme le polymère n° 42 avec n = 1 ; le polymère n° 43 avec n = 5 ; les polymères nos. 44 et 45 avec n = 15 ; les polymères nos. 46 et 47 avec n = 20.

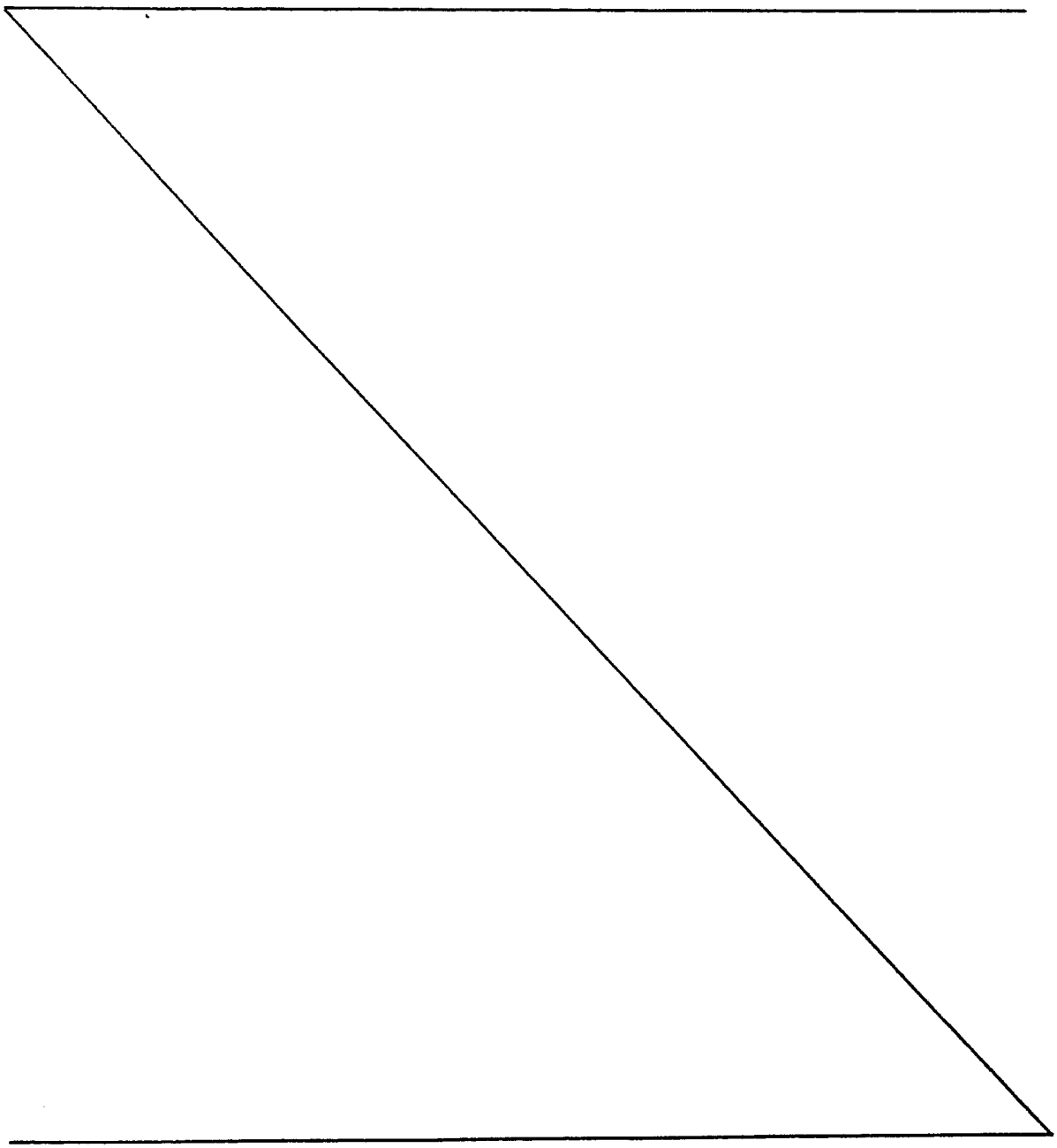


TABLEAU 5/2

N° POLYMERE	n spec.	CARACTERISTIQUES DES SUSPENSIONS DE CACO3				TEST DE RETENTION PAPETIERE				
		STABILITE DES SUSPENSIONS CACO3		APPRECIATION DES SUSPENSIONS 3 SEMAINES	POTENTIEL ZETA 8J mV	8 JOURS % FLOCULANT		3 SEMAINES % FLOCULANT		
		8 JOURS	3 SEMAINES			0,03%	0,09%	0,00%	0,03%	0,09%
42	0,85	DEPOT COLLANT	GEL ELASTIQUE	1	-10	0,11%	0,11%	0,14%	0,06%	0,06%
43	0,57	EXCELLENT	EXCELLENT	5	-3	0,02%	0,02%	0,13%	0,07%	0,032
44	0,65	BON GEL	LEGER DEPOT	4	-2	0,09%	0,06%	0,14%	0,07%	0,06%
45	0,58	BON GEL	LEGER DEPOT	4	-6	0,08%	0,05%	0,14%	0,06%	0,05%
26	0,99	GEL EPAIS	GEL EPAIS	3	-4	0,09%	0,06%	0,15%	0,08%	0,07%
27	0,8	MAUVAIS	MAUVAIS	0	-2	0,18%	0,10%	0,23%	0,10%	0,05%
28	0,64	LEGER DEPOT	DEPOT DUR	1	-5	0,05%	0,03%	0,16%	0,07%	0,03%
29	0,51	EXCELLENT	BON GEL	4	-5	0,02%	0,02%	0,13%	0,07%	0,03%
46	0,68	DEPOT COLLANT	LEGER DEPOT	4	-3	0,09%	0,10%	0,15%	0,08%	0,07%
47	0,43	DEPOT COLLANT	LEGER DEPOT	4	-2	0,08%	0,07%	0,14%	0,08%	0,06%
31	0,6	BON GEL	BON GEL	4	-10	0,09%	0,06%	0,15%	0,08%	0,07%
32	0,51	LEGER GEL	BON GEL	5	-5	0,07%	0,06%	0,12%	0,05%	0,06%

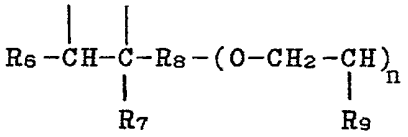
APPRECIATION DES SUSPENSIONS DE CACO3 3 SEMAINES :

0 : MAUVAIS
1 : DEPOT DUR
3:GEL ELASTIQUE
4 : BON GEL
5 : EXCELLENT
2 : GEL ELASTIQUE

Les résultats consignés dans le tableau 5/2 révèlent que, selon l'invention, pour des copolymères ayant des viscosités spécifiques se situant dans l'intervalle revendiqué, des proportions monomériques pondérales comprises dans le domaine revendiqué et un monomère éthylénique cationique (C) quaternisé, on obtient simultanément une bonne stabilité au repos des suspensions, un potentiel zéta compris entre -5mV et +5mV ainsi qu'une bonne rétention papetière pour un nombre n d'oxyde d'éthylène d'au moins 2.

Exemple 6

Cet exemple, comme le précédent, vise à illustrer, selon l'invention, l'influence dans le monomère éthylénique cationique (C), de l'éloignement du groupement cationique par rapport à la chaîne éthylénique lorsque, à la différence de l'exemple précédent, le radical R_{10} porté par l'atome quaternisable est de formule :



L'exemple concerne le broyage d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium en présence de l'agent, selon l'invention, dans le cas où les trois monomères (A), (B) et (C) sont présents avec une quantité variable de radicaux oxyalkylés dans le monomère (C).

Ainsi, le broyage a été effectué selon le protocole décrit dans l'exemple 1 en utilisant les mêmes matières premières et en conservant les mêmes paramètres de fonctionnement.

Au terme du broyage, les suspensions aqueuses de carbonate de calcium ont été soumises aux mêmes tests que ceux décrits dans l'exemple 1. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau 6/2.

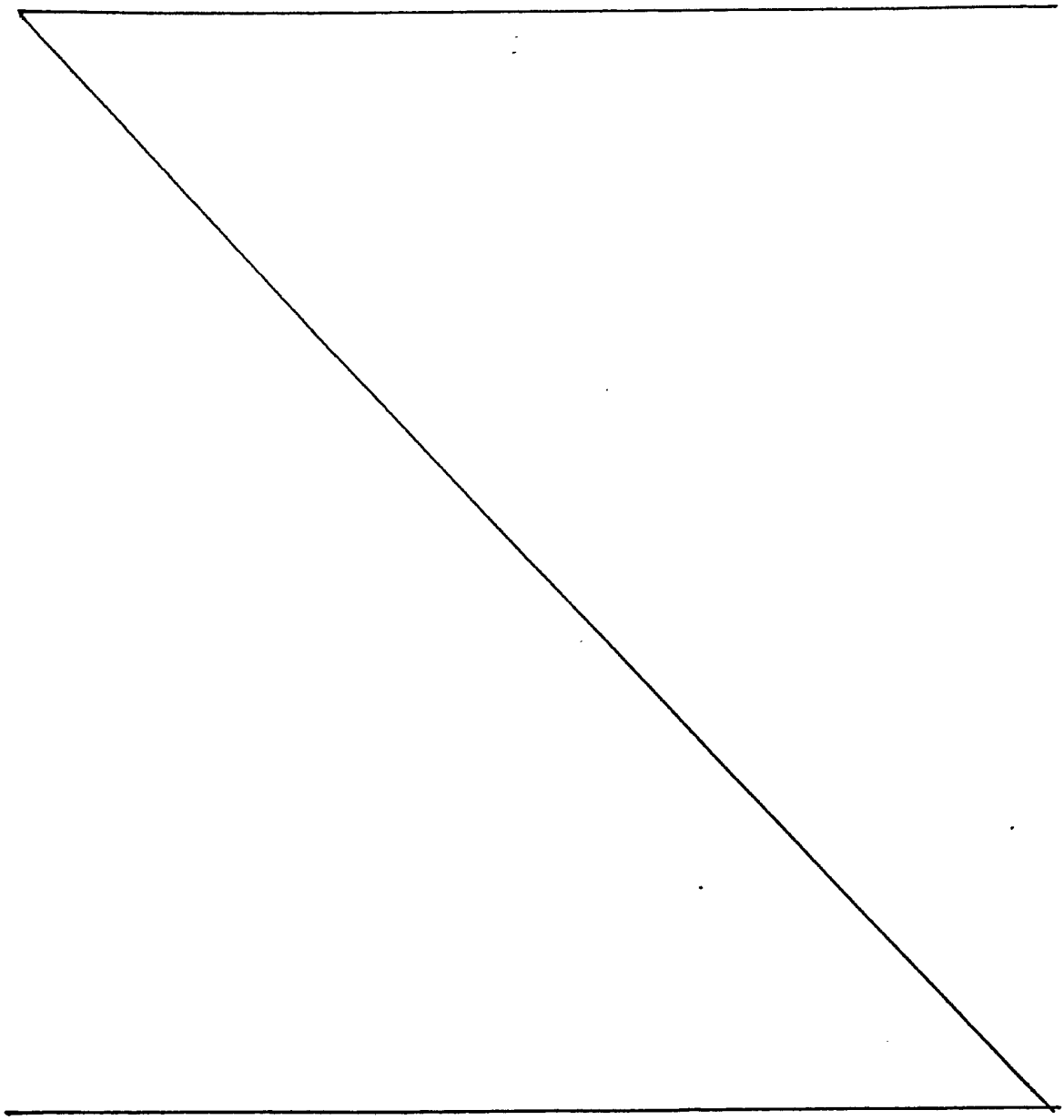


TABLEAU 6/1

VARIATION DU NOMBRE D'OXYDE D'ETHYLENE

CHAINE DIOXYETHYLEE

N° POLYMERE	n specif.	COMPOSITION A R1	A R2	A R3	B p	B R4	B R5	B q	B R6	C R7	C R8	C R9	C R10	C R11	C R12	C n	C r	ATOME QUATERNISable	ATOME QUATERNISATION
48	0,57	H	H	COONa	4 5	CONH2	H	4 5	H	CH3	* * *	H	* * * * *	C18	H	2,5	10	N	OUI
49	0,67	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	C18	//	5,5	//	//	OUI
50	0,44	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	C18	//	5,5	//	//	OUI
51	0,68	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	C12	//	7,5	//	//	OUI
52	0,47	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	C12	//	7,5	//	//	OUI
53	0,67	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	C12	//	2,5	//	//	OUI
54	0,6	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	C12	//	2,5	//	//	OUI
55	0,44	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	C12	//	5,5	//	//	OUI

$$\text{***** R10 = -}\overset{\text{R6}}{\underset{\text{R8-(OE)n}}{\overset{\text{R7}}{\text{CH-C}}}}\text{-}$$

*** R8 = -CO-(O-CH2-CH2)-O-CO-NH-R13-NH-CO AVEC R13 = 2 METHYL BENZYL

* n SPE = VISCOSITE SPECIFIQUE

* NON = NON QUATERNISE

* OUI = QUATERNISE

* C12 = -(CH2)11-CH3

* p,q et r exprimé par rapport à COOH (ETAT ACIDE)

Les agents de broyage selon l'invention référencés dans le tableau 6/1 sont tous des copolymères dont les proportions monomériques pondérales sont : p = 45, q = 45, r = 10 avec un nombre d'oxyde d'éthylène n variant de 2,5 à 7,5 et dont les viscosités spécifiques sont comprises dans l'intervalle revendiqué.

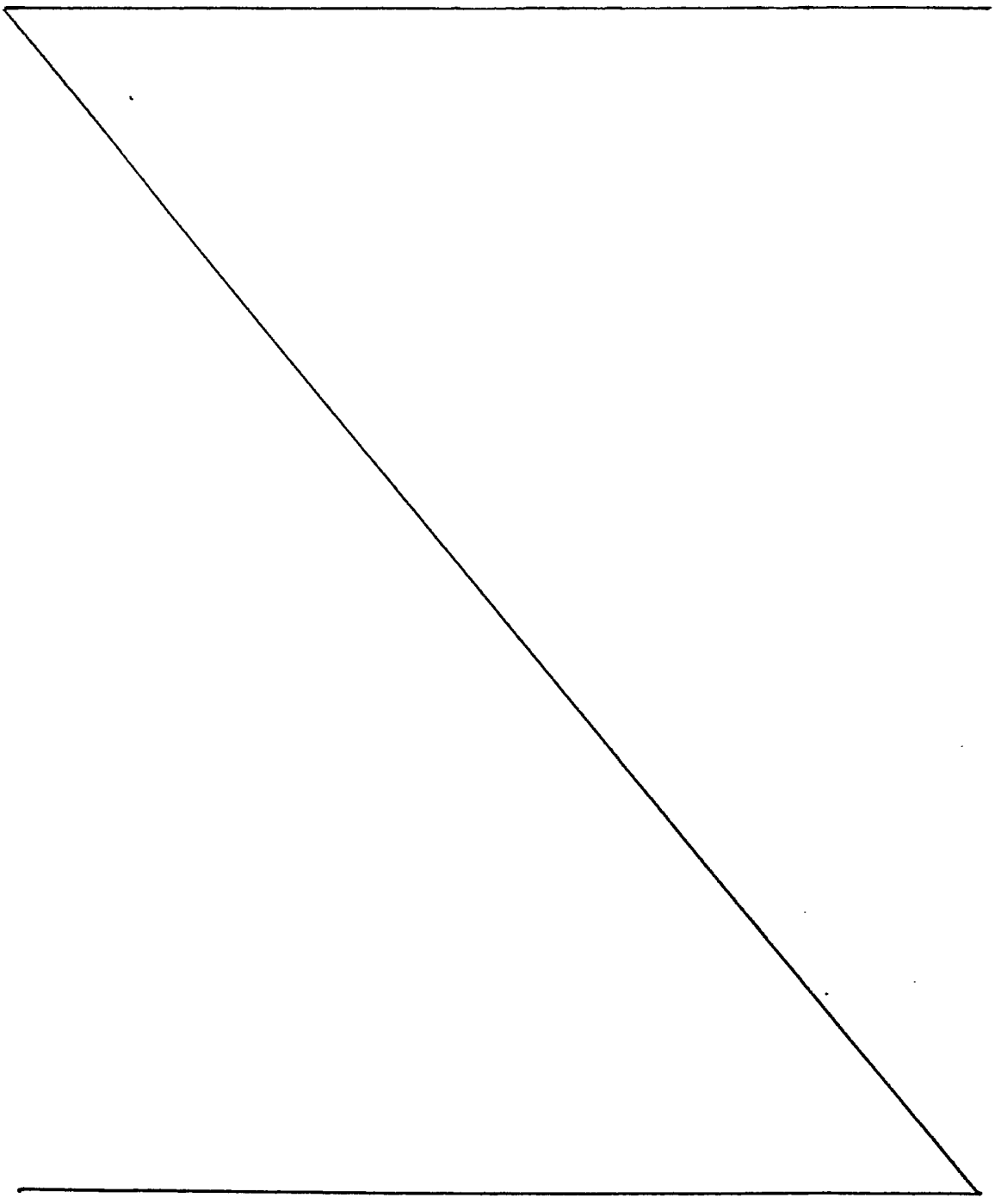


TABLEAU 6/2

N° POLYMERE	n spec.	CARACTERISTIQUES DES SUSPENSIONS DE CACO3				TEST DE RETENTION PAPETIERE				
		STABILITE DES SUSPENSIONS CACO3		APPRECIATION DES SUSPENSIONS 3 SEMAINES	POTENTIEL ZETA 8J mV	8 JOURS % FLOCULANT		3 SEMAINES % FLOCULANT		
		8 JOURS	3 SEMAINES			0,03%	0,09%	0,00%	0,03%	0,09%
48	0,57	EXCELLENT	EXCELLENT	5	-2	0,03%	0,03%	0,14%	0,06%	0,06%
49	0,67	LEGER DEPOT	BON GEL	4	0	0,04%	0,05%	0,18%	0,04%	0,04%
50	0,44	LEGER DEPOT	BON GEL	4	-3	0,04%	0,06%	0,20%	0,06%	0,05%
51	0,68	BON GEL	PETIT DEPOT	3	-3	0,01%	0,02%	0,17%	0,07%	0,15%
52	0,47	EXCELLENT	EXCELLENT	5	2	0,052	0,18%	0,13%	0,05%	0,05%
53	0,67	EXCELLENT	EXCELLENT	5	4	0,05%	0,08%	0,13%	0,04%	0,06%
54	0,6	EXCELLENT	EXCELLENT	5	0	0,05%	0,07%	0,12%	0,04%	0,05%
55	0,44	PETIT DEPOT	BON GEL	4	-1	0,06%	0,06%	0,02%	0,07%	0,10%

APPRECIATION DES SUSPENSIONS DE CACO3 3 SEMAINES :

0 : MAUVAIS
1 : DEPOT DUR
3:GEL ELASTIQUE
4 : BON GEL
5 : EXCELLENT
2 : GEL ELASTIQUE

Les résultats consignés dans le tableau 6/2 amènent aux mêmes conclusions que l'exemple précédent.

Exemple 7

Cet exemple illustre, selon l'invention, la possibilité d'utiliser un autre atome quaternisable tel que le soufre. Dans ce but, l'exemple concerne le broyage d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium, en présence de l'agent selon l'invention, contenant un atome de soufre quaternisable. Le broyage a été effectué selon le protocole décrit dans l'exemple 1 en utilisant les mêmes matières premières et en conservant les mêmes paramètres de fonctionnement.

Au terme du broyage, les suspensions aqueuses de carbonate de calcium ont été soumises aux mêmes tests que ceux décrits dans l'exemple 1. Les résultats sont consignés dans le tableau 7/2.

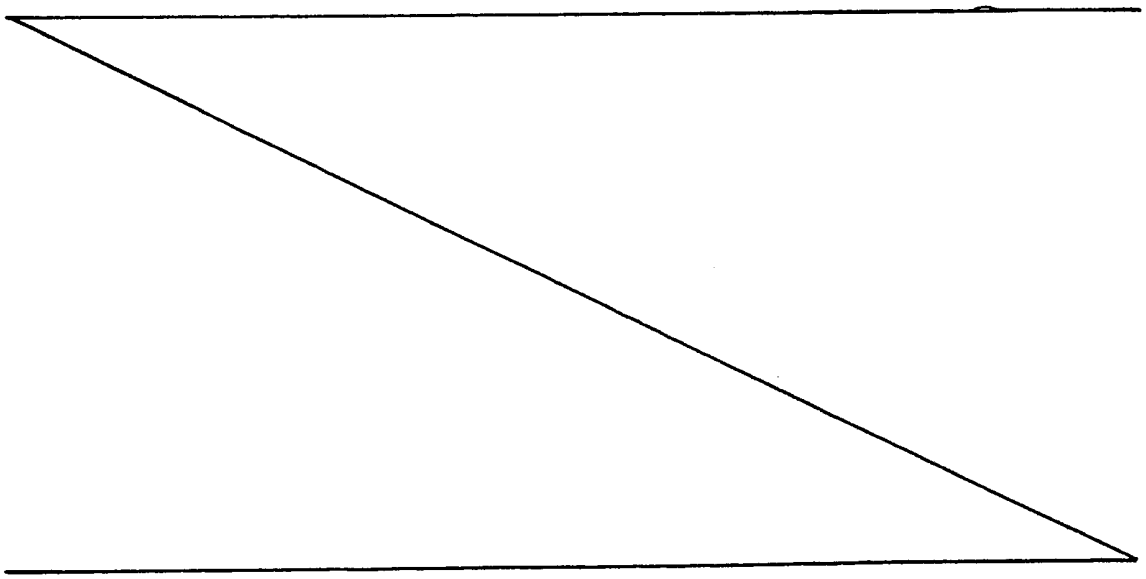


TABLEAU 7/1

VARIATION DU NOMBRE D'OXYDE D'ETHYLENE

CHAINE MONOOXYETHYLEE ATOME QUATERNISABLE : LE SOUFRE

N° POLYMERE	n specif.	COMPOSITION A R1	R2	R3	p	B R4	R5	q	R6	R7	C R8	R9	R11	R12	n	r	ATOME QUATERNISABLE	ATOME DE QUATERNISATION
		H	H	COONa	4 5	CONH2	H	4 5	H	CH3	* * *	H				1 0	S	
56	0,41	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	H	7	/ /	/ /	OUI
57	0,64	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	H	7	/ /	/ /	OUI
58	0,46	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	H	11	/ /	/ /	OUI
59	0,64	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	H	11	/ /	/ /	OUI
60	0,41	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	H	20	/ /	/ /	OUI
61	0,68	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	C12	H	20	/ /	/ /	OUI

*** R8 = -CO-(O-CH2-CH2)-O-CO-NH-R13-NH-CO AVEC R13 = 2 METHYL BENZYL

* n SPE = VISCOSITE SPECIFIQUE

* NON = NON QUATERNISE

* OUI = QUATERNISE

* C12 = -(CH2)11-CH3

* p,q et r exprimé par rapport à COOH (ETAT ACIDE)

Les agents de broyage selon l'invention référencés dans le tableau 7/1 sont tous des copolymères dont les proportions monomériques pondérales sont p = 45, q = 45, r = 10 avec un nombre d'oxyde d'éthylène n variant de 7 à 20 et dont les viscosités spécifiques sont comprises dans l'intervalle revendiqué et dont le monomère cationique (C) contient un atome de soufre quaternisable.

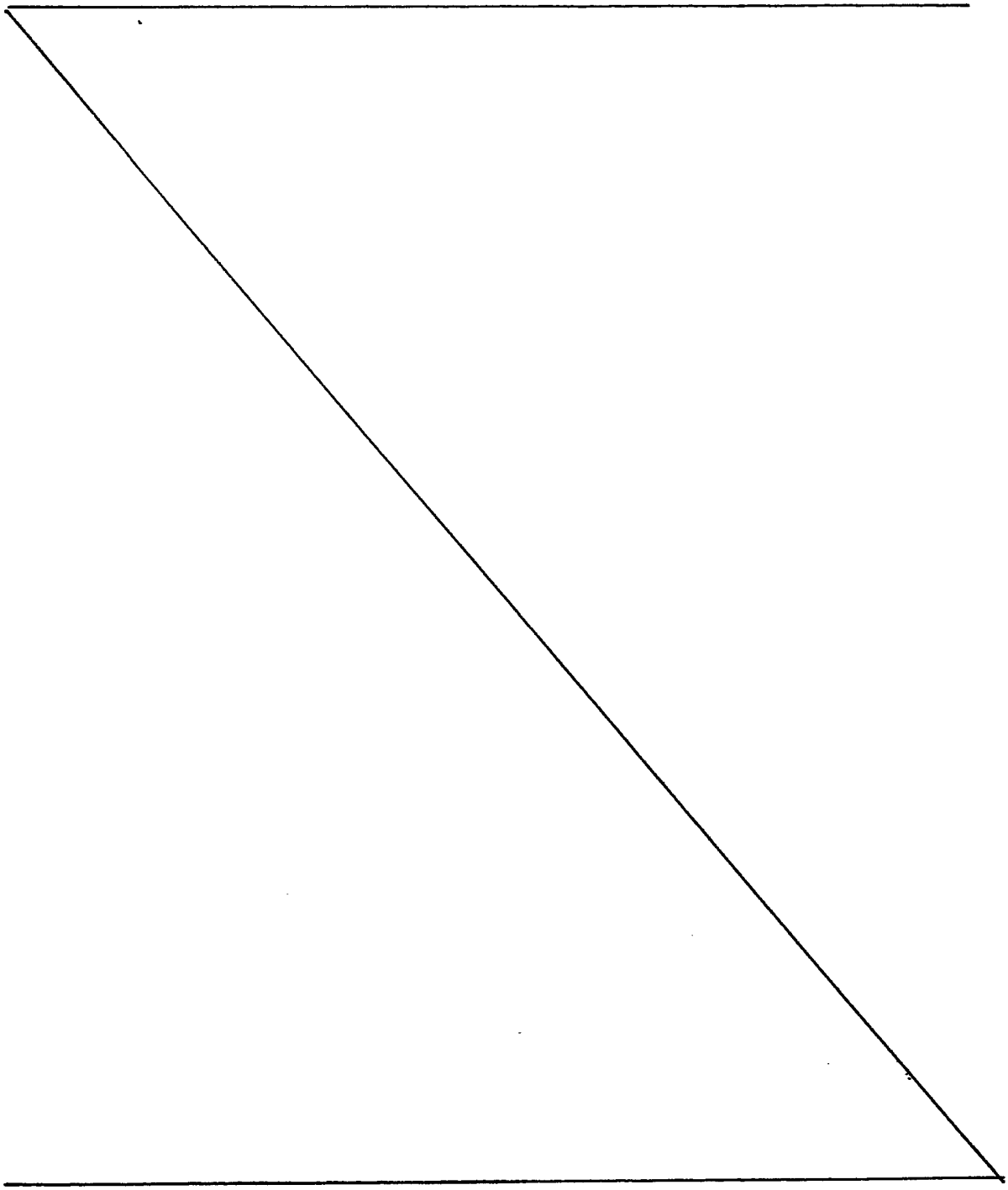


TABLEAU 7/2

N° POLYMERE	n spec.	CARACTERISTIQUES DES SUSPENSIONS DE CACO3				TEST DE RETENTION PAPETIERE				
		STABILITE DES SUSPENSIONS CACO3		APPRECIATION DES SUSPENSIONS 3 SEMAINES	POTENTIEL ZETA 8J mV	8 JOURS		3 SEMAINES		
		8 JOURS	3 SEMAINES			% FLOCULANT		% FLOCULANT		
						0,03%	0,09%	0,00%	0,03%	0,09%
56	0,41	EXCELLENT	PETIT DEPOT	4	-2	0,05%	0,08%	0,18%	0,07%	0,06%
57	0,64	EXCELLENT	EXCELLENT	5	-5	0,05%	0,06%	0,15%	0,06%	0,04%
58	0,46	EXCELLENT	EXCELLENT	5	-2	0,06%	0,03%	0,14%	0,05%	0,06%
59	0,64	EXCELLENT	EXCELLENT	5	-3	0,05%	0,04%	0,15%	0,06%	0,05%
60	0,41	EXCELLENT	EXCELLENT	5	-4	0,06%	0,06%	0,18%	0,09%	0,05%
61	0,68	EXCELLENT	EXCELLENT	5	-2	0,05%	0,04%	0,15%	0,06%	0,04%

APPRECIATION DES SUSPENSIONS DE CACO3 3 SEMAINES :

0 : MAUVAIS
1 : DEPOT DUR
3:GEL ELASTIQUE
4 : BON GEL
5 : EXCELLENT
2 : GEL ELASTIQUE

On constate à la lecture du tableau 7/2 qu'il est possible d'obtenir d'aussi bons résultats avec un autre atome quaternisable tel que le soufre.

Exemple 8

Cet exemple illustre, selon l'invention, la possibilité de déliter en phase aqueuse d'autres charges minérales telles que, par exemple, le talc, le kaolin et l'hydroxyde de magnésium.

Pour ces essais, la méthode de délitage consiste à réaliser à une température ambiante sous agitation la préparation d'une suspension aqueuse de charge minérale en introduisant d'abord tout ou partie de l'agent selon l'invention dans la phase aqueuse, puis le matériau minéral, de manière à obtenir une suspension fluide et souhaitablement homogène.

Au terme du délitage, les viscosités Brookfield des suspensions ont été mesurées en millipascals seconde au moyen d'un viscosimètre Brookfield type RVT de la société BECKMANN (USA) à 10 et 100 tours par minute.

Afin de pouvoir établir une comparaison par rapport à l'art antérieur, il a été réalisé une suspension de chacune des charges au moyen d'un agent selon l'art antérieur.

Toutes les caractéristiques des essais, à savoir celles de l'agent de dispersion (nature, quantité introduite) et celles des suspensions aqueuses (teneur en matière sèche) sont rassemblées dans le tableau 8 ci-après.

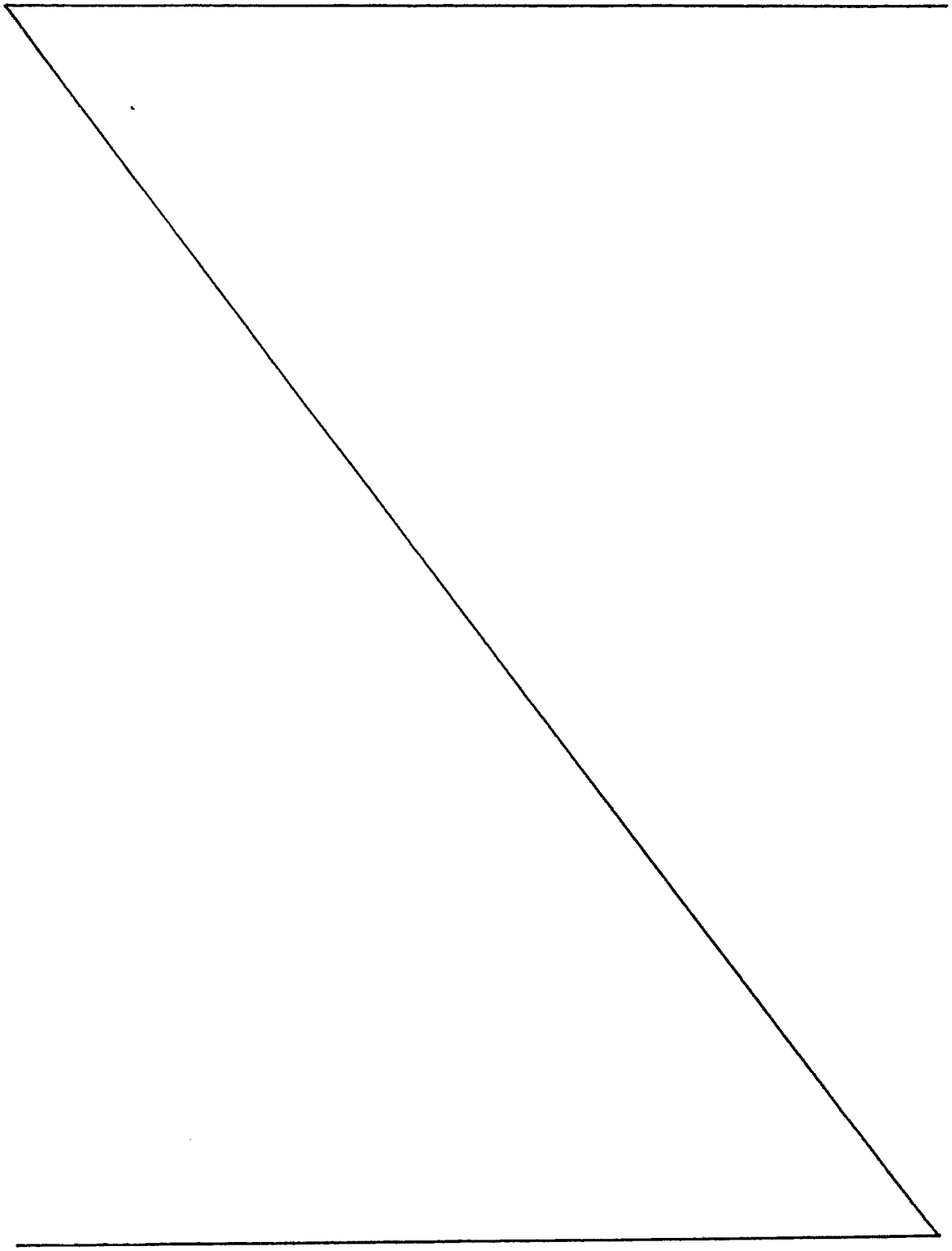


TABLEAU 8

	SUSPENSION DE KAOLIN				HYDROXYDE DE MAGNESIUM				FINNTALC			
TYPE D'AGENT	POLYACRYLATE DE SODIUM		COPOLYMERE N°54		COPOLYMERE ACRYLIQUE		COPOLYMERE N°54		POLYACRYLATE DE SODIUM		COPOLYMERE N°54	
CONCENTRATION DE LA SUSPENSION %	7 0%		7 0%		7 0%		7 0%		6 0%		6 0%	
% DISPERSANT	0,3 4%		0,3 4%		0,5 0%		0,5 0%		0,5 0%		0,5 0%	
viscosités Brookfield	10T/mn	100T/mn	10T/mn	100T/mn	10T/mn	100T/mn	10T/mn	100T/mn	10T/mn	100T/mn	10T/mn	100T/mn
des suspensions (mPa.s)	5600	1500	2000	300	26000	3600	2800	680	2400	960	2600	560

La lecture de ce tableau révèle que, dans tous les cas, les suspensions de charge obtenues au moyen de l'agent selon l'invention ont une viscosité Brookfield plus faible que celles obtenues au moyen de l'agent selon l'art antérieur.

Exemple 9

Cet exemple illustre la préparation de sauces de couchage destinées à l'enduction du papier, préparées selon des procédés connus et faisant appel à des agents de dispersion et/ou de broyage selon l'invention.

Chaque sauce de couchage contenait en partie en poids :

Suspension aqueuse à 73% en matière sèche de
carbonate de calcium ayant au moins 30%
des particules inférieures à 1 micromètre.....100
Amisol 5591 (commercialisé par DOITEAU).....5,0
Latex styrène acrylique SD 215
(commercialisé par Rhône-Poulenc).....5,0
Glyoxal.....0,3

La concentration en matière sèche était de 62%.

Le tableau 9 ci-après rassemble les caractéristiques d'une sauce de couchage obtenue au moyen d'un agent selon l'invention (polymère n° 54) comparativement à celle obtenue au moyen d'un agent de l'art antérieur.

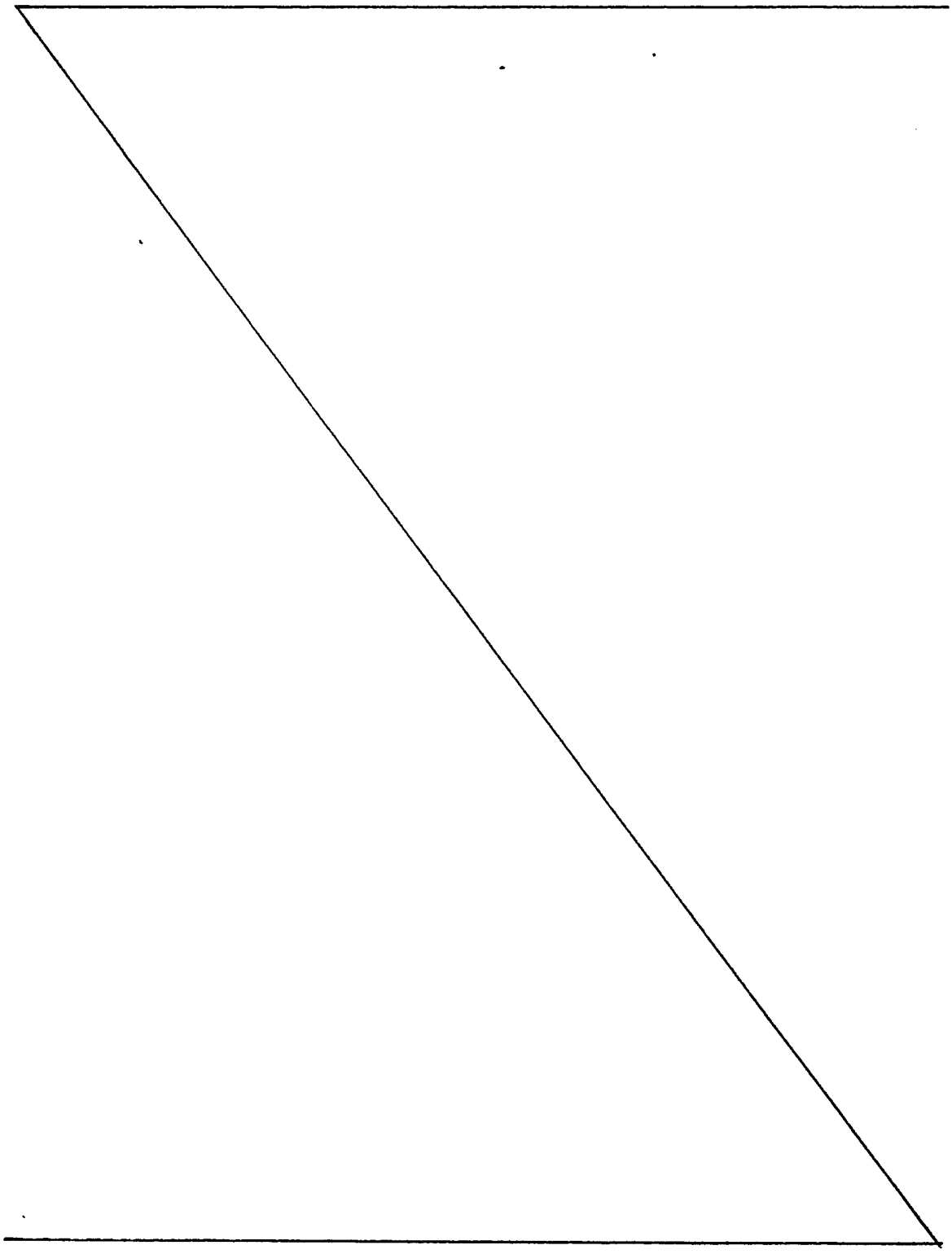
TABLEAU 9

	% DISPERSANT MIS EN OEUVRE	SAUCE DE COUCHAGE VISCOSITE mPa.s 10T *	100T *	HAUT CISAILLEMENT ** 750 000 S-1	MS %
TYPE DE SUSPENSION CACO3					
SUSPENSION CACO3 BROYEE AVEC UN POLYACRYLATE DE SODIUM	0,2 %	1000	320	110	62
SUSPENSION CACO3 BROYEE AVEC UN COPOLYMERE N° 54	0,2 %	950	310	105	62

* BROOKFIELD RVT BECKMAN

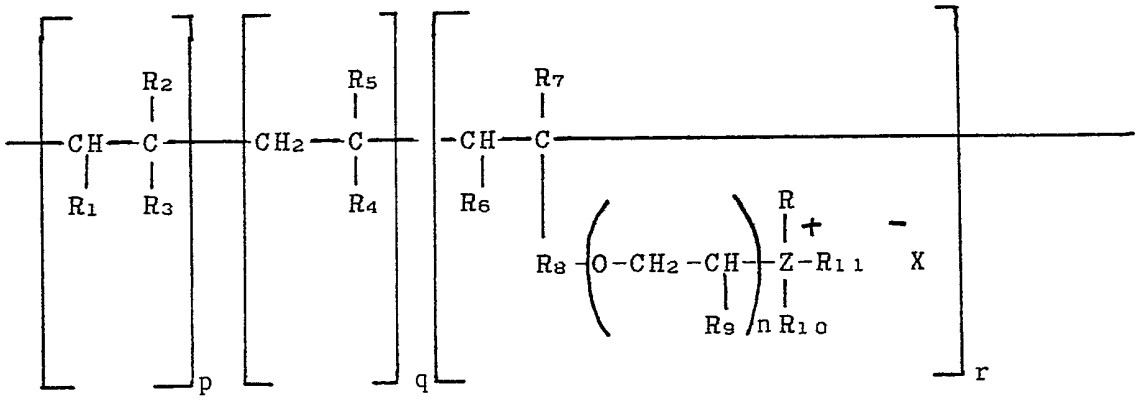
** HV6 DE CONTRAVES

A la lecture des résultats du tableau ci-dessus, on constate que les caractéristiques rhéologiques des sauces sont similaires.



REVENDICATIONS

1. Agent amphotère hydrosoluble pour le broyage et/ou la dispersion en phase aqueuse de pigments et/ou de charges minérales conduisant à l'obtention de suspensions concentrées, affinées, stables dans le temps, à potentiel zéta proche de zéro, caractérisées en ce qu'il est un copolymère de formule :



symbolisée par la forme générale :

$$-(A)_p-(B)_q-(C)_r$$

dans laquelle le motif (A) est un monomère éthylénique anionique à fonction carboxylique, le motif (B) est un monomère éthylénique non ionique, le motif (C) est un monomère éthylénique cationique comprenant au moins deux groupements oxyalkylés, et dans laquelle, bornes incluses :

a) p prend une valeur comprise entre 35% et 65% en poids par rapport à la masse totale en monomères,

b) q prend une valeur comprise entre 20% et 60% en poids par rapport à la masse totale en monomères,

c) r prend une valeur comprise entre 5% et 20% en poids par rapport à la masse totale en monomères,

d) avec p + q + r = 100% de la masse totale en monomères.

2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce que, par rapport à la masse totale en monomères, p prend préférentiellementune valeur comprise entre 40% et 60% en poids, q prend préférentiellement une valeur comprise entre 25% et 55% en poids et r prend préférentiellement une valeur comprise entre 5% et 15% en poids.

3. Agent selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que, dans le motif (A) de type anionique :

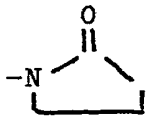
R_1 est H ou un radical carboxylique ou un ester,

R_2 est H ou un alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone,

R_3 est un groupement comportant au moins une fonction acide au moins partiellement salifiée,

4. Agent selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que, dans le motif (B) de type non ionique :

R_4 est $-CO-NH_2$, $-CO-OR_4'$, $-CO-NR_4"R_4"'$, $-CN$, $CH_3-CO-O-$,



dans lequel :

R_4' est un radical alkyle ou oxyalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

R_4" est H ou un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

R_4"' est un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

et R_5 est H ou un alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

5. Agent selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que, dans le motif (C) de type cationique :

R est un alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

X, un contre-ion sulfate ou halogène,

Z est N ou S,

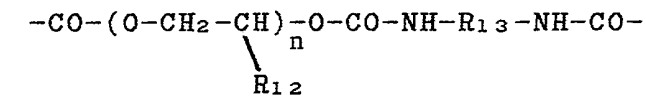
n prend une valeur comprise entre 2 et 30,

R_6 est H ou un radical carboxylique,

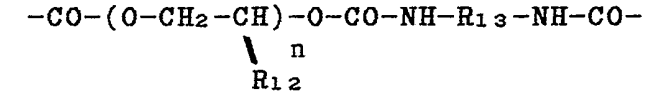
R_7 est H ou un alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone ou un radical carboxylique,

R_9 est H ou CH_3,

R_8 est un radical aryle ou aryle alkyle ou alkyle aryle ayant chacun 1 à 6 atomes de carbone, ou ester ou amide substitué, ou un radical $-CH_2-$ ou uréthane de formule générale :



6. Agent selon la revendication 5 caractérisé en ce que, quand R_8 est est un uréthane de formule générale :



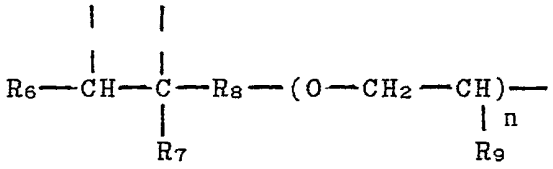
R_{12} est H ou CH_3,

R_{13} est un alkyl ou un aryl,

et n est compris entre 2 et 30.

7. Agent selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que, lorsque Z est N :

R_{10} est une chaîne alkyle ayant 8 à 22 atomes de carbone ou un motif de formule :



avec n compris entre 2 et 30

et R_{11} est une chaîne alkyle ayant 8 à 22 atomes de carbone.

8. Agent selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, lorsque Z est le S :

R_{10} n'existe pas,

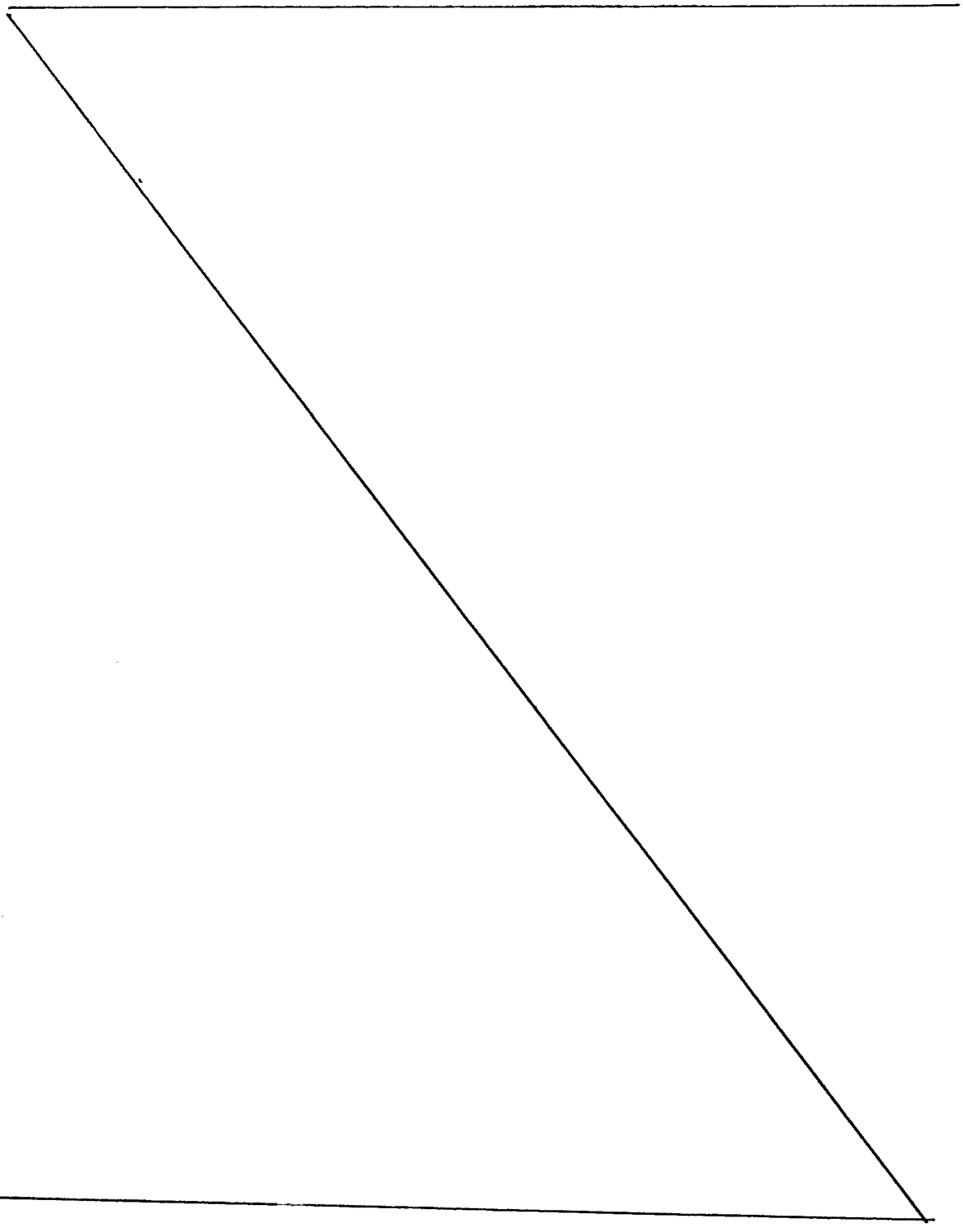
R_{11} est une chaîne alkyle ayant 8 à 22 atomes de carbone.

9. Agent selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les copolymères ayant une viscosité spécifique comprise entre 0,35 et 0,75 et préférentiellement entre 0,40 et 0,70.

10. Application de l'agent selon les revendications 1 à 9 à la préparation de suspensions aqueuses de pigments et/ou de matériaux minéraux par broyage et/ou dispersion à raison de 0,05% à 2% et préférentiellement à raison de 0,1% à 1% en poids de matières sèches par rapport au poids sec des

matériaux dispersés.

11. Application de l'agent selon la revendication 10 au domaine papetier.



REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

2655875

N° d'enregistrement national

FR 8917210
FA 437060

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 256 312 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN) * Abrégé; revendications 1-4,13-16 *	1,10
A	EP-A-0 214 089 (BATTELLE MEMORIAL INSITUTE) * Abrégé *	1
A	EP-A-0 058 313 (BAYER AG) * Abrégé *	1,10
A	WO-A-8 604 070 (SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES) * Abrégé *	1
A	US-A-4 500 693 (H. TAKEHARA et al.) * Abrégé; revendications *	1,10
A	US-A-4 151 341 (R.H. LALK) * Abrégé *	1,10
A	US-A-3 634 366 (K. CHUJO et al.) * Abrégé *	1,10
A	DE-A-1 302 618 (CIBA-GEIGY AG) * Entier document *	1,10

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C 08 F

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
11-09-1990	FISCHER W.H.F.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)