

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 12.11.91.

⑯ Priorité :

⑰ Date de la mise à disposition du public de la demande : 14.05.93 Bulletin 93/19.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑲ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑴ Demandeur(s) : COATEX, Société Anonyme — FR.

⑵ Inventeur(s) : Egraz Jean-Bernard, Mongoin Jacques et Ravet Georges.

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire : Coatex S.A. Hessant Eric.

⑸ Procédé de broyage en suspension aqueuse en présence d'un agent de broyage neutralisé en partie par du magnésium.

⑹ Le procédé de broyage utilise comme agent de broyage un polymère et/ou copolymère de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 et obtenu par traitement, à l'aide d'un ou plusieurs solvants polaires, d'un polymère et/ou copolymère qui résulte de la polymérisation et/ou de la copolymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques comportant des groupes acides, dont les sites acides actifs sont partiellement ou complètement neutralisés avec un taux de neutralisation des sites acides actifs par un agent de neutralisation disposant de l'ion magnésium allant de 40% à 60%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation contenant l'ion sodium allant jusqu'à 60%.

Suspensions aqueuses obtenues par ledit procédé et leurs applications au domaine de la charge de masse du couchage du papier, de la peinture et du plastique.



PROCEDE DE BROYAGE EN SUSPENSION AQUEUSE EN PRESENCE D'UN AGENT DE BROYAGE NEUTRALISE EN PARTIE PAR DU MAGNESIUM.

L'invention concerne un procédé de broyage en milieu aqueux
5 de matériaux minéraux grossiers, en présence d'un agent de
broyage hydrosoluble dont les sites acides actifs sont
partiellement ou totalement neutralisés par un agent de
neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que
le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par
10 l'ion magnésium varie entre 40% et 60%, bornes incluses, et
par un agent de neutralisation disposant de l'ion sodium
pouvant neutraliser jusqu'à 60% des sites acides actifs dudit
agent. Ledit procédé conduit à des suspensions aqueuses de
matériaux minéraux dont la viscosité reste stable dans le
15 temps même si les suspensions ne sont pas maintenues sous
agitation, assurant ainsi une grande facilité de manipulation
et d'application. Ledit procédé s'applique particulièrement
bien au broyage d'une suspension aqueuse de carbonate de
calcium dont la teneur en matière sèche est d'au moins 70% en
20 poids, dont au moins 90% des particules constitutives après
broyage ont une dimension inférieure à deux microns, tandis
que 60% au moins d'entre elles ont une dimension inférieure à
un micron. De plus, cette invention concerne les suspensions
aqueuses de particules minérales obtenues par ledit procédé
25 ainsi que leurs applications.

Depuis longtemps déjà, il est connu d'utiliser des substances
minérales telles que les carbonates de calcium et le dioxyde
de titane pour la préparation de produits industriels
30 destinés aux domaines des peintures, de l'enduction du
papier, des charges pour caoutchoucs et résines synthétiques,
ou autres.

Mais, comme ces substances minérales ne possèdent pas une
35 structure naturelle lamellaire ou feuilletée facilitant le
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.

5 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 partiellement affinée autorisant une application pigmentaire. C'est ainsi que, dans le cas
10 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 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
15 tels que des épaississants et des agents de coloration. Or, il est souhaitable qu'une telle suspension dispose d'une viscosité faible et stable pendant la durée de stockage pour en faciliter la manipulation et l'application, de même qu'une teneur en matière minérale la plus élevée possible afin de
20 diminuer la quantité d'eau manipulée. 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
25 son utilisation.

Ainsi, jusqu'à présent, l'homme de l'art connaît l'utilisation d'agents de broyage et/ou de dispersion aqueuse de particules minérales constitués par des polymères et/ou
30 copolymères acryliques totalement ou partiellement neutralisés par divers agents de neutralisation (brevets FR2539137, FR2531444, FR2603042).

L'homme de l'art connaît aussi l'utilisation d'un agent de
35 broyage et/ou de dispersion constitué par la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques alcalins totalement neutralisés par un seul cation, et dont la viscosité spécifique est comprise entre 0,3 et 0,8 (brevet FR2488814), ou partiellement neutralisés par un seul cation tel que le

sodium, le potassium, le lithium ou l'ammonium (EP0127388; EP0185458).

Ces divers types d'agents de broyage et/ou de dispersion de
5 l'art antérieur ainsi que d'autres procédés de traitement ou
de broyage connus de l'homme de l'art (EP0278880 ; FR2642415)
permettent d'obtenir des suspensions aqueuses de particules
minérales affinées, considérées jusqu'à maintenant comme
10 stables dans le temps, mais pour lesquelles l'utilisateur
éprouve certaines difficultés de manipulation car il est
amené à stocker ces suspensions plusieurs jours ou semaines
sans agitation et se retrouve ainsi confronté à
l'augmentation de la viscosité de la suspension non agitée.

15 En effet, dans l'art antérieur, la mesure de viscosité de la
suspension aqueuse de particules minérales était effectuée à
l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT à une
température de 20°C et à une vitesse de rotation de 100 tours
par minute :

20 a/ à la sortie du broyeur,
b/ après huit jours de repos dans le flacon et après une
agitation préalable de la suspension laissée au repos.

Ces deux paramètres n'ont pas permis de mettre en évidence
25 "l'augmentation de la viscosité" de la suspension aqueuse
minérale néfaste pour l'utilisateur ayant à manipuler des
suspensions stockées depuis plusieurs jours sans agitation,
et caractérisées par une viscosité Brookfield avant agitation
supérieure à 2 000 mPa.s pour une mesure effectuée à 10 tours
30 par minute.

Confrontée à ces inconvénients, la Demanderesse a alors
constaté que les suspensions aqueuses minérales obtenues
selon l'art antérieur avaient des viscosités Brookfield
35 élevées si la mesure s'effectuait sans agitation préalable de
la suspension, ce qui est généralement le cas auquel
l'utilisateur de ces suspensions doit faire face.

Forte de cette constatation, la Demanderesse a poursuivi ses recherches et a mis au point un procédé de broyage qui, de manière surprenante, permet de réaliser des suspensions minérales aqueuses répondant aux critères de qualité
5 précités, par l'utilisation d'un agent hydrosoluble de broyage et/ou de dispersion dont les sites acides actifs sont partiellement ou totalement neutralisés par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par
10 l'ion magnésium varie entre 40% et 60%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation disposant de l'ion sodium pouvant neutraliser jusqu'à 60% des sites acides actifs dudit agent.

15 De manière surprenante, les buts de l'invention sont obtenus lorsque le pourcentage de neutralisation des sites actifs acides du polymère par l'agent de neutralisation contenant l'ion magnésium est compris entre 40 et 60% bornes incluses, tandis que le pourcentage de neutralisation des sites acides
20 actifs du polymère par un agent de neutralisation contenant l'ion sodium est inférieur ou égal à 60%.

Ainsi, un des buts de l'invention est de fournir un procédé de broyage en suspension aqueuse de particules minérales.

25

Ces suspensions, destinées à des applications pigmentaires dont au moins 90% des particules ont une dimension inférieure à deux microns et dont au moins 60% d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron, selon l'invention, ont une
30 viscosité faible et stable dans le temps, même sans agitation, à savoir une viscosité après huit jours au repos du même ordre que celle obtenue à la sortie du broyeur en fin de broyage.

35 Un autre but de l'invention concerne l'utilisation de ces suspensions aqueuses minérales affinées au domaine de la charge de masse et du couchage du papier ainsi qu'au domaine des peintures et des matières polymères après, éventuellement, élimination de la phase aqueuse.

Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation dans le procédé de broyage d'un agent obtenu par traitement, à l'aide d'un ou plusieurs solvants, d'un polymère et/ou copolymère, qui
5 résulte de la polymérisation et/ou de la copolymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques acides selon des procédés connus de l'homme de l'art et dont les sites acides actifs sont partiellement ou complètement neutralisés avec un taux de neutralisation des sites acides actifs par un agent
10 de neutralisation disposant de l'ion magnésium allant de 40% à 60% bornes incluses et par un agent de neutralisation contenant l'ion sodium allant jusqu'à 60%. Ces polymères et/ou copolymères acryliques sont obtenus selon les procédés connus de la polymérisation radicalaire, en présence de
15 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, l'hypophosphite de sodium, l'acide hypophosphoreux ou autres,
20 de l'un au moins des monomères et/ou comonomères suivants : acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique, ou encore isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, canellique, hydroxyacrylique, sous forme acide ou
25 partiellement neutralisée, l'acroléine, l'acrylamide, l'acrylonitrile, les esters des acides acrylique et méthacrylique, et en particulier le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, vinylpyrrolidone, vinylcaprolactame, l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, le diisobutylène,
30 l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, la méthylvinylcétone, dans un milieu de polymérisation qui peut être l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, ou leurs mélanges, ou encore le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane,
35 l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène, le mercaptoéthanol, le tertiododécylmercaptan, l'acide thioglycolique et des 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 chlorure de méthylène, les éthers de monopropylèneglycol, 5 diéthylèneglycol ou leur mélange.

Le polymérisat acide ainsi obtenu est éventuellement distillé puis neutralisé partiellement ou totalement à raison de 40% à 60% avec un agent de neutralisation contenant l'ion 10 magnésium, et d'une quantité inférieure ou égale à 60% avec un agent de neutralisation contenant l'ion sodium.

La solution du polymérisat acide ou ainsi neutralisé est alors traitée selon des procédés statiques ou dynamiques 15 connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane, produisant ainsi une séparation en deux phases :

- 20 - la phase la moins dense, comportant la majeure fraction du solvant polaire et la fraction de polymère et/ou copolymère acrylique de bas poids moléculaire,
- la phase aqueuse la plus dense comportant la fraction de polymère et/ou copolymère acrylique de plus haut poids 25 moléculaire.

On recueille la fraction désirable constituée des polymères et/ou copolymères acryliques dont la viscosité spécifique se situe entre 0,3 et 0,8 et qui sont utilisés dans le procédé 30 selon l'invention.

Cette viscosité spécifique des polymères et/ou copolymères acryliques, symbolisée par la lettre " η ", est déterminée de la manière suivante.

35

On prend un échantillon de la solution de la fraction des polymères et/ou copolymères recueillie de façon à obtenir une solution correspondant à 2,5 g de polymère sec et à 50 ml d'une solution de chlorure de sodium à 60 g/l. 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, ainsi que
 5 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 " η " grâce à la relation suivante:

10

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

15

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
 20 d'une très bonne précision.

La température à laquelle s'effectue le traitement de sélection de la fraction de polymère et/ou copolymère acrylique acide ou alcalin n'est pas critique par elle-même,
 25 puisqu'elle influence le seul coefficient de partage. Elle est comprise entre 10° et 80°C, et de préférence entre 20°C et 60°C.

Par contre, le rapport des quantités d'eau de dilution et de solvants polaires est prépondérant, puisqu'il influence
 30 directement la séparation. De même, lorsque la séparation est effectuée de manière continue au moyen d'un extracteur centrifuge, c'est-à-dire par un procédé dynamique, les rapports des fractions extraites sont dépendants des
 35 conditions de centrifugation.

Il est également possible et souhaitable dans certains cas d'affiner encore la sélection de la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques acides ou 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 ou ceux initialement utilisés, ou qui peut encore être un mélange de
5 solvants polaires.

La phase liquide obtenue après traitement peut être soumise à distillation pour éliminer le ou les solvants utilisés pour le traitement.

10

La phase aqueuse contenant la fraction des polymères et/ou copolymères acryliques, de viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8 correspondant à une masse moléculaire moyenne en poids (\overline{M}_w) comprise entre 1000 et 10000, peut être
15 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 sous la forme d'une fine poudre qui peut être
20 utilisée sous cette autre forme comme agent de broyage.

En pratique, selon l'invention, l'opération de broyage de la substance minérale consiste à affiner en particules très fines ladite substance avec un corps broyant dans un milieu
25 aqueux contenant l'agent de broyage. On forme, à l'aide de ce dernier, une suspension aqueuse de la substance 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
30 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 millimètre et 4 millimètres. Le corps broyant se
35 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, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donné

par le brevet FR2203681 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
5 quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

10 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.

L'agent de broyage est également introduit au sein du mélange
15 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 sèche de la substance minérale à affiner.

20 Le temps nécessaire pour obtenir 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.

25

Les substances minérales à affiner selon le procédé de l'invention peuvent être d'origines très diverses telles que le carbonate de calcium et les dolomies, le kaolin, le dioxyde de titane, c'est-à-dire toutes les substances
30 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, ou autres.

35

Ainsi, l'application de l'agent de broyage dont les sites acides actifs sont partiellement ou totalement neutralisés, avec 40 à 60% bornes incluses d'un agent de neutralisation disposant de l'ion magnésium et avec jusqu'à 60% d'un agent

de neutralisation disposant de l'ion sodium, autorise, selon l'invention, la transformation par broyage en suspension aqueuse de haute concentration en matière sèche de substances minérales grossières en des particules très fines, dont 90%
5 au moins d'entre elles ont une dimension toujours inférieure à deux microns et dont 60% 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.

10

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

Exemple 1

15 Cet exemple concerne la préparation d'une suspension de carbonate de calcium grossier soumise à un broyage pour l'affiner en une suspension microparticulaire. Dans ce but, une suspension de carbonate de calcium grossier a été préparée à partir d'un carbonate de calcium naturel de
20 diamètre moyen 50 micromètres, en mettant en oeuvre :

- pour l'essai n°1 illustrant l'art antérieur, la fraction la plus dense d'un polyacrylate de soude résultant d'un fractionnement à l'isopropanol d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique 0,525 obtenu par polymérisation
25 radicalaire et neutralisation totale (100% des sites acides actifs) par de l'hydroxyde de sodium,

- pour l'essai n°2 illustrant également l'art antérieur, la fraction la plus dense d'un polyacrylate mixte de sodium et de calcium résultant d'un fractionnement à l'isopropanol d'un
30 polyacrylate mixte de sodium et de calcium de viscosité spécifique 0,525 obtenu par polymérisation radicalaire et neutralisation totale par de la soude et de la chaux dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à raison de 70% par le sodium - 30% par le calcium,

35 - pour l'essai n°3 illustrant toujours l'art antérieur, la fraction la plus dense d'un polyacrylate de sodium résultant d'un fractionnement à l'isopropanol d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique 0,525 obtenu par

polymérisation radicalaire et neutralisation partielle (66% des sites acides actifs) par de l'hydroxyde de sodium,
- pour l'essai n°4 illustrant l'invention, la fraction la plus dense d'un polyacrylate mixte de sodium et de magnésium
5 résultant d'un fractionnement à l'isopropanol d'un polyacrylate mixte de sodium et de magnésium de viscosité spécifique 0,525 obtenu par neutralisation totale (100% des sites acides actifs) par de la soude et de la magnésie dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites
10 acides actifs à raison de 50% par le sodium - 50% par le magnésium.

Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France)
15 ayant une granulométrie inférieure à 10 microns.

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

20 L'agent de broyage est introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer.

25 La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill à cylindre fixe et impulseur tournant dont le corps broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1,0 millimètre.

30 Le volume total occupé par le corps broyant est de 1150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2900 g.

La chambre de broyage a un volume de 1400 centimètres cubes.

35 La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie du broyeur Dyno-Mill est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

5

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ.

10 A la fin du broyage (T_0), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire dont 80% des particules ont une dimension inférieure à un micron, et on en mesure la viscosité à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et une vitesse de rotation de 10 tours par minute avec le mobile adéquat.

15

Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité de la suspension est mesurée par introduction dans le flacon non agité du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et une vitesse
20 de rotation de 10 tours par minute (viscosité AVAG = avant agitation).

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Art	Essai No.	AGENT DE BROYAGE UTILISE			Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
		NEUTRALISATION		Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/mn	8 jours AVAG 10 T/mn
		Taux de groupes acides neutralisés	Cation neutralisant			
	1	100	Na	0,86	1400	8290
	2	70/30	Na/Ca	1,05	1250	2390
antérieur	3	66	Na	1,25	1500	6750
Invention	4	50/50	Na/Mg	0,98	1040	1040

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

La lecture du tableau 1 permet de constater que seule la suspension de carbonate de calcium broyé par le procédé selon l'invention (essai n°4) a une viscosité Brookfield mesurée à 10 tours par minute après 8 jours de repos et sans agitation 5 préalable nettement inférieure à 2 000 mPa.s alors que tous les essais des exemples effectués selon un procédé de l'art antérieur donnent des viscosités supérieures à 2 000 mPa.s.

Ainsi cette lecture du tableau 1 permet de constater 10 l'augmentation de viscosité dans les suspensions de carbonate de calcium broyé selon les procédés de l'art antérieur alors que le procédé de broyage, selon l'invention, permet d'obtenir la stabilité de la viscosité des suspensions de carbonate de calcium avant même toute agitation.

15

Exemple 2

Un deuxième groupe d'essais (essais n°5 à n°12) concerne la préparation et le broyage de la suspension aqueuse du même carbonate de calcium à la même concentration de matière sèche 20 en présence de la fraction la plus dense obtenue par fractionnement à l'isopropanol du même acide polyacrylique de viscosité spécifique 0,525 neutralisé par des taux variables de magnésium.

25 Ces essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux que ceux de l'exemple 1.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Essai No.	AGENT DE BROYAGE UTILISE			Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
	NEUTRALISATION		Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/mn	8 jours AVAG 10 T/mn
	Taux de groupes acides neutralisés	Cation neutralisant			
5	70/30	Na/Mg	1,05	1330	3590
6	60/40	Na/Mg	1,03	1200	1900
7	55/45	Na/Mg	0,9	1210	1510
8	50/50	Na/Mg	0,98	1040	1040
9	45/55	Na/Mg	1,02	1250	1190
10	40/60	Na/Mg	1,09	1390	1635
11	30/70	Na/Mg	1,16	1160	1730
12	50/45	Na/Mg	1,08	1420	1900
Invention					
Invention					

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

La lecture du tableau 2 permet de constater les résultats rhéologiques exceptionnels de l'invention, ainsi que de constater que le procédé selon l'invention permet de franchir un seuil de rentabilité lors d'essais pratiques.

5

En effet, deux critères sont pris en compte par l'utilisateur, l'aspect économique et l'aspect rhéologique. Un surdosage de l'agent de broyage entraîne un surcoût dans la production de suspensions affinées de carbonate de calcium.

10

Ainsi, la consommation d'agent de broyage et/ou de dispersion dans l'opération de broyage selon l'invention ne doit pas dépasser 1,1% d'agent dispersant sec par rapport au poids sec de carbonate de calcium pour l'obtention d'une suspension dont 80% des particules sont inférieures à 1 micron et de concentration en matière sèche de 76%. Les essais n°6 et n°10 délimitent alors les bornes de l'invention.

15

Quant à l'aspect rhéologique, l'utilisateur ayant à manipuler des suspensions concentrées stockées depuis plusieurs jours sans agitation souhaite avoir des suspensions dont la viscosité est quasiment identique à celle des suspensions sortant du broyeur et toujours inférieure à 2000 mPa.s. C'est ce résultat exceptionnel qui est obtenu pour la première fois par le procédé selon l'invention (essais n°6 à 10 et 12, et notamment les essais 7 à 9).

20

25

Exemple 3

Cet exemple (essais n°13 - 14) concerne la préparation et le broyage de la suspension aqueuse du même carbonate de calcium à la même concentration de matière sèche en présence de la fraction la plus dense obtenue par fractionnement à l'isopropanol du même acide polyacrylique de viscosité spécifique 0,525 neutralisé par différents agents de neutralisation contenant des ions polyvalents autres que le magnésium et tel que le calcium.

30

35

Ainsi, le broyage de l'essai n°13 est effectué en utilisant la même fraction de l'acide polyacrylique précité et neutralisé par de la soude et de la chaux dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à
5 raison de 70% par le sodium - 30% par le calcium, tandis que l'essai n°14 concerne cette même fraction de ce même acide polyacrylique neutralisé par de la soude et de la chaux dans un rapport correspondant à une neutralisation des sites acides actifs à raison de 55% par le sodium - 45% par le
10 calcium.

Ces essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux que ceux de l'exemple 1.

15 Tous les résultats sont consignés dans le tableau 3.

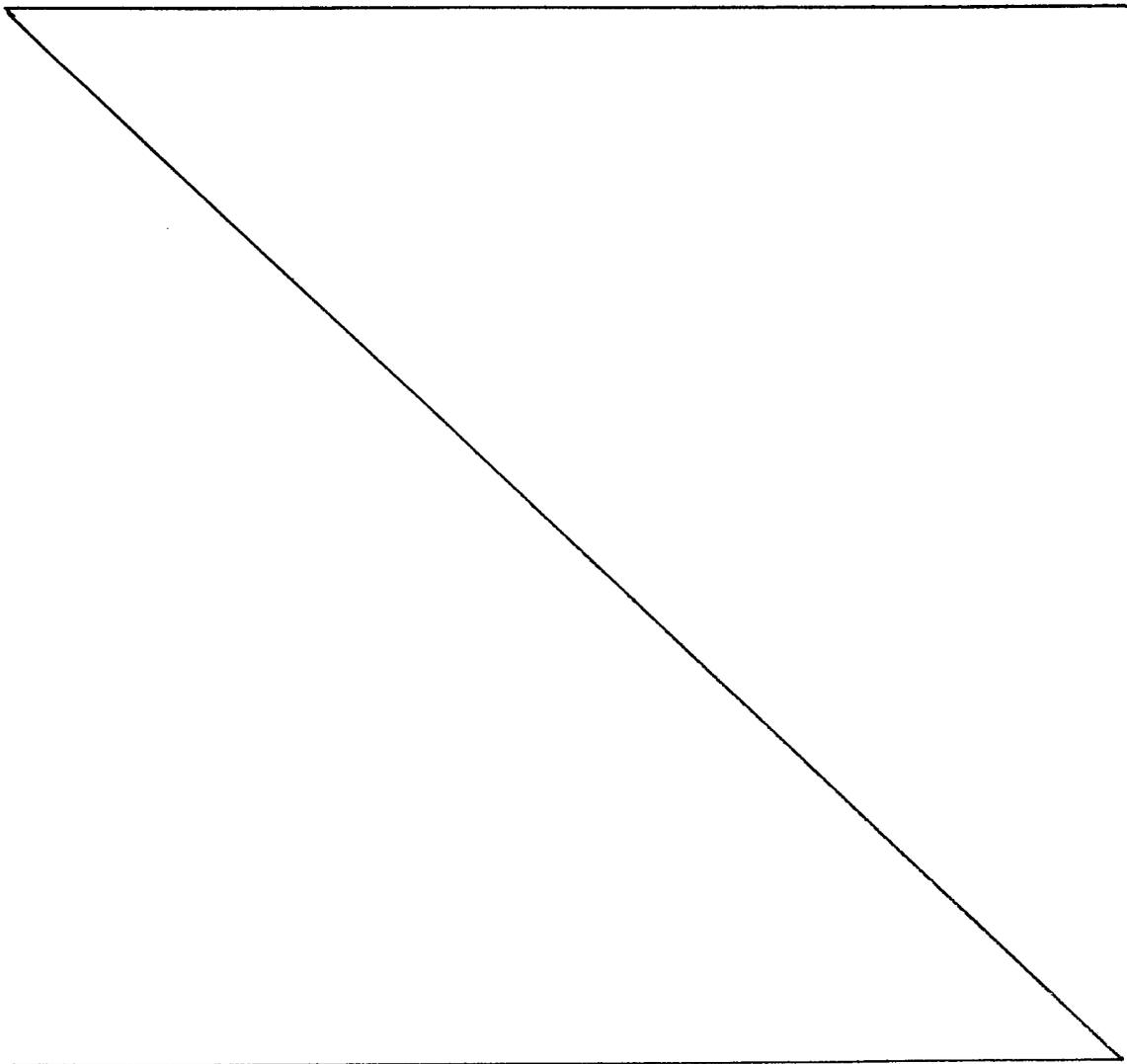


TABLEAU 3

Essai No.	AGENT DE BROYAGE UTILISE			Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
	NEUTRALISATION		Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/mn	8 jours AVAG 10 T/mn
	Taux de groupes acides neutralisés	Cation neutralisant			
13	70/30	Na/Ca	1,05	1250	2390
14	55/45	Na/Ca	1,3	1500	3300
7	55/45	Na/Mg	0,9	1210	1510

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

La lecture du tableau 3 permet de constater que l'utilisation d'un autre cation polyvalent neutralisant tel que le calcium, même à différents taux, n'aboutit pas à une suspension de carbonate de calcium affinée de viscosité Brookfield mesurée à 10 tours par minute après 8 jours de repos et sans agitation préalable inférieure à 2 000 mPa.s (essais n°13 et 14). Ainsi, l'usage d'autres agents de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente autre que le magnésium ne permet pas d'obtenir des suspensions de viscosité Brookfield après 8 jours au repos inférieure à 2 000 mPa.s pour une mesure effectuée à 10 tours par minute.

Exemple 4

Cet exemple (essais n° 15-17) concerne la préparation et le broyage de la suspension aqueuse du même carbonate de calcium à la même concentration de matière sèche en présence de la fraction la plus dense obtenue par fractionnement à l'isopropanol du même acide polyacrylique de viscosité spécifique 0,525 neutralisé à 50% par l'ion magnésium et à 50% par différents agents de neutralisation monovalents.

Ces différents agents de neutralisation monovalents sont l'ammonium pour l'essai n°15, le lithium pour l'essai n°16, le potassium pour l'essai n°17.

Ces essais ont été exécutés selon les mêmes critères expérimentaux que ceux de l'exemple 1.

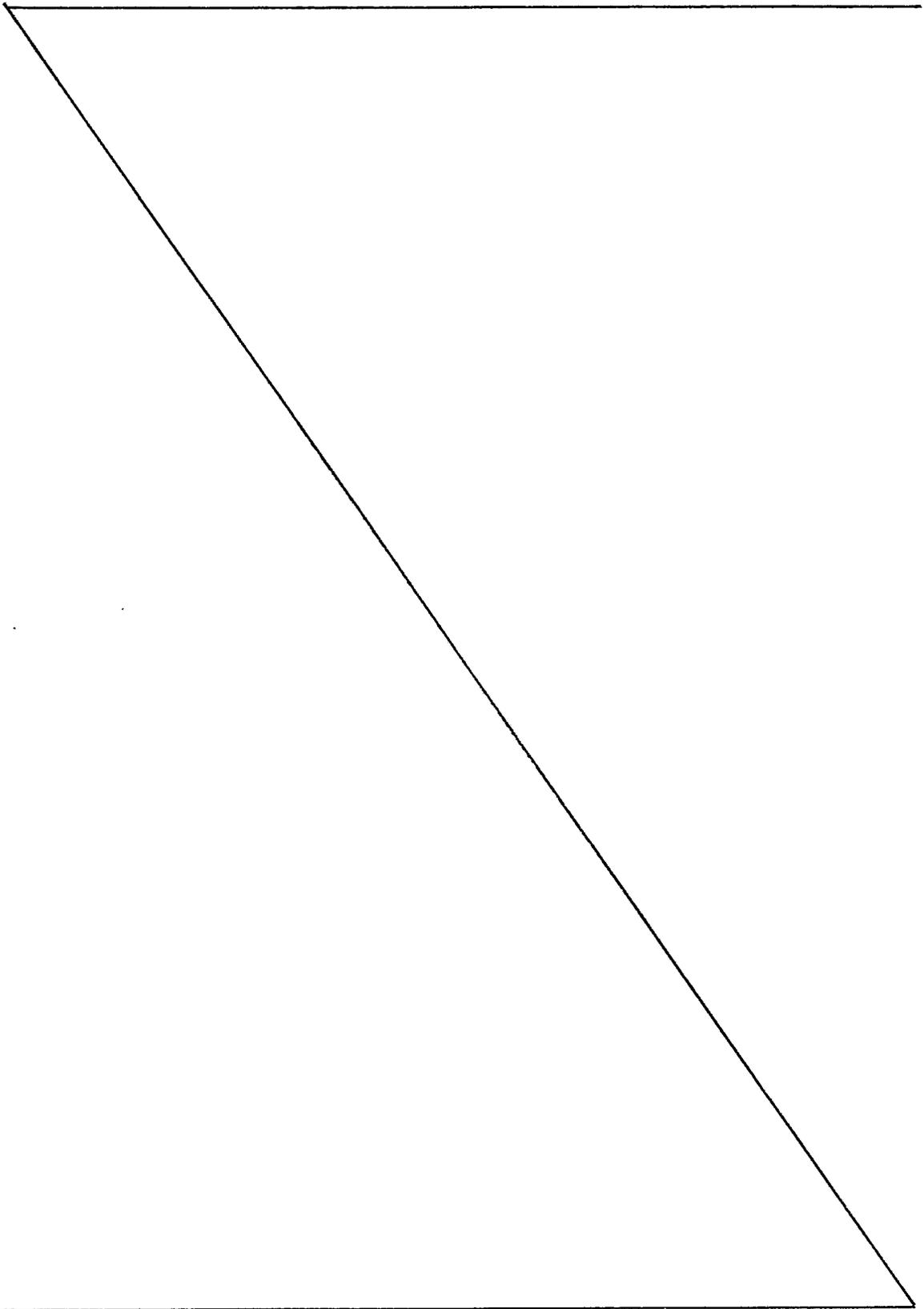
Tous les résultats sont consignés dans le tableau 4.

TABLEAU 4

Essai No.	AGENT DE BROYAGE UTILISE			Viscosité Brookfield de la suspension (à 20°C en mPa.s)	
	NEUTRALISATION		Consommation en agent en % sec/sec	To 10 T/mn	8 jours AVAG 10 T/mn
	Taux de groupes acides neutralisés	Cation neutralisant			
15	55/45	NH ₄ Mg	Impossibilité d'obtenir une granulométrie équivalente à 80% < 1 µm		
16	50/50	Li/Mg	0,89	1620	3800
17	50/50	K/Mg	1,11	1800	2700

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

La lecture du tableau 4 permet de constater qu'on ne peut pas avantageusement remplacer l'ion sodium par un autre ion monovalent.



REVENDEICATIONS

1) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers destinés à des applications pigmentaires
5 consistant à préparer une suspension aqueuse de ces matériaux, à introduire un agent de broyage constitué des polymères et/ou copolymères acryliques et/ou vinyliques comportant des groupes acides partiellement ou totalement neutralisés résultant du traitement par un ou plusieurs
10 solvants polaires selon des procédés statiques ou dynamiques de polymères acryliques et/ou vinyliques et de la sélection de la fraction de poids moléculaire désirable, à ajouter à la suspension un corps broyant et à soumettre le mélange ainsi réalisé à une action de broyage, caractérisé en ce que
15 lesdits sites acides actifs dudit agent de broyage sont totalement ou partiellement neutralisés par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium varie entre 40 et 60%, bornes incluses, et
20 par un agent de neutralisation disposant de l'ion sodium pouvant neutraliser jusqu'à 60% des sites acides actifs dudit agent.

2) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux
25 minéraux grossiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits sites acides actifs du dit agent de broyage sont partiellement neutralisés par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium
30 varie entre 40 et 60%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation disposant de l'ion sodium pouvant neutraliser jusqu'à 60% des sites acides actifs dudit agent.

3) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux
35 minéraux grossiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits sites acides actifs du dit agent de broyage sont totalement neutralisés par un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium
40 varie entre 40 et 60%, bornes incluses, et un agent de

neutralisation disposant de l'ion sodium neutralisant les 60% à 40% des sites acides actifs restants.

4) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits sites acides actifs dudit agent de broyage sont totalement neutralisés par au moins un agent de neutralisation contenant l'ion magnésium, de telle sorte que le pourcentage de neutralisation des sites acides actifs par l'ion magnésium varie entre 45 et 55%, bornes incluses, et par un agent de neutralisation disposant de l'ion sodium neutralisant les 55% à 45% des sites acides actifs restants.

5) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit agent de broyage a une viscosité spécifique comprise entre 0,3 et 0,8.

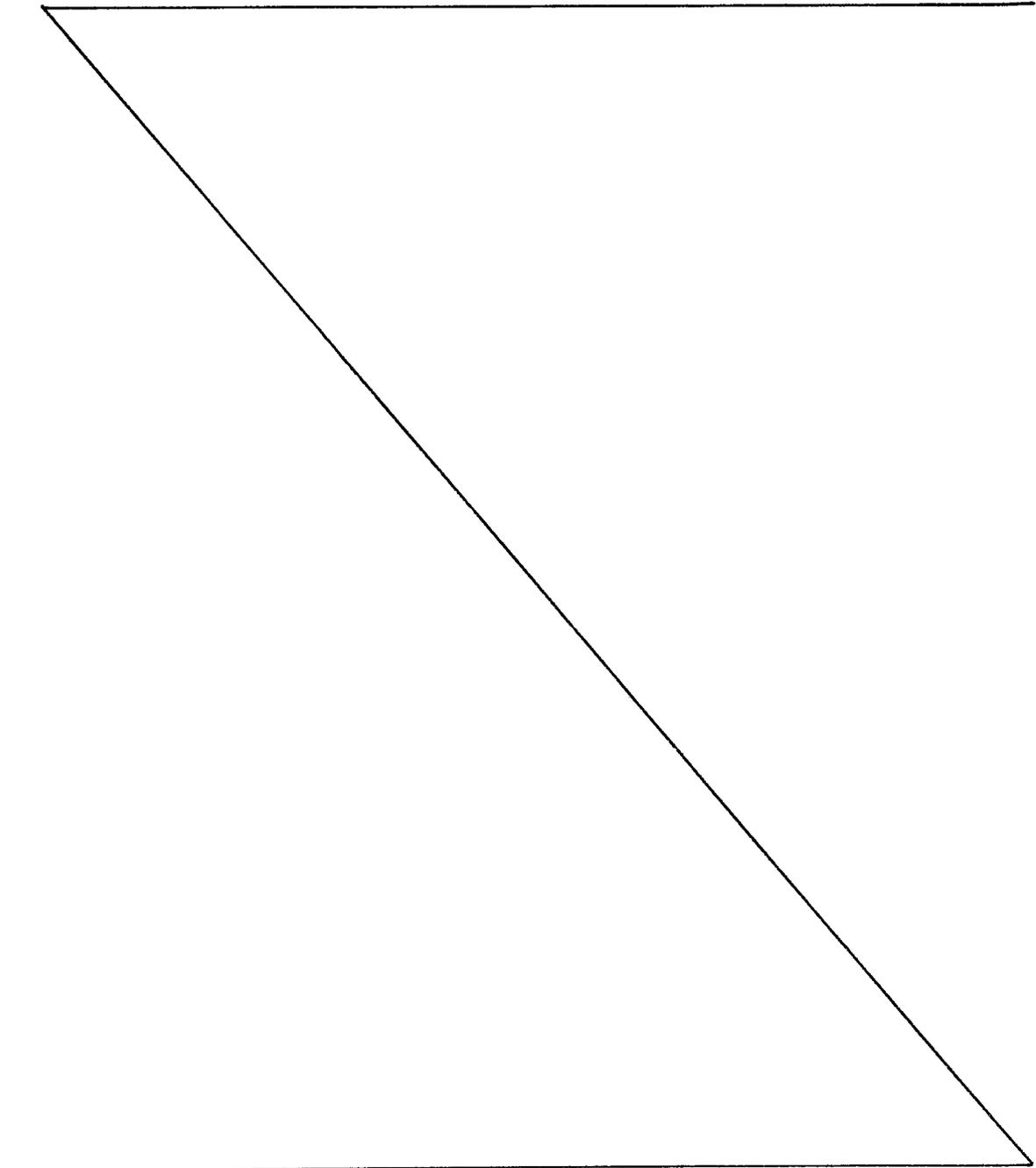
6) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'agent de broyage est introduit au sein de la suspension à raison de 0,2% à 2% en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec de la substance minérale à broyer.

7) Procédé de broyage en suspension aqueuse de matériaux minéraux grossiers selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de matériaux minéraux à broyer comporte 70% en poids de matières sèches.

8) Suspension aqueuse de matériaux minéraux affinés à l'aide du procédé de broyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que 90% au moins des particules de la substance broyée ont une dimension inférieure à deux microns et 60% au moins d'entre elles ont une dimension inférieure à un micron.

9) Suspension aqueuse de matériaux minéraux affinés selon la revendication 8, caractérisée en ce que la viscosité Brookfield de ladite suspension mesurée sans agitation après au moins 8 jours de stockage ne dépasse pas 2000 mPa.s à 10 5 tours par minute.

10) Application de la suspension aqueuse de matériaux minéraux affinés selon les revendications 9 et 10 au domaine de la charge de masse, au couchage du papier, de la peinture et du plastique.



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FR 9114140
FA 464376

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A D	EP-A-0 100 947 (COATEX) & FR-A-2 539 137 ---	
A, D	EP-A-0 185 458 (ALLIED COLLOIDS) ---	
A, D	EP-A-0 127 388 (ALLIED COLLOIDS) ---	
A, D	FR-A-2 603 042 (COATEX) ---	
A D	EP-A-0 380 430 (COATEX) & FR-A-2 642 415 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C09C C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
18 AOÛT 1992		VAN BELLINGEN I.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>		