Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCIÓN

21. **EXPEDIENTE No.** 05-54343

54. **TÍTULO** "SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIALES MINERALES, CON CARGA IONICA BAJA Y SUS UTILIZACIONES"

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** C08F 220/32 A61K 9/10

71. **SOLICITANTE** OMYA AG

DOMICILIO OFTRINGEN, SUIZA

74. **APODERADO** ALICIA CLOPEDA MCCARTE
T.P. 53215

22. **BOGOTÁ, D. C.,** 3 JUN 2005

(55)

(FORMA P-10)

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicacion : 05MC4343 03060030 Folios: 234
Fecha (AMD): 2005-06-03 16:49:16
Tramite : 311 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL 08-06-05

(1) SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

(2) SOLICITANTE (71)	Nombre: **OMYA AG** Dirección: 42 Baslerstrasse CH-4665 Oftringen Suiza. Nacionalidad o Domicilio: Oftringen, Suiza. Lugar de Constitución: Suiza. Teléfono: 3264270 Fax: 6069701 E-mail: jlicco@lloredacamacho.com	**IDENTIFICACION** C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
(3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: **ALICIA LLOREDA RICAURTE** Dirección: Calle 72 No. 5-83 Piso 5º, Bogotá- Colombia Teléfono: 3264270 Fax: 6069701 E-mail: jlicco@lloredacamacho.com	C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 39.690.713 TP 53.215
(4) INVENTOR(ES) (72)	Nombre: GANE, Patrick, A., C.; BURI, Matthias y KARTH, Beat. Dirección: Studenweg 8, CH-4852 Rothrist; Mätteliweg 20, CH-4852 Rothrist y Erlenweg 16, CH-3363 Oberoenz. Nacionalidad o Domicilio: Suiza.	

(5) PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/IB2003/005063 Fecha: 06/11/03

Publicación Internacional No. WO 2004/041882 A1 Fecha: 21/05/04

(6) Título (54) **"SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIAS MINERALES MOLIDAS, CON CARGA IÓNICA BAJA Y SUS UTILIZACIONES"**

(7) Clasificación Internacional (51) C08F 220/32 A61K9/10.

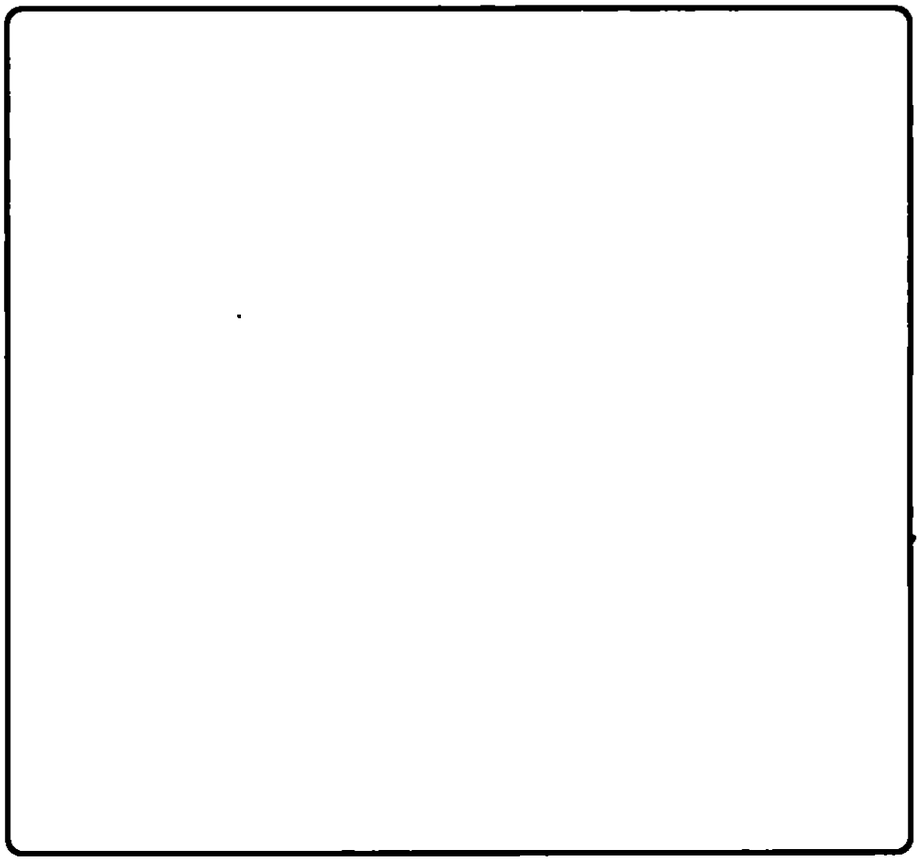
(8) Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	FR	08/11/02	02/14001

(9) Comprobante de Pago No. 05-38,073 **Fecha:** Mayo 24 de 2005

(10) ANEXOS

- [x] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- [x] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- [x] Documento de Representación Legal.
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- [ ] Declaraciones.
- [ ] Copia de la solicitud internacional. (resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [x] Traducción de la solicitud internacional al castellano. (resumen, descripción, reivindicaciones)
- [ ] Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- [ ] Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- [ ] De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- [ ] De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- [ ] Arte Final 12X12.
- [ ] De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- [ ] De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- [x] Otros reporte de búsqueda internacional con su traducción y documentos anexos y publicación con su traducción.

(11) FIGURA CARACTERISTICA:



(12) Solicito la concesión de la patente.

NOMBRE: ALICIA LLOREDA RICAURTE

FIRMA:

C.C. 39.690.713 Usaquén T.P. 53.215

2

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Folios: 234
Radicacion : 05250342 COSARCO
Fecha (DCB): 2005-05-03 16:49:1
Tramite : 811 PCT-PATENT 378 FASE NACI 413 PRESENTAM
Dependencia: 8000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 38,073
FECHA : MAYO 24 DE 2005

C O N S I G N A C I O N

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
LOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	37737041	24/05/2005	2,922,000.00

C O N C E P T O

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL : $	443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

ANEXO

El documento que acredita la calidad de REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores **ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ** para TODOS LOS ASUNTOS RELACIONADOS CON LA PROPIEDAD INDUSTRIAL de la sociedad peticionaria, que faculta a cada uno de dichos abogados para actuar individualmente, se está presentando con esta solicitud. En consecuencia, ruego a usted reconocer la personería de cada uno de dichos Representantes Legales para actuar dentro del presente expediente, a fin de que cualquiera de ellos pueda intervenir en cualquier tiempo respecto de la solicitud en él contenida.

ALICIA LLOREDA RICAURTE

T.P. No. 53.215

TRADUCCIÓN OFICIAL No.315/04 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN FRANCÉS, EL CUAL PARA SU IDENTIFICACIÓN SE SELLA CON EL SELLO DEL TRADUCTOR. ESTA ES UNA TRADUCCIÓN OFICIAL EFECTUADA EL DIA 21 DE SEPTIEMBRE DE 2004 POR JEAN-JACQUES TURPIN, C.E.: 193849 DE BOGOTÁ, TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL SEGÚN RESOLUCIÓN No. 2680/91 DEL 19 DE DICIEMBRE DE 1991, EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA.

Autenticaciones que se hallan a continuación de un documento de poder conferido en inglés y español por **OMYA AG,** domiciliada en 42, Baslerstrasse, CH-4665 Oftringen, Suiza y otorgado a los Doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ÁLVAREZ, todos domiciliados en Bogotá, Calle 72 No. 5 – 83, 6º piso.

Dado el 06 de Septiembre de 2004. Firma ilegible del Señor Eric Hessant.

Legalización de la firma del Señor Eric Hessant por Daniel Mollard, Notarios asociados en NEUVILLE-SUR-SAÔNE (Rhône). Dado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE, el 06 de Septiembre de 2004. Firma ilegible del Notario.

Sello: Daniel MOLLARD, Notario Asociado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE (Rhône) – República Francesa.

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONCUERDA CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
2004
JUAN ... TERO MEDINA
NOTARIO

Legalización por parte del suscrito Notario de la firma del Señor Eric HESSANT quien desempeña el cargo de **Jefe del Departamento de Patentes** de la compañía **OMYA AG,** una sociedad legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de **Suiza,** domiciliada en **Oftringen.** Además, dicho Notario certifica que el signatario, según las leyes de **Suiza,** tiene facultad para otorgar el presente documento. Los hechos anteriores le constan por haber examinado los estatutos

Traducción Oficial No. 315/04
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCES - ESPAÑOL
Res. Ministerio No. 2680/91

de la compañía, firmados en Oftringen, Suiza el 22 de Agosto de 2004, y de todo ello da fe.

Dado en Suiza, el 06 de septiembre de 2004. Firma ilegible del Notario.

Sello: Daniel MOLLARD, Notario Asociado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE (Rhône) – República Francesa.

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

Colombia

1. - República Francesa

El presente documento público

2. - ha sido firmado por el Señor MOLLARD Daniel

3. - obrando en calidad de Notario

4. - con sello de su Notaria en Neuville-sur-Saône (Rhône)

CERTIFICADO

5. - En Lyon 6. - El 09 de septiembre de 2004

7. - Por el Procurador General ante el Tribunal Superior

8. - Bajo el número 7183 (2 páginas)

9. - Sello: Tribunal Superior de Lyon - Procurador General - República Francesa.

10. - Firma ilegible.

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
Jean Jacques
66422
COTA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS

JEFE DE LEGALIZACIONES SANTAFE DE BOGOTA D.C.
2004 SEP 23 A 10
NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE SE TUVO A LA VISTA
24 SET 2004
JUAN MEDINA

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para confrontación y a la cual me remito.

Traducción oficial No. 315/04.

Traductor: Jean-Jacques Turpin.

Bogotá, D.C., 21 de septiembre de 2004.

315/04

Traducción Oficial No.
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCES - ESPAÑOL
Res. Ministerio No. 2480/91

6

Los abajo firmados, **OMYA AG**, una sociedad organizada y existente de conformidad con las leyes de Suiza.

con domicilio en 42 Baslerstrasse
CH-4665 Oftringen
Suiza.

nombramos por el presente a ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, domiciliados en Bogotá, Colombia, con oficinas en dicha ciudad, Calle 72 No. 5-83, piso 6o., nuestros representantes legales y verdaderos en Bogotá, con facultades para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales, con el fin de dar cumplimiento al parágrafo 1o. del artículo 543 del decreto 410 de 1971.

Los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, o los apoderados que cualquiera de ellos designe, quedan especialmente facultados para representarnos ante las autoridades colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en todos los trámites relativos a la propiedad industrial, a cuyo efecto les facultamos para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado; elevar solicitudes, declaraciones, reclamos, recursos y presentar desistimientos; formular descripciones, enmiendas, limitar el alcance de las solicitudes, presentar oposiciones y apelaciones; instaurar cancelaciones, renunciar total o parcialmente a los registros, abonar todos los impuestos y cuotas y efectuar todo otro pago determinado por la ley; recibir todos los documentos y valores, dando el descargo respectivo; llenar cualesquiera otros requisitos y tomar, en fin, todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de nuestros intereses; y en caso de producirse oposición, pasando los antecedentes a los tribunales, quedan facultados para tomar intervención como demandantes o demandados ante los jueces que sean competentes, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, percibir y apelar, con todas las demás facultades que resulten necesarias, y por el presente declaramos desde ahora válido y bueno cuanto dichos representantes y/o los apoderados que cualquiera de ellos nombre hicieren en nuestro beneficio.

Asimismo, facultamos a los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, para solicitar en la Oficina de Propiedad Industrial la protocolización de este documento y de cualquier poder que cualquiera de ellos otorgue a nombre nuestro.

Dado y firmado

The undersigned, **OMYA AG**, a corporation organized and existing under the laws of Switzerland.

domiciled at 42 Baslerstrasse
CH-4665 Oftringen
Switzerland.

hereby appoint, ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, of Bogota, Colombia, with offices in said town, Calle 72 No. 5-83, Sixth Floor, our true and legal representatives in Bogotá, with power to receive notifications and to appoint judicial or extrajudicial agents, so as to comply with paragraph 1o. of article 543 of decree 410 of 1971.

Doctors ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, or the agents by any one of them appointed, are especially empowered to represent us before the administrative, judicial or police authorities of Colombia, in all proceedings pertaining to industrial property, for which purpose we authorize them to take before the said authorities all the necessary steps for the said end; to file petitions, declarations, claims, recourses and withdrawals, to draw up specifications; to file amendments, to limit the scope of applications, file oppositions; file cancellations total or partially waive registrations, to pay all installments and effect all other payments prescribed by law; to receive proper receipts, to comply with all other requirements and, in short, to take all those measures which they may deem fit for the protection of our interests; and in case of opposition, where the proceedings be passed over to the courts, we authorize said agents to act on our behalf, as complainants as well as defendants, before the competent judges, with full powers to make arrangements, to submit to arbitrators, to desist, to collect, to appeal and, in general, all such further powers as may be required, and we hereby declare, from now on as valid and good all that said representatives and/or the agents by any one of them appointed may do for our benefit.

14 SET 2004

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

We also authorize doctors ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, to apply for protocolization of this document and of any power of attorney by any one of them conferred in our name, before the Office of Industrial Property.

Given and signed this 9th September 6th, 2004

NOUS SOUSSIGNÉS, Daniel Mallard
Notaires associés à NEUVILLE-SUR-SAONE (Rhône)
Certifions sincère et véritable la signature
apposée ci-dessus de M. Hessani
A NEUVILLE-s/SAONE, le 6 Septembre 2004

Daniel MALLARD, Notaire Associé
NEUVILLE S/SAONE (Rhône)

NOTARY SIGNATURE ON OTHER SIDE

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Suiza

{ss

Oftringen

Hoy 6 de Septembre de 2004, compareció , a quien conozco y de quien me consta que firmó el anterior documento, y quien debidamente juramentado declaró y dijo que él es Jefe del Departamento de Patentes de **OMYA AG**, la compañía nombrada en el documento que antecede, una sociedad debidamente organizada y existente conforme a las leyes de **Suiza**, domiciliada en la ciudad de **Oftringen**, legalmente constituida para un período de duración que aún no ha terminado, que ejerce su objeto social; conforme a las leyes de **Suiza**, que el declarante está autorizado por dicha Compañía para conferir este poder; que el sello estampado por él al pie de tal poder, en nombre y en representación de la expresada Compañía, es el sello oficial de ella; y que el objeto para el cual se confiere este instrumento está comprendido dentro del de la sociedad.

El suscrito Notario ha visto los Estatutos de incorporación firmados en Suiza , con fecha Agosto, 22, 2000 , y certifica que de conformidad con la legislación de dicho País, la anterior declaración juramentada es prueba suficiente de que los hechos sobre que ella versa son ciertos o verdaderos, de lo cual da fe.

Notary Public (Notario Público).

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

Switzerland

{ss

Oftringen

On this 06 day of September , 2004 , personally came , to me known, and known to me to be the person who signed the foregoing instrument, who being by me duly sworn did depose and say that he is the **Head of Patent Department** of **OMYA AG**, the company named within, a Corporation organized and existing under the laws of the **Switzerland** domiciled at the City of **Oftringen**, legally constituted for a period of tenure not yet expired, which exercises its corporate purposes according to the laws of **Switzerland**, that the deponent is authorized by said Company to confer this power of attorney; that the seal affixed hereunto by the deponent in the name and on behalf of said Corporation is the corporate seal thereof; and that the purpose for which this instrument is granted is included within the corporate purposes of the Company.

The undersigned Notary Public has seen the articles of incorporation of said Corporation executed at Oftringen, Switzerland , under date of August 22, 2000 and hereby certifies that under the laws of said County the foregoing acknowledgment is sufficient proof that the facts therein contained are true, which he attests.

Daniel MOLLARD, Notaire Associé, NEUVILLE S/SAONE (Rhône)

CONSUL NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

24 SET 2004

JUAN MANUEL GUTIERREZ MEDINA
NOTARIO

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

Colombie

1. — République française
2. — a été signé par Mollard Daniel
3. — agissant en qualité de Notaire
4. — est revêtu du sceau de son étude à Neuville S/Saone (Rhône)

Attesté

5. — à Lyon 6. — le 9/09/04
7. — Par le Procureur général près la cour d'appel
8. 2183 (2008)
10. — Signature

COUR D'APPEL DE LYON — LE PROCUREUR GÉNÉRAL

Extracto publicación
folio 84 7.

Folios 10 y 11 tarjetas

8

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

(PCT Artículo 18 y Reglas 43 y 44)

Registro de referencia del solicitante o agente D1 PAT 1322WO	**PARA FUTURAS ACCIONES** ver Notificación de Transmisión del Reporte de Búsqueda Internacional (Forma PCT/ISA/220) así como, donde aplique, el ítem 5 a continuación.	
Solicitud internacional No. PCT/IB 03/05063	Fecha de registro internacional *(día/mes/año)* 06/11/2003	Fecha de Prioridad (Primera) *(día/mes/año)* 08/11/2002
Solicitante OMYA AG		

Este reporte de búsqueda internacional ha sido preparado por esta Autoridad de Búsqueda Internacional y es transmitido al solicitante según el Artículo 18. Una copia será transmitida a la Oficina Internacional.

Este Reporte de Búsqueda Internacional consta de un total de 3 hojas.

☒ También está acompañado de una copia de cada documento técnico anterior citado en este reporte.

1. Bases del reporte

a. Respecto al lenguaje, la búsqueda internacional se llevó a cabo según la solicitud internacional en el lenguaje en el cual se presentó, a menos que se indique de otro modo en este ítem.

☐ la búsqueda internacional se llevó a cabo según la traducción de la solicitud internacional proporcionada a esta Autoridad (Regla 23.1(b)).

b. Respecto a una secuencia de ácido nucleótido y/o amino revelado en la solicitud internacional, la búsqueda internacional se llevó a cabo según la lista de la secuencia:

☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita.

☐ presentada junto con la solicitud internacional en forma legible por computador.

☐ proporcionada subsiguientemente a esta Autoridad en forma escrita.

☐ proporcionada subsiguientemente a esta Autoridad en forma legible por computador.

☐ se ha proporcionado la afirmación de que el listado de secuencias escrito proporcionado subsiguientemente no va más allá de la revelación en la solicitud internacional según se presentó.

☐ se ha proporcionado la afirmación de que la información registrada en forma legible por computador es idéntica al listado de la secuencia escrita.

2. ☐ Ciertas reivindicaciones no pudieron localizarse (Ver Casilla I).

3. ☐ Falta unidad de invención (Ver Casilla II).

4. Respecto al título,

☒ El texto es aprobado según lo presenta el solicitante.

☐ Esta Autoridad ha establecido que el texto se lea así:

5. Respecto al resumen,

☒ El texto es aprobado según lo presenta el solicitante.

☐ Esta Autoridad ha establecido el texto de acuerdo con la Regla 38.2(b), según aparece en la Casilla III. El solicitante puede, un mes después de la fecha de haber enviado por correo este reporte de búsqueda internacional, presentar comentarios a esta Autoridad.

6. La figura de los dibujos que se publicará con el resumen es la Figura No. _____

☐ como lo sugirió el solicitante.

☐ porque el solicitante no sugirió una figura.

☐ porque esta figura caracteriza mejor a la invención.

☒ Ninguna de las figuras.

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/IB 03/05063

A. CLASIFICACION DE MATERIA OBJETO
CIB 7 C08F220/32

Según la Clasificación de Patente Internacional (IPC) o según la clasificación nacional y la IPC

B. CAMPOS BUSCADOS

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de símbolos de clasificación)

CIB 7 C08F

Documentación buscada fuera de documentación mínima hasta donde dichos documentos se incluyan en los campos buscados

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea práctico, buscar términos usados)

EPO-Internacional, WPI Dato

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Citación de documento, con indicación, donde sea apropiado, de los textos relevantes	Relevante a la reivindicación No.
A	FR 2 766 107 A (PLUSS STAUFFER AG) 22 de Enero de 1999 (1999-01-22) el documento completo	1-33
A	FR 2 810 261 A (COATEX SA) 21 de Diciembre de 2001 (2001-12-21) el documento completo	1-33

☐ En el recuadro C se enumeran más documentos.

☒ En el anexo se enumeran miembros de la familia de patentes.

* Categorías especiales de documentos citados:

'A' documento que define el estado general de la técnica el cual no se considera de relevancia particular

'E' documento anterior pero publicado en o después de la fecha de presentación internacional

'L' documento que puede arrojar dudas sobre reivindicaciones de prioridad o que se cita para establecer la fecha de publicación de otra citación u otra razón especial (según se especifica)

'O' documento que se refiere a una revelación oral, uso, exhibición u otros medios

'P' documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero después de la fecha de prioridad reivindicada

'T' documento posterior publicado después de la fecha de presentación internacional o fecha de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud pero citado para entender el principio o teoría que sustenta la invención

'X' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se toma solo

'Y' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se combina con uno o más documentos, siendo dicha combinación obvia para una persona experta en la técnica

'&' documento miembro de la misma familia de patentes

Fecha de la terminación real de la búsqueda internacional	Fecha de envío por correo del reporte de búsqueda internacional
22 de Enero de 2004	12/02/2004

Nombre y dirección de correo de la autoridad encargada de la búsqueda internacional	Funcionario autorizado
Oficina de Patentes Europea, P. B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Rouault, Y

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL
Información sobre miembros de familia de patentes

Solicitud Internacional No.
PCT/IB 03/05063

Documento de patente citado en el reporte de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
FR 2766107 A	22-01-1999	FR 2766107 A1	22-01-1999
		AU 747463 B2	16-05-2002
		AU 7730498 A	28-01-1999
		BR 9803713 A	07-12-1999
		CA 2240859 A1	18-01-1999
		CN 1211654 A,B	24-03-1999
		CZ 9802241 A3	17-02-1999
		EP 0892111 A1	20-01-1999
		HU 9801624 A2	28-07-1999
		ID 20601 A	21-01-1999
		JP 11116238 A	27-04-1999
		NO 983310 A	19-01-1999
		NZ 331003 A	29-11-1999
		PL 327527 A1	01-02-1999
		SK 96998 A3	14-02-2000
		TR 9801401 A2	21-02-2000
		US 6057398 A	02-05-2000
		US 6414074 B1	02-07-2002
		ZA 9806372 A	19-04-1999
FR 2810261 A	21-12-2001	FR 2810261 A1	21-12-2001
		AU 6762701 A	24-12-2001
		BR 0111616 A	18-03-2003
		CA 2410518 A1	20-12-2001
		EP 1294476 A1	26-03-2003
		WO 0196007 A1	20-12-2001
		NO 20025809 A	22-01-2003

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire D1 PAT 1322WO	**POUR SUITE A DONNER** voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/IB 03/05063	Date du dépôt international *(jour/mois/année)* 06/11/2003	(Date de priorité (la plus ancienne) *(jour/mois/année)* 08/11/2002
Déposant OMYA AG		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

[X] Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. **Base du rapport**

   a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

   [ ] la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

   b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

   [ ] contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

   [ ] déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

   [ ] remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

   [ ] remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

   [ ] La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

   [ ] La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. [ ] **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre I).

3. [ ] **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

   [X] le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

   [ ] Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

   [X] le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

   [ ] le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

   [ ] suggérée par le déposant.

   [ ] parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

   [ ] parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

   [X] Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/IB 03/05063

12

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F220/32

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultee (systeme de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F

Documentation consultee autre que la documentation minimale dans la mesure ou ces documents relevent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de donnees electronique consultee au cours de la recherche internationale (nom de la base de donnees, et si realisable, termes de recherche utilises)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie *	Identification des documents cites, avec, le cas echeant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visees
A	FR 2 766 107 A (PLUSS STAUFFER AG) 22 janvier 1999 (1999-01-22) le document en entier	1-33
A	FR 2 810 261 A (COATEX SA) 21 décembre 2001 (2001-12-21) le document en entier	1-33

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiques en annexe

* Categories speciales de documents cites:

"A" document definissant l'etat general de la technique, non considere comme particulierement pertinent

"E" document anterieur, mais publié a la date de dépôt international ou apres cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour determiner la date de publication d'une autre citation ou pour une raison speciale (telle qu'indiquee)

"O" document se referant a une divulgation orale, a un usage, a une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais posterieurement a la date de priorite revendiquee

"T" document ulterieur publie apres la date de dépôt international ou la date de priorite et n'appartenenant pas a l'etat de la technique pertinent, mais cite pour comprendre le principe ou la theorie constituant la base de l'invention

"X" document particulierement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activite inventive par rapport au document considere isolement

"Y" document particulierement pertinent; l'invention revendiquee ne peut être consideree comme impliquant une activite inventive lorsque le document est associe à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison etant evidente pour une personne du metier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date a laquelle la recherche internationale a ete effectivement achevee	Date d'expedition du present rapport de recherche internationale
22 janvier 2004	12/02/2004

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

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxieme feuille) (juillet 1992)

11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/IB 03/05063

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2766107	A	22-01-1999	FR	2766107 A1	22-01-1999
			AU	747463 B2	16-05-2002
			AU	7730498 A	28-01-1999
			BR	9803713 A	07-12-1999
			CA	2240859 A1	18-01-1999
			CN	1211654 A ,B	24-03-1999
			CZ	9802241 A3	17-02-1999
			EP	0892111 A1	20-01-1999
			HU	9801624 A2	28-07-1999
			ID	20601 A	21-01-1999
			JP	11116238 A	27-04-1999
			NO	983310 A	19-01-1999
			NZ	331003 A	29-11-1999
			PL	327527 A1	01-02-1999
			SK	96998 A3	14-02-2000
			TR	9801401 A2	21-02-2000
			US	6057398 A	02-05-2000
			US	6414074 B1	02-07-2002
			ZA	9806372 A	19-04-1999
FR 2810261	A	21-12-2001	FR	2810261 A1	21-12-2001
			AU	6762701 A	24-12-2001
			BR	0111616 A	18-03-2003
			CA	2410518 A1	20-12-2001
			EP	1294476 A1	26-03-2003
			WO	0196007 A1	20-12-2001
			NO	20025809 A	22-01-2003

DOCUMENTOS ANEXOS AL REPORTE DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

1. **FR 2 766 107 A**

2. **FR 2 810 261 A**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 766 107**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **97 09388**

(51) Int Cl⁶ : B 01 F 17/52, D 21 H 19/60, B 01 F 3/12

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 18.07.97.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.01.99 Bulletin 99/03.

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

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

(71) Demandeur(s) : *PLUESS-STAUFER AG AKTIENGESELLSCHAFT* — CH.

(72) Inventeur(s) : BLUM RENE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : COATEX SA.

(54) SUSPENSIONS AQUEUSES DE MATIERES MINERALES ET LEURS UTILISATIONS.

(57) Suspensions aqueuses de matières minérales destinées à l'industrie papetière contenant comme agent dispersant et/ ou d'aide au broyage un copolymère constitué:

a) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique,

b) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique ou phosphorique ou leur mélange,

c) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique,

d) d'au moins un monomère tensioactif oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaine hydrophobe.

Leurs utilisations dans la fabrication du papier ainsi que dans la fabrication de sauce de couchage du papier.

FR 2 766 107 - A1

INSDOCID: <FR___2766107A1_I_>

SUSPENSIONS AQUEUSES DE MATIÈRES MINÉRALES ET LEURS UTILISATIONS

La présente invention concerne de nouvelles suspensions aqueuses de charges minérales destinées à l'industrie papetière et leurs utilisations dans la fabrication du papier ainsi que dans la fabrication de sauce de couchage du papier.

En effet ces suspensions aqueuses de charges minérales, de rhéologie permettant une facilité d'emploi, sont mises en oeuvre pendant la fabrication de la feuille de papier ou de carton en les mélangeant aux suspensions aqueuses de fibres cellulosiques afin d'améliorer l'opacité, la blancheur ou l'imprimabilité du papier obtenu.

Elles sont également mises en oeuvre, dans toutes les applications où le papier est couché, sous forme de compositions aqueuses appelées sauces de couchage, constituées essentiellement d'eau, de liants et de pigments ou charges minérales.

Ces pigments ou matières minérales, qui peuvent être de diverses origines, ont une affinité différente vis-à-vis de l'eau en fonction de leur nature.

Ainsi une première catégorie est constituée des substances minérales à surface hydrophile chargée telles que par exemple les carbonates de calcium naturels ou synthétiques, notamment les craies, les calcites ou les marbres, les dolomies ou bien encore les kaolins ainsi que le sulfate de calcium ou les oxydes de titane, le blanc satin, les hydroxydes d'aluminium ou autres.

Une deuxième comprend des charges minérales à surface hydrophobe telles que par exemple le talc, le mica ou autres.

Or ces deux types de substances minérales, qui n'ont pas le même comportement rhéologique lorsqu'elles sont mises en suspension dans l'eau notamment à forte concentration, doivent cependant disposer des mêmes critères de qualité pour l'utilisateur. Les suspensions aqueuses de substances minérales doivent ainsi présenter une limite d'écoulement suffisamment élevée pour éviter tout risque de sédimentation ainsi qu' une viscosité Brookfield suffisamment élevée mais pas trop pour permettre d'éviter toute prise en masse des particules de matières minérales rendant ainsi possible une manipulation aisée par l'utilisateur malgré un stockage pendant plusieurs jours dans des cuves sans agitation. De plus, ces suspensions

doivent avoir une teneur en matière minérale la plus élevée possible afin de diminuer tous les coûts de transport inhérents à la quantité d'eau présente.

Jusqu'à aujourd'hui, les suspensions de matières minérales à surface chargée hydrophile contenaient classiquement des agents dispersants ou d'aide au broyage qui étaient des polyacrylates de bas poids moléculaire (EP 100 947, EP 542 643, EP 542 644).

Mais, ces agents ont le désavantage de ne pas être efficaces pour la mise en suspension et/ou le broyage des substances minérales à surface hydrophobe telles que le talc ou le mica qui sont couramment utilisées seules ou en mélange.

Ainsi l'homme du métier dispose jusqu'à aujourd'hui de suspensions de charges minérales à surface hydrophobe contenant d'autres agents dispersants et/ou d'aide au broyage qui sont des copolymères dont l'un des monomères a une structure tensioactive (EP 3235, EP 215 565). Mais ces copolymères ont alors l'inconvénient de ne pas être efficaces pour la mise en suspension et/ou le broyage de matières minérales à surface hydrophile telles que les carbonates de calcium ou les kaolins, le sulfate de calcium, les oxydes de titane, le blanc satin, les hydroxydes d'aluminium ou autres.

Confrontée à ce problème d'utilisation d'agents dispersants et/ou d'aide au broyage propres à un type de matière minérale, la Demanderesse a mis au point, après de nombreuses recherches, de nouvelles suspensions de charges pigmentaires minérales qui, quelle que soit la nature de la substance minérale ont les mêmes propriétés rhéologiques et contiennent le même agent dispersant et/ou d'aide au broyage.

Ainsi, un des buts de l'invention est d'obtenir des suspensions aqueuses de matières minérales manipulables aisément par l'utilisateur et utilisables dans le domaine papetier, que ces matières minérales aient des surfaces chargées hydrophiles ou des surfaces hydrophobes.

Ce but est atteint grâce à l'utilisation comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage d'un copolymère constitué :

a) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique,

b) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique ou phosphorique ou leur mélange,

c) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique,

d) d'au moins un monomère tensioactif oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe dont le radical est sélectionné en vue d'une mise en oeuvre du copolymère comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage quel que soit le type de substances minérales à disperser et/ou broyer.

Un autre but de l'invention est l'utilisation de ces suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention dans la fabrication du papier, et des sauces de couchage du papier.

Les suspensions aqueuses de matières minérales, selon l'invention, et répondant aux critères de qualité précitée, se caractérisent en ce que le copolymère, agent dispersant ou d'aide au broyage est constitué :

a) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique et les hémiesters de diacides, tels que les monoesters en C_1 à C_4, des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

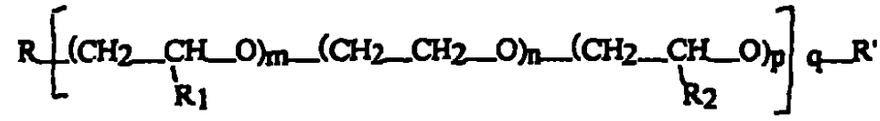
b) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique choisi parmi l'acide acrylamido-méthyl propane sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, les acides vinyl sulphonique et les acides styrène sulfonique ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'ethylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges,

c) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique, choisi dans le groupe constitué par les esters des acides acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou par l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame ou encore les amides insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide ou leurs dérivés substitués comme par exemple le diméthylaminopropyle acrylamide ou méthacrylamide, les esters acryliques ou

17

méthacryliques de glycol, le méthacrylamido-propyl -triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés et/ou le diméthyldiallylammonium chlorure,

d) d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- q un nombre au moins égal à 1 et tels que :

$$0 \leq q(n+m+p) \leq 100,$$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenyl-benzyluréthanne, allyluréthanne,

R' représente le radical hydrophobe tel que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 22 atomes de carbone ou bien des dialkyles amines ayant au moins 22 atomes de carbone.

Plus particulièrement cette suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention contenant un copolymère comme agent dispersant ou d'aide au broyage se caractérise en ce que ledit copolymère est constitué :

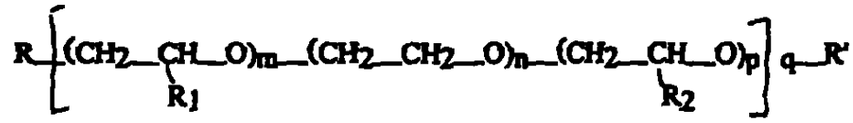
a) de 99 % à 10 % en poids et encore plus particulièrement de 97 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique,

isocrotonique, cinnamique, les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique et les hémiesters de diacides, tels que les monoesters en C_1 à C_4, des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) de 0 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique choisi parmi l'acide acrylamido-méthyl propane sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, les acides vinyl sulphonique et les acides styrène sulfonique ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'ethylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges,

c) de 0 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique, choisi dans le groupe constitué par les esters des acides acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou par l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile,l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame ou encore les amides insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, ou leurs dérivés substitués comme par exemple le diméthylaminopropyle acrylamide ou méthacrylamide, les esters acryliques ou méthacryliques de glycol, le méthacrylamido-propyl -triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés et/ou le diméthyldiallylammonium chlorure,

d) de 1 % à 90 % en poids et encore plus particulièrement de 3 % à 50 % en poids d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- q un nombre au moins égal à 1 et tels que :

$$0 \leq q(n+m+p) \leq 100,$$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenyl- benzyluréthanne, allyluréthanne,

R' représente le radical hydrophobe tels que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 22 atomes de carbone ou des dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone,

le total des constituants (a), (b), (c) et (d) étant égal à 100

et en ce que le copolymère a une viscosité spécifique au plus égale à 25.

Ce copolymère est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert connus.

Ce polymère obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, peut être également partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente ou d'une fonction polyvalente tels que par exemple ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium ou l'ammonium ou encore les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine ou bien encore ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore, par certains cations de valence plus élevée.

Chaque agent de neutralisation intervient alors selon des taux de neutralisation propres à chaque fonction de valence.

Ce copolymère obtenu peut être utilisé sous la forme totalement acide, ou partiellement neutralisée ou totalement neutralisée.

Selon une autre variante, le copolymère issu de la réaction de copolymérisation peut, éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, les alcools tels que par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, les cétones telles que notamment l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone, la cyclohexanone ou bien encore, le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde ou leurs mélanges.

L'une des phases correspond alors au copolymère contenu dans la suspension aqueuse, de matières minérales, selon l'invention.

La viscosité spécifique du copolymère est symbolisée par la lettre η et est déterminée de la manière suivante.

On prend une solution de polymérisat de façon à obtenir une solution correspondant à 2,5 g de polymère sec neutralisé à la soude et à 50 ml d'une solution d'eau bipermutée. 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 copolymère, ainsi que le temps d'écoulement du même volume de la solution d'eau bipermutée dépourvue dudit copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité spécifique η grâce à la relation suivante :

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

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

Les matières minérales mises en oeuvre dans l'invention sont d'origine très diverses et peuvent se classer en deux catégories.

La première catégorie est constituée des substances minérales à surface hydrophile chargée telles que par exemple les carbonates de calcium synthétiques ou naturels, notamment les craies, les calcites, les marbres, ou les dolomies ou bien encore les kaolins, le sulfate de calcium, les oxydes de titane ou le blanc satin ou les hydroxydes d'aluminium ou tout autre minéral à surface hydrophile.

La deuxième comprend des charges minérales à surface hydrophobe telles que par exemple le talc ou le mica ou tout autre minéral à surface hydrophobe.

Ainsi, outre le copolymère utilisé comme agent dispersant ou d'aide au broyage cette suspension aqueuse de matières minérales se caractérise en ce que la ou lesdites matières minérales sont choisies soit parmi les substances minérales à surface hydrophile chargée telles que les carbonates de calcium naturels ou synthétiques, notamment la craie, la calcite, le marbre, ou la dolomie ou les kaolins, le sulfate de calcium, les oxydes de titane, ou leurs mélanges, soit choisie parmi les substances minérales à surface hydrophobe telles que notamment le talc ou le mica ou leurs mélanges, ou bien encore sont un mélange de charges minérales à surface hydrophile et de charges minérales à surface hydrophobe.

En pratique, une manière d'effectuer le délitage de la ou des substances minérales à disperser consiste à préparer sous agitation une solution aqueuse de l'agent de dispersion, selon l'invention dans laquelle est introduite la ou les substances minérales à disperser.

Selon l'invention, l'agent de dispersion est introduit à raison de 0,05 % à 5 % en poids de la fraction séchée desdits polymères par rapport à la masse sèche de la ou des substances minérales à affiner.

De même en pratique, l'opération de broyage de la ou des substances minérales à affiner consiste à broyer la ou les substances minérales avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent d'aide au broyage. On forme alors une suspension aqueuse de la ou des substances minérales à broyer.

A la suspension de la ou des substances minérales à broyer, on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20 et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges, ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donné par le brevet

FR 2 303 681 qui décrit des éléments broyants formés de 30 à 70 % en poids d'oxyde de zirconium, 0,1 à 5 % d'oxyde d'aluminium et de 5 à 20 % d'oxyde de silicium. Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la ou les substances minérales à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

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

Selon l'invention, l'agent de dispersion et/ou d'aide au broyage est également introduit au sein du mélange formé par la suspension aqueuse de substances minérales et par le corps broyant à raison de 0,05 % à 5 % en poids de la fraction séchée desdits polymères par rapport à la masse sèche de la ou des substances minérales à affiner.

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

Lorsque la ou les substances minérales sont une ou plusieurs matières minérales à surface hydrophile, la suspension aqueuse de matières minérales, selon l'invention, possède une limite d'écoulement élevée ainsi qu'une viscosité Brookfield faible à des teneurs en matière sèche élevées c'est-à-dire d'au moins 45 % et préférentiellement d'au moins 60 %.

Lorsque la ou les substances minérales sont une ou plusieurs matières minérales à surface hydrophobe, la suspension aqueuse de matières minérales, selon l'invention, possède également une limite d'écoulement élevée ainsi qu'une viscosité Brookfield faible à des teneurs en matière sèche élevées c'est-à-dire d'au moins 45 % et préférentiellement d'au moins 60 %.

De même, lorsque les substances minérales sont un mélange de matières minérales à surface hydrophile et de matières minérales à surface hydrophobe la suspension aqueuse de matières minérales, selon l'invention, possède une limite d'écoulement élevée ainsi qu'une viscosité Brookfield faible à des teneurs en matière sèche élevées c'est-à-dire d'au moins 45 % et préférentiellement 60 %.

Les propriétés rhéologiques précitées des suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention permettent leurs mises en oeuvre dans l'industrie papetière notamment comme de charge de masse du papier ou comme constituant essentiel de sauces de couchage.

Les sauces de couchage, selon l'invention sont préparées de manière connue par l'homme du métier par mélange dans l'eau, des suspensions de charges minérales selon l'invention et d'un ou plusieurs liants d'origine naturelle ou synthétique tels que par exemple l'amidon, la carboxyméthylcellulose, les alcools polyvinyliques ou encore des latex du type styrène-butadiène ou styrène-acrylate ou encore des latex acryliques ou vinyliques ou autres.

Les sauces de couchage peuvent également contenir de manière connue des additifs usuels tels que des modificateurs de rhéologie, des charges organiques, des agents anti-mousse, des azurants optiques, des agents biocides, des lubrifiants, des hydroxydes alcalins et autres.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants, qui ne sauraient être limitatifs et notamment quant à l'ordre d'introduction des divers constituants des suspensions.

EXEMPLE 1 :

Cet exemple concerne la préparation de suspensions aqueuses de carbonate de calcium.

A cet effet pour chacun des essais suivants, effectués à partir d'un marbre provenant du gisement de Gummern (Autriche) de granulométrie dont 90 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres ,on introduit, en pluie et sous agitation dans un bécher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 65 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,5 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation, on mesure, à température ambiante, les viscosités Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT à 10 tours par minute (t/min) et 100 t/min à l'aide du mobile adéquat.

Essai n° 1 :
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45.

Essai n° 2 :
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un mélange constitué de 25 parts en poids d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45 et de 75 parts en poids d'un polyoxyde d'alkylène commercialisé sous le nom de Pluronic PE 4300 par la société BASF.

Essai n° 3 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 4 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 40 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 5 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,43 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 60 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 6 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,54 et composé, en pourcentage massique, de :
95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle linéaire à 22 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 7 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,52 et composé, en pourcentage massique, de:

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe -N-(R"R"') avec R" et R"' des chaînes alkyles linéaires à 12 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 50.

Essai n° 8 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,47 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 28 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 9 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,79 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 30 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 10 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,59 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 11 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 5,49 et composé, en pourcentage massique, de :

80 % d'acide acrylique

2 % d'acrylate d'éthyle

8 % d'acide méthacrylique

10 % de méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 12 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,02 et composé, en pourcentage massique, de :

97 % d'acide acrylique

3 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 13 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,94 et composé, en pourcentage massique, de :

93 % d'acide acrylique

7 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 14 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,74 et composé, en pourcentage massique, de

85 % d'acide acrylique

15 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 15 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 7,53 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique
5 % d'acide méthacrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 16 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 5,58 et composé, en pourcentage massique, de:
85 % d'acide acrylique
5 % d'acide itaconique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 17 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 7,16 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
5 % d'acide maléique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 18 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 6,68 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
5 % d'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 19 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
5 % d'acrylamide

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 20 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 5,71 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 21 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 5,49 et composé, en pourcentage massique, de :

80 % d'acide acrylique

2 % d'acrylate d'éthyle

8% d'acide méthacrylique

10 % de méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 22 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,67 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 23 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,94 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 24 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,66 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 25 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 12,04 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

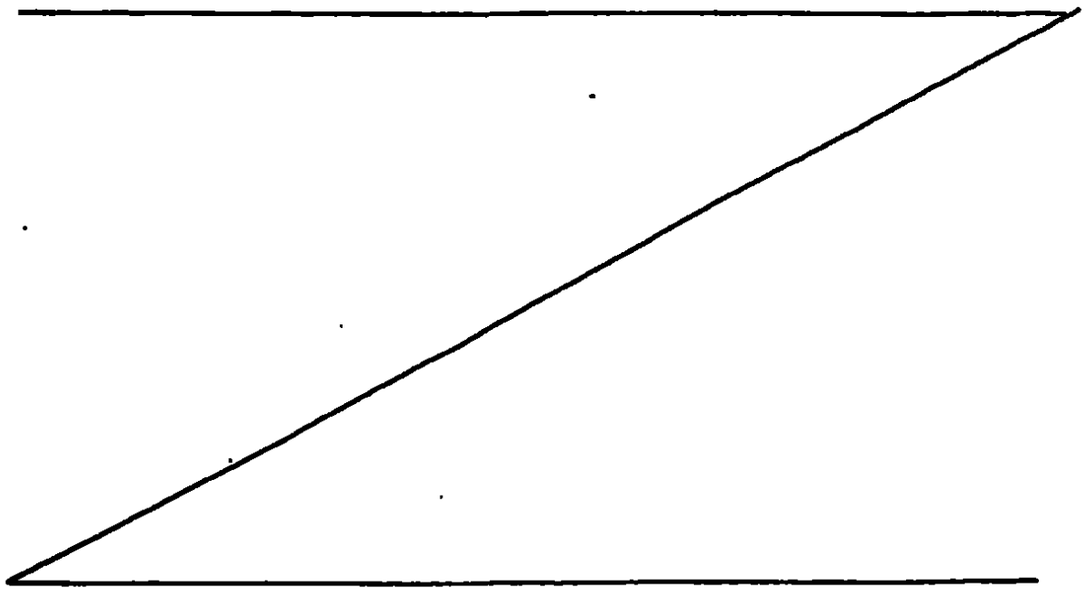
Essai n° 26 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 70 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

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



- TABLEAU 1 -

	Essai n°	Viscosité Brookfield de la suspension en mPa.s 10 t/min	100 t/min
Art antérieur	1	2000	350
Art antérieur	2	24000	6200
Invention	3	800	210
Invention	4	1000	225
Invention	5	1900	320
Invention	6	1280	270
Invention	7	1400	260
Invention	8	840	210
Invention	9	1040	230
Invention	10	1150	230
Invention	11	750	210
Invention	12	1250	270
Invention	13	1100	230
Invention	14	950	230
Invention	15	600	180
Invention	16	600	175
Invention	17	700	215
Invention	18	800	230
Invention	19	1100	290
Invention	20	600	185
Invention	21	750	210
Invention	22	1850	325
Invention	23	1000	215
Invention	24	1100	290
Invention	25	650	215
Invention	26	190	110

La lecture du tableau 1 permet de mettre en évidence l'obtention de suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention ayant des viscosités Brookfield faibles.

Cette lecture permet en outre de constater que l'utilisation d'un polyacrylate en association avec un polyoxyde d'alkylène, formulation couramment utilisée pour la mise en suspension de substances minérales à surface hydrophobe ne permet pas d'obtenir des suspensions de carbonate de calcium à faible viscosité Brookfield.

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre l'invention et concerne la préparation d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium à teneur en matière sèche égale à 45 %.

A cet effet pour l'essai suivant n° 27, effectué à partir d'un marbre provenant du gisement de Gummern (Autriche) de granulométrie dont 90 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres ,on introduit, en pluie et sous agitation dans un bécher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 45 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,23 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre est un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Après 20 minutes d'agitation, on mesure, à température ambiante, les viscosités Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT à 10 tours par minute (t/min) et 100 t/min à l'aide du mobile adéquat.

Ces viscosités sont respectivement égales à 790 mPa.s et 110 mPa.s.

EXEMPLE 3 :

Cet exemple concerne également la préparation de suspensions aqueuses de carbonate de calcium mais de granulométrie plus grossière.

A cet effet pour chacun des essais suivants, effectués à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres ,on introduit, en pluie et sous agitation dans un bécher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 75 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,5 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation, on mesure, à température ambiante, les viscosités Brookfield (TU) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat.

Ces viscosités Brookfield sont également déterminées après 24 heures, 2 jours, 3 jours et une semaine de stockage sans agitation.

La mesure de la viscosité Brookfield avant agitation (viscosité AVAG) après 7 jours de stockage ayant été effectuée, l'échantillon est agité afin de déterminer la viscosité Brookfield après agitation (viscosité APAG).

Par ailleurs ces échantillons sont dilués à 72 % et stockés pendant 7 jours sans agitation afin de regarder s'il y a sédimentation, par introduction d'une spatule jusqu'au fond du flacon.

Essai n° 28 :
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45.

Essai n° 29 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,94 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 30 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,02 et composé, en pourcentage massique, de :

97 % d'acide acrylique
3 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 31 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
5 % d'acrylamide
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 32 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 5,49 et composé, en pourcentage massique, de :
80 % d'acide acrylique
2 % d'acrylate d'éthyle
8% d'acide méthacrylique
10 % de méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2 suivant.

- TABLEAU 2 -

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa s à 100 t/mn						
		T0	24 heures AVAG	2 jours AVAG	3 jours AVAG	7 jours AVAG	7 jours APAG	Sédimentation
Art antérieur	28	1650	1070	1200	1375	1760	1790	NON
Invention	29	268	431	451	450	508	301	NON
Invention	30	309	594	622	616	641	309	NON
Invention	31	551	710	754	726	759	509	NON
Invention	32	526	769	809	818	849	512	NON

La lecture du tableau 2 permet de mettre en évidence l'obtention de suspensions aqueuses de carbonate de calcium ayant des viscosités Brookfield faibles et stables dans le temps et ne présentant aucune tendance à sédimenter malgré la granulométrie moins fine des particules constitutives.

EXEMPLE 4 :

Cet exemple concerne la préparation de suspensions aqueuses de talc.

Dans ce but, avec le même mode opératoire à l'exception de la durée d'agitation qui est de 45 minutes et le même matériel que ceux utilisés dans l'exemple précédent, on mélange du talc Finntalc C10 de la société Finnminerals avec une quantité d'eau nécessaire pour obtenir une suspension à 65 % de concentration en matière sèche et une quantité de copolymère à tester correspondant à 2,0 % en poids sec de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Essai n° 33 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45.

La mise en suspension est impossible à cause du blocage de l'agitateur dû à une viscosité trop élevée.

Essai n° 34 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un mélange constitué de 25 parts en poids d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45 et de 75 parts en poids d'un polyoxyde d'alkylène commercialisé sous le nom de Pluronic PE 4300 par la société BASF.

Essai n° 35 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 7,5 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 16 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 36 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,0 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 8 moles d'oxyde d'éthylène et oxypropylé avec 13 moles d'oxyde de propylène.

Essai n° 37 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 38 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 40 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 39 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,43 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 60 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 40 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 2,59 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 41 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 5,49 et composé, en pourcentage massique, de :

80 % d'acide acrylique

2 % d'acrylate d'éthyle

8 % d'acide méthacrylique

10 % de méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 42 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 3,02 et composé, en pourcentage massique, de :

97 % d'acide acrylique

3 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 43 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 3,31 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 44 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 3,94 et composé, en pourcentage massique, de :

93 % d'acide acrylique

7 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 45 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 3,74 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

15 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 46 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 7,53 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % d'acide méthacrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 47 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 5,58 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % d'acide itaconique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 48 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 7,16 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % d'acide maléique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 49 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 6,68 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique
5% d'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 50 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
5 % d'acrylamide
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 51 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 5,71 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
5 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 52 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 5,49 et composé, en pourcentage massique, de :
80 % d'acide acrylique
2 % d'acrylate d'éthyle
8 % d'acide méthacrylique
10 % de méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 53 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 1,94 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 54 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 2,66 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 55 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 3,38 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 56 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 12,04 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 57 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé, en pourcentage molaire, à 75 % par la soude et 25 % par la chaux, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 58 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 50 % par la soude et 50 % par la chaux, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 59 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé, en pourcentage molaire, à 25 % par la soude et 75 % par la chaux, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 60 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé, en pourcentage molaire, à 75 % par la soude et 25 % par l'hydroxyde de magnésium, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 61 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la potasse, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 62 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par l'ammoniaque de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 3.1. et 3.2. suivants.

- TABLEAU 3.1. -

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		10 t/min	100 t/min
Art antérieur	33	Impossible	Impossible
Art antérieur	34	700	270
Invention	35	2840	1290
Invention	36	800	950
Invention	37	840	560
Invention	38	1160	800
Invention	39	540	730
Invention	40	440	515
Invention	41	1360	1000
Invention	42	280	260
Invention	43	200	185
Invention	44	320	290
Invention	45	880	510
Invention	46	1280	570
Invention	47	1050	550
Invention	48	1600	635
Invention	49	1480	640
Invention	50	400	260
Invention	51	1400	630

- TABLEAU 3.2. -

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		10 t/min	100 t/min
Invention	52	1360	1000
Invention	53	400	460
Invention	54	460	470
Invention	55	840	600
Invention	56	2160	830
Invention	57	350	170
Invention	58	680	390
Invention	59	480	350
Invention	60	720	380
Invention	61	1450	710
Invention	62	700	390

La lecture des tableaux 3.1. et 3.2. permet de mettre en évidence l'obtention de suspensions aqueuses de talc selon l'invention ayant des viscosités Brookfield faibles à haute concentration en matière sèche.

Cette lecture permet en outre de constater que l'utilisation d'un polyacrylate couramment utilisé pour la mise en suspension de substances minérales à surface hydrophile ne permet pas d'obtenir des suspensions de talc à faible viscosité Brookfield.

EXEMPLE 5 :

Cet exemple concerne la préparation de suspensions aqueuses de mica.

Dans ce but, avec le même mode opératoire et le même matériel que ceux utilisés dans l'exemple 1, on mélange du mica commercialisé sous le nom de Ascoat 30 par la société Jungbunzlauer GmbH avec une quantité d'eau nécessaire pour obtenir une suspension à 68 % de concentration en matière sèche et une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,6 % en poids sec de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Essai n° 63 :
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un copolymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique 4,7 et composé en pourcentage massique de 90 % d'acide acrylique et 10 % de méthacrylate d'alcool laurique éthoxylé avec 23 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 64 :
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un copolymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,66 et composé en pourcentage massique de 90 % d'acide acrylique et 10 % de méthacrylate de nonyl phénol éthoxylé avec 30 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 65 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,0 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 8 moles d'oxyde d'éthylène et oxypropylé avec 13 moles d'oxyde de propylène.

Essai n° 66 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 67 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 40 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 68 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,43 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 60 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 69 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,54 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle linéaire à 22 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1, et n = 25.

Essai n° 70 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,52 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe -N-(R"R") avec R" et R" des chaînes alkyles linéaires à 12 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 2 et n = 25.

Essai n° 71 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,47 et composé, en pourcentage massique, de :
95 % d'acide acrylique
5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 28 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 25.

Essai n° 72 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,79 et composé, en pourcentage massique, de :
95 % d'acide acrylique
5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 30 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 25.

Essai n° 73 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,59 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 25.

Essai n° 74 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,02 et composé, en pourcentage massique, de :
97 % d'acide acrylique
3 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

32

Essai n° 75 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,94 et composé, en pourcentage massique, de :

93 % d'acide acrylique

7 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 76 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 3,74 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

15 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 77 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5% d'acrylamide

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 78 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,67 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 79 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,94 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

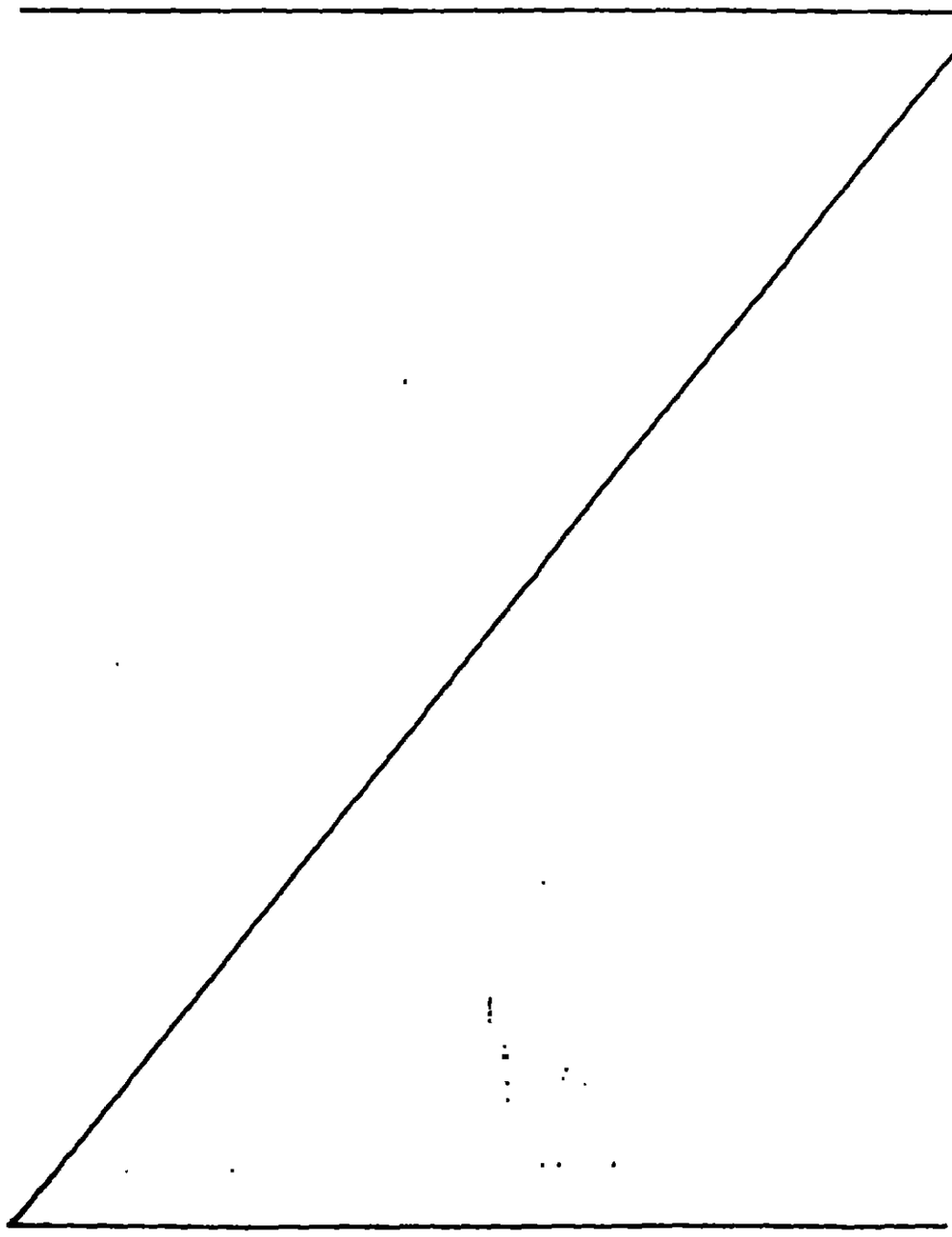
Essai n° 80 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,66 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 4 suivant.



33

- TABLEAU 4 -

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		10 t/min	100 t/min
Art antérieur	63	5200	1800
Art antérieur	64	5200	1600
Invention	65	1500	560
Invention	66	2550	940
Invention	67	3400	1300
Invention	68	2500	440
Invention	69	1250	770
Invention	70	1400	500
Invention	71	1100	440
Invention	72	1000	400
Invention	73	800	420
Invention	74	2800	1000
Invention	75	2000	1300
Invention	76	1000	440
Invention	77	1700	720
Invention	78	1550	670
Invention	79	1400	740
Invention	80	2300	1030

La lecture du tableau 4 permet de mettre en évidence l'obtention de suspensions aqueuses de mica selon l'invention ayant des viscosités Brookfield faibles à haute concentration en matière sèche.

Cette lecture permet en outre de constater que l'utilisation de copolymère dont le monomère tensioactif a un radical hydrophobe ayant moins de 22 atomes de carbone ne permet pas d'obtenir des suspensions aqueuses de mica à faible viscosité Brookfield.

EXEMPLE 6 :

Cet exemple concerne la préparation de suspensions aqueuses de kaolin.

Dans ce but, avec le même mode opératoire et le même matériel que ceux utilisés dans l'exemple 1, on mélange du kaolin commercialisé sous le nom de SPS par la société ECC avec, une quantité d'eau nécessaire pour obtenir une suspension à 66 % de concentration en matière sèche et une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,52 % en poids sec de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Essai n° 81 :
Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45.

Essai n° 82 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 0,40 et composé, en pourcentage massique, de :
95 % d'acide acrylique
5 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 83 :
Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 0,42 et composé, en pourcentage massique, de :
95 % d'acide acrylique

34

5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 25.

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

TABLEAU 5

	Essai n°	Viscosité en mPa.s	Brookfield
		10 T/min	100 T/min
Art antérieur	81	4000	850
Invention	82	3720	840
Invention	83	3700	710

La lecture du tableau 5 permet de mettre en évidence l'obtention de suspensions aqueuses de kaolin selon l'invention ayant des viscosités Brookfield faibles à haute concentration en matière sèche.

EXEMPLE 7 :

Cet exemple concerne la préparation de suspensions aqueuses de mélanges de matières minérales qu'elles soient à surface hydrophile ou à surface hydrophobe.

Essai n° 84 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de carbonate de calcium et une suspension aqueuse de kaolin, puis à procéder au mélange équipondéral en matière sèche des deux suspensions aqueuses obtenues.

A cet effet, on prépare, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres, une suspension aqueuse de carbonate de calcium en introduisant, en pluie et sous agitation dans un bécher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 70 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,5 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de kaolin (commercialisé sous le nom SPS par la société ECC) ayant une concentration en matière sèche de 63% et une teneur en copolymère à tester égale à 0,5 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 714,3 grammes de l'une et 793,7 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 50 % en poids sec de carbonate de calcium et à 50 % en poids sec de kaolin.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 1900 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (50 % / 50 % en poids sec) de carbonate de calcium et de kaolin facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (66,3 %).

Essai n° 85 :
Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de carbonate de calcium et une suspension aqueuse de kaolin, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 70 % en poids sec de carbonate de calcium et 30 % en poids sec de kaolin.

A cet effet, on prépare, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres, une suspension aqueuse de carbonate de calcium en introduisant, en pluie et sous agitation dans un bécher de deux litres contenant de l'eau, une quantité dudit marbre nécessaire pour obtenir une suspension à 70 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 0,5

% en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :
90 % d'acide acrylique
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de kaolin (commercialisé sous le nom SPS par la société ECC) ayant une concentration en matière sèche de 63 % et une teneur en copolymère à tester égale à 0,5 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 1000 grammes de l'une et 476,2 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 70 % en poids sec de carbonate de calcium et à 30 % en poids sec de kaolin.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (T'o) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 1100 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (70 % / 30 % en poids sec) de carbonate de calcium et de kaolin facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (67,7 %).

<u>Essai n° 86</u> :
Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de kaolin et une suspension aqueuse de mica, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 50 % en poids sec de kaolin et 50 % en poids sec de mica.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de kaolin en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bécher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de kaolin (commercialisé sous le nom de SPS par la société ECC) nécessaire pour obtenir une suspension à 65,1 % de concentration

en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère qui, après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 2,54 et composé, en pourcentage massique, de :
95 % d'acide acrylique
5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle linéaire à 22 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 25.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de mica (commercialisé sous le nom Ascoat 30 par la société Jungbunzlauer GmbH) ayant une concentration en matière sèche de 67,4 % et une teneur en copolymère à tester égale à 0,6 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 760 grammes de l'une et 742 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 50 % en poids sec de kaolin et 50 % en poids sec de mica.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 732 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (50 % / 50 % en poids sec) de kaolin et de mica facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (66,2 %).

Essai n° 87 :
Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de kaolin et une suspension aqueuse de mica, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 75 % en poids sec de kaolin et 25 % en poids sec de mica.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de kaolin en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bécher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et

contenant de l'eau, une quantité de kaolin (commercialisé sous le nom de SPS par la société ECC) nécessaire pour obtenir une suspension à 65,1 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère qui, après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 2,54 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle linéaire à 22 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 25.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de mica (commercialisé sous le nom Ascoat 30 par la société Jungbunzlauer GmbH) ayant une concentration en matière sèche de 67,4 % et une teneur en copolymère à tester égale à 0,6 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 1152 grammes de l'une et 371 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 75 % en poids sec de kaolin et 25 % en poids sec de mica.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 1380 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (75 % / 25 % en poids sec) de kaolin et de mica facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,6 %).

<u>Essai n° 88</u> :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de kaolin, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 75 % en poids sec de talc et 25 % en poids sec de kaolin.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bécher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère qui, après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
5 % d'acrylamide
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de kaolin (commercialisé sous le nom SPESWHITE par la société FCC) ayant une concentration en matière sèche de 65,1 % et une teneur en copolymère à tester égale à 1,0 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 1155,6 grammes de l'une et 384 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 75 % en poids sec de talc et 25 % en poids sec de kaolin.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 1230 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (75 % / 25 % en poids sec) de talc et de kaolin facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %).

Essai n° 89 :
Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de kaolin, puis à procéder au mélange

pour obtenir une suspension à 50 % en poids sec de talc et 50 % en poids sec de kaolin.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bécher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère qui, après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique
5 % d'acrylamide
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de kaolin (commercialisé sous le nom SPESWHITE par la société ECC) ayant une concentration en matière sèche de 65,1 % et une teneur en copolymère à tester égale à 1,0 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 770,5 grammes de l'une et 768 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 50 % en poids sec de talc et 50 % en poids sec de kaolin.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 2380 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (50 % / 50 % en poids sec) de talc et de kaolin facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %).

Essai n° 90 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de kaolin, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 25 % en poids sec de talc et 75 % en poids sec de kaolin.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bécher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère, qui après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
5 % d'acrylamide
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, une suspension aqueuse de kaolin (commercialisé sous le nom SPESWHITE par la société ECC) ayant une concentration en matière sèche de 65,1 % et une teneur en copolymère à tester égale à 1,0 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 385,2 grammes de l'une et 1152 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 25 % en poids sec de talc et 75 % en poids sec de kaolin.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (T0) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 1860 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (25 % / 75 % en poids sec) de talc et de kaolin facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %).

Essai n° 91 :

Cet essai illustre l'art antérieur et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de carbonate de calcium, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 75 % en poids sec de talc et 25 % en poids sec de carbonate de calcium.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bécher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,48 à tester, correspondant à 0,15 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension et une quantité d'un polyoxyde d'alkylène (commercialisé sous le nom de Pluronic PE 4300 par la société BASF) correspondant à 1,4 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension ainsi qu'une quantité de soude correspondant à 0,08% en poids par rapport au poids sec de matière sèche présente dans la suspension.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre, une suspension aqueuse de carbonate de calcium ayant une concentration en matière sèche de 65% et une teneur en polyacrylate de sodium égale à 0,5 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 1155,5 grammes de l'une et 384,6 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 75 % en poids sec de talc et 25 % en poids sec de carbonate de calcium.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 150 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue est une suspension mixte (75 % / 25 % en poids sec) de talc et de carbonate de calcium facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %) mais nécessitant l'utilisation de deux formules dispersantes différentes, l'une pour la charge minérale hydrophile, l'autre pour la charge minérale hydrophobe.

Essai n° 92 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de carbonate de calcium, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 75 % en poids sec de talc et 25 % en poids sec de carbonate de calcium.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bécher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère qui, après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :

85 % d'acide acrylique

5 % d'acrylamide

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre, une suspension aqueuse de carbonate de calcium ayant une concentration en matière sèche de 65% et une teneur en copolymère à tester égale à 1.0 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 1155,5 grammes de l'une et 384,6 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 75 % en poids sec de talc et 25 % en poids sec de carbonate de calcium.

39

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (T'ó) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 150 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (75 % / 25 % en poids sec) de talc et de carbonate de calcium facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %), ceci à l'aide de l'utilisation d'un seul dispersant.

Essai n° 93 :

Cet essai illustre l'art antérieur et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de carbonate de calcium, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 50 % en poids sec de talc et 50 % en poids sec de carbonate de calcium.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bécher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,48 à tester, correspondant à 0,15 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension et une quantité d'un polyoxyde d'alkylène (commercialisé sous le nom de Pluronic PF. 4300 par la société BASF) correspondant à 1,4 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension ainsi qu'une quantité de soude correspondant à 0,08% en poids par rapport au poids sec de matière sèche présente dans la suspension.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre, une suspension aqueuse de carbonate de calcium ayant une concentration en matière sèche de 65% et une teneur en polyacrylate de sodium égale à 0,5 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 770,4 grammes de l'une et 769,2 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 50 % en poids sec de talc et 50 % en poids sec de carbonate de calcium.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 350 mPa.s pour une concentration en matière sèche de 65,0%.

Il est à noter que l'essai a nécessité l'utilisation de deux formules dispersantes différentes, l'une pour la charge minérale hydrophile, l'autre pour la charge minérale hydrophobe.

Essai n° 94 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de carbonate de calcium, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 50 % en poids sec de talc et 50 % en poids sec de carbonate de calcium.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bécher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche et une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère qui, après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
5 % d'acrylamide
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre, une suspension aqueuse de carbonate de calcium ayant une concentration en matière sèche de 65% et une teneur en copolymère à tester égale à 1 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 770,4 grammes de l'une et 769,2 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 50 % en poids sec de talc et 50 % en poids sec de carbonate de calcium.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 350 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (50 % / 50 % en poids sec) de talc et de carbonate de calcium facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %), ceci à l'aide de l'utilisation d'un seul dispersant.

Essai n° 95 :

Cet essai illustre l'art antérieur et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de carbonate de calcium, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 25 % en poids sec de talc et 75 % en poids sec de carbonate de calcium.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bécher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,48 à tester, correspondant à 0,15 % en poids de copolymère sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension et une quantité d'un polyoxyde d'alkylène (commercialisé sous le nom de Pluronic PF 4300 par la société BASF) correspondant à 1,4 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension ainsi qu'une quantité de soude correspondant à 0,08% en poids par rapport au poids sec de matière sèche présente dans la suspension.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre, une suspension aqueuse de carbonate de calcium ayant une concentration en matière sèche de 65% et une teneur en polyacrylate de sodium égale à 0,5 % en poids sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 385,2 grammes de l'une et 1153,8 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 25 % en poids sec de talc et 75 % *en poids* sec de carbonate de calcium.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 465 mPa.s, pour une concentration en matière sèche de 65%.

Il est à noter que l'essai a nécessité l'utilisation de deux formules dispersantes différentes, l'une pour la charge minérale hydrophile, l'autre pour la charge minérale hydrophobe.

Essai n° 96 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer en parallèle une suspension aqueuse de talc et une suspension aqueuse de carbonate de calcium, puis à procéder au mélange pour obtenir une suspension à 25 % en poids sec de talc et 75 % en poids sec de carbonate de calcium.

A cet effet, on prépare la suspension aqueuse de talc en introduisant, en pluie et sous agitation, dans un bécher de deux litres équipé d'un agitateur Pendraulik et contenant de l'eau, une quantité de talc (commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals) nécessaire pour obtenir une suspension à 64,9 % de concentration en matière sèche et une quantité de copolymère à tester correspondant à 1,0 % *en poids* de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère qui, après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,38 et composé, en pourcentage massique, de :
85 % d'acide acrylique
5 % d'acrylamide
10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

De la même manière et avec le même matériel on prépare, en même temps, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre, une suspension aqueuse de

carbonate de calcium ayant une concentration en matière sèche de 65 % et une teneur en copolymère à tester égale à 1 % en poids sec acide par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Après 20 minutes d'agitation de ces deux suspensions, on les mélange en versant, dans un bécher, 385,2 grammes de l'une et 1153,8 grammes de l'autre de manière à obtenir une suspension aqueuse à 25 % en poids sec de talc et 75 % en poids sec de carbonate de calcium.

Après 10 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 220 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (25 % / 75 % en poids sec) de talc et de carbonate de calcium facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65,0 %), ceci à l'aide de l'utilisation d'un seul dispersant.

Essai n° 97 :

Cet essai illustre l'invention et consiste à préparer directement une suspension aqueuse mixte 50 % en poids sec de carbonate de calcium et 50 % en poids sec de talc.

A cet effet, on prépare, à partir d'un marbre provenant d'un gisement norvégien de granulométrie dont 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 micromètres et à partir du talc commercialisé sous le nom de Finntalc C10 par la société Finnminerals, une suspension aqueuse mixte de carbonate de calcium et de talc en introduisant, en pluie et sous agitation dans un bécher de deux litres contenant de l'eau, une même quantité dudit marbre et dudit talc nécessaire pour obtenir une suspension à 65 % de concentration en matière sèche. Ce bécher contient en outre une quantité de copolymère à tester correspondant à 2,0 % en poids de copolymère acide sec par rapport au poids total de matière sèche présente dans la suspension.

Le copolymère mis en oeuvre dans cet essai est un polymère qui, après neutralisation à 100 % par la soude, est un polymère de viscosité spécifique égale à 4,35 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyryl phénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Après 20 minutes d'agitation du mélange, on mesure, à température ambiante, la viscosité Brookfield (To) à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type DVII à 100 t/min à l'aide du mobile adéquat. La viscosité Brookfield mesurée est 350 mPa.s.

Ainsi, la suspension aqueuse obtenue, selon l'invention, est une suspension mixte (50% / 50% en poids sec) de carbonate de calcium et de talc facilement manipulable à forte concentration en matière sèche (65 %).

EXEMPLE 8 :

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 commercialisé sous le nom BL 200 par la société OMYA S.A., en mettant en oeuvre les divers agents d'aide au broyage à tester :

Essai n° 98 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,67 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 25.

Essai n° 99 :

Cet essai, *illustrant l'invention*, met en oeuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 4,6 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate de tristyrylphénol éthoxylé avec 25 moles d'oxyde d'éthylène.

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

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

L'agent d'aide au 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.

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.

Le volume total occupé par le corps broyant est de 1 150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2 900 g.
La chambre de broyage a un volume de 1 400 centimètres cubes.

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 micromètres permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

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

A la fin du broyage (T0), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire affinée et on 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 et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

La granulométrie est déterminée par la mesure à l'aide d'un Sédigraph 5100 de la société Micromeritics.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 6 suivant.

TABLEAU 6

	Essai n°	Agent d'aide au broyage utilisé		Granulométrie % < 1 µm	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		Viscosité spécifique	Consommation % sec/sec		10 t/mn	100 t/mn
Invention	98	0,67	1,27	31	8100	1250
Invention	99	4,6	1 1	45	8500	2040

La lecture du tableau 6 permet de constater l'obtention de suspensions aqueuses de carbonate de calcium affinées à haute concentration en matière sèche.

EXEMPLE 9 :

Cet exemple concerne la préparation d'une suspension aqueuse de mica grossier (commercialisé par la société Junghunzlauer GmbH sous le nom ASCOAT 30, de granulométrie dont 18 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 micromètre) soumise à un broyage pour l'affiner en une suspension microparticulaire.

Essai n° 100 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre, avec le même matériel et le même mode opératoire que ceux de l'exemple 8 à l'exception de la matière sèche de la suspension qui est égale à 65 %, un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,85 et composé, en pourcentage massique, de :

95 % d'acide acrylique

5 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 25.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 7 suivant :

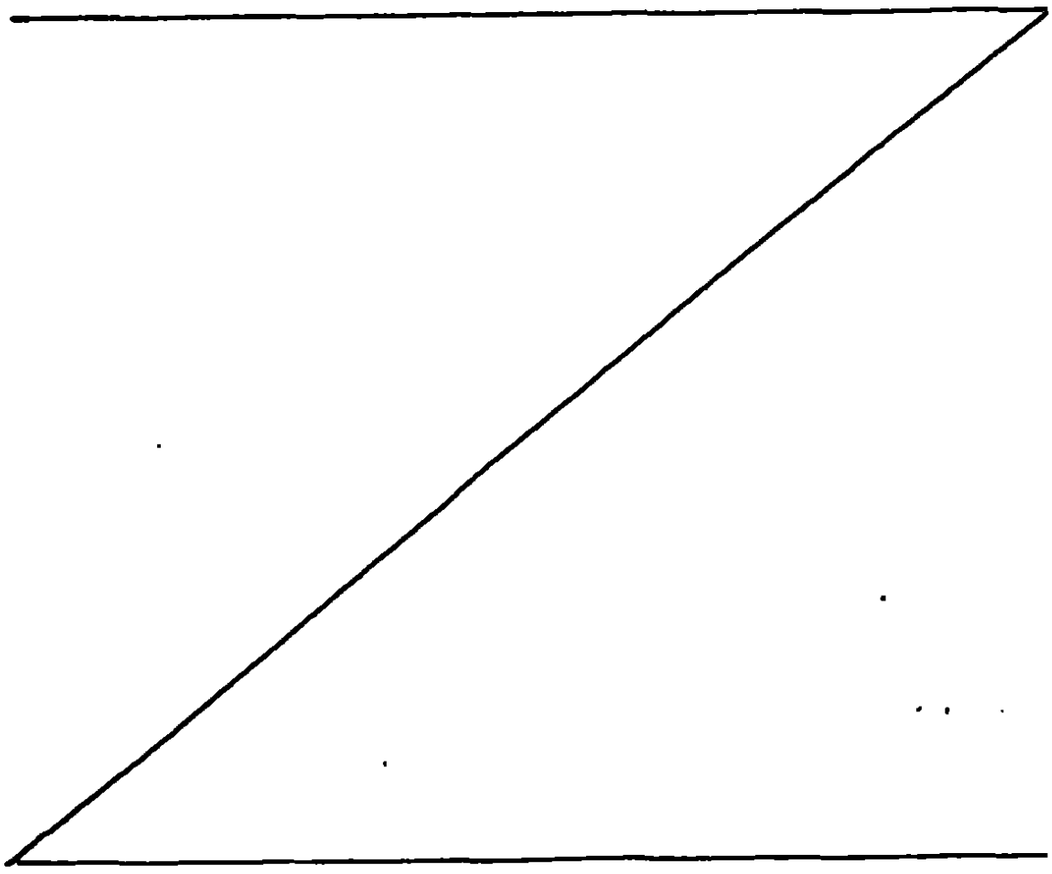


TABLEAU 7

	Essai n°	Agent d'aide au broyage utilisé		Granulométrie % < 1 µm	Viscosité Brookfield en mPa.s	
		Viscosité spécifique	Consommation % sec/sec		10 t/mn	100 t/mn
Invention	100	1,85	0,70	36,1	25000	4100

La lecture du tableau 7 permet de constater l'obtention de suspensions aqueuses de mica affinées à haute concentration en matière sèche, ce qui est impossible par la mise en oeuvre d'un agent de l'art antérieur.

EXEMPLE 10 :

Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique de suspensions aqueuses de carbonate de calcium préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1.

Après les 20 minutes d'agitation, on mesure, à température ambiante, le comportement rhéologique de la suspension ainsi préparée au moyen d'un viscoélasticimètre StressTech® de la Société Reologica Instruments AB (Suède) équipé de cylindres coaxiaux CC25.

Le mode opératoire pour la mesure du comportement rhéologique de la suspension est identique pour chacun des essais, à savoir pour chaque essai, on injecte dans le cylindre du viscoélasticimètre un échantillon de la suspension préparée par la mise en oeuvre du polymère à tester et on lui applique un précisaillement de 10 Pa pendant 12 secondes puis après 180 secondes d'attente correspondant au temps d'équilibre, on lui applique un cisaillement progressant linéairement de 0,025 Pa à 2,5 Pa en 100 secondes et 40 intervalles.

La limite d'écoulement, correspondant au cisaillement à appliquer à la suspension pour rompre les liaisons internes et obtenir une suspension dont la viscosité diminue, est déterminée par la valeur maximale de la courbe viscosité en Pa.s en fonction du cisaillement en Pa.

Essai n° 101 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 1.

Essai n° 102 :

Cet essai, illustrant l'invention met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 8.

Essai n° 103 :

Cet essai, illustrant l'invention met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 9.

Essai n° 104 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse contenant un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,83 et composé, en pourcentage massique, de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 35.

Essai n° 105 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse contenant un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,80 et composé de :

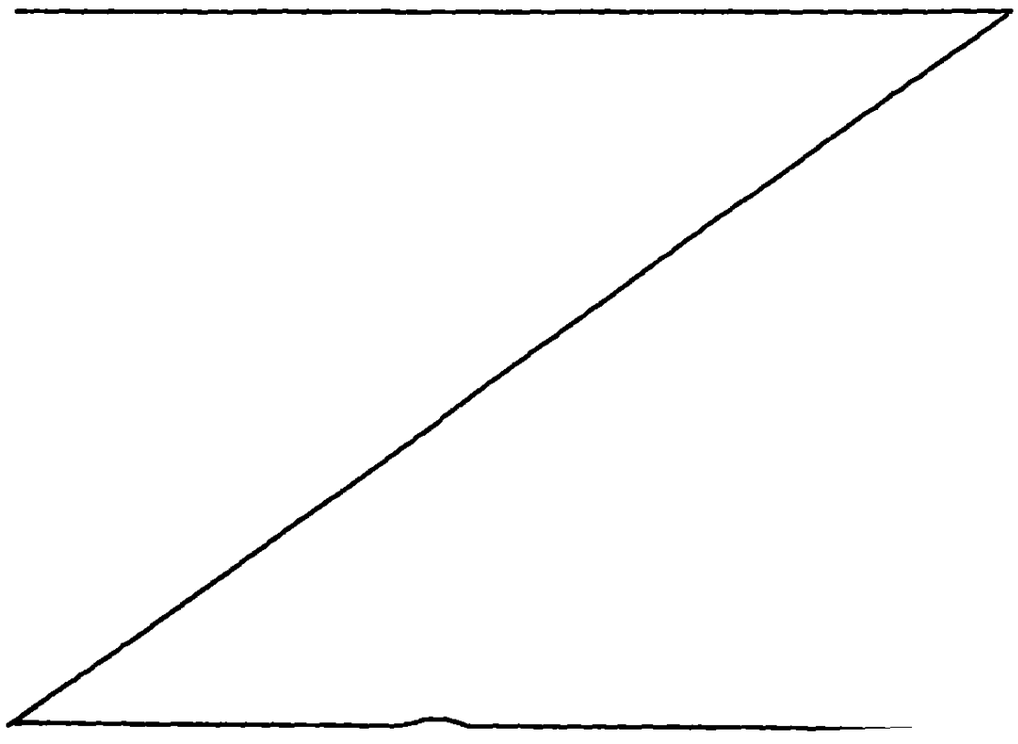
90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 2 et n = 25.

Essai n° 106 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 6.

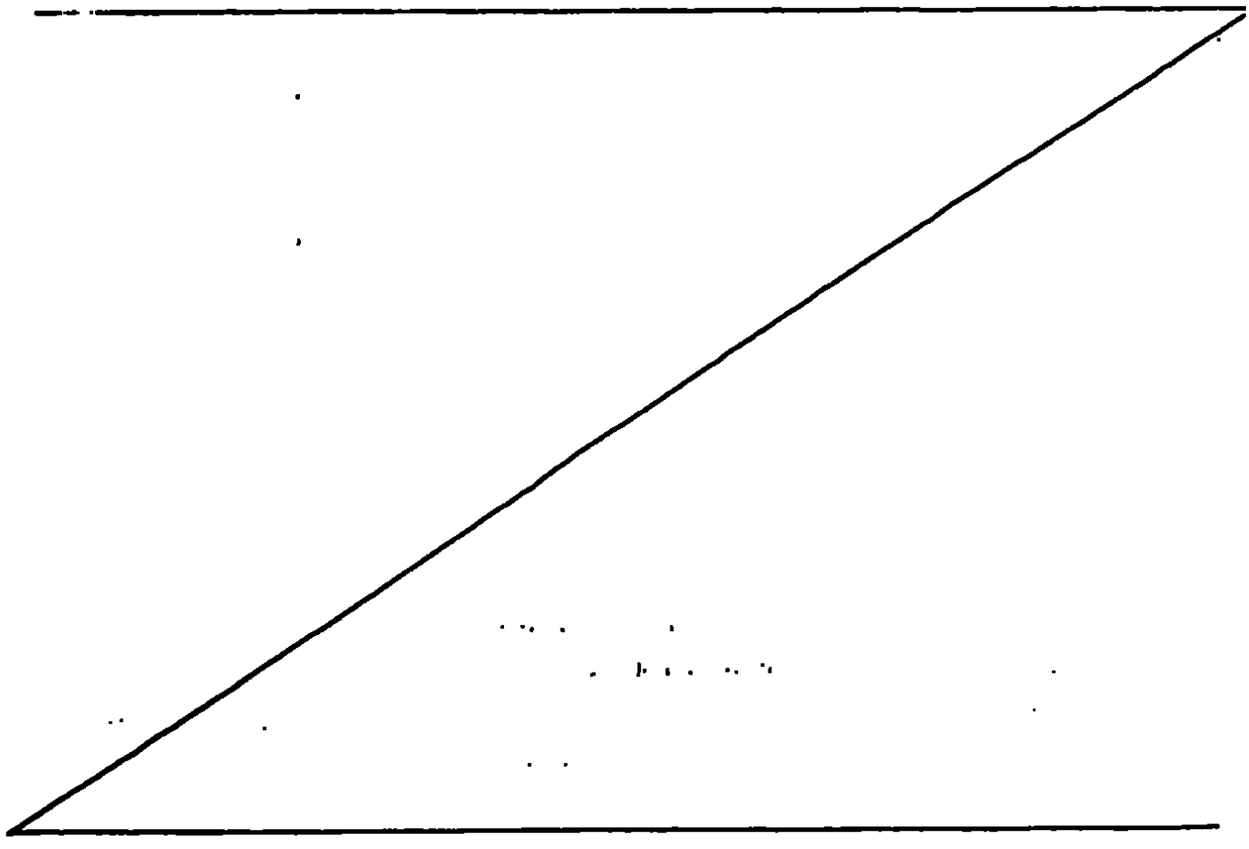
Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 8 suivant.



60

- TABLEAU 8 -

	Essai n°	Viscosité en Pa.s	Limite d'écoulement Pa
Art antérieur	101	362,8	0,4603
Invention	102	40,9	0,8459
Invention	103	94,6	1,1450
Invention	104	118,5	0,7363
Invention	105	124,8	0,6744
Invention	106	129	0,8600



La lecture du tableau 8 permet de constater que les suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention possèdent une limite d'écoulement supérieure à celles de l'art antérieur, caractéristique de suspensions présentant une bonne stabilité.

EXEMPLE 11 :

Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique de suspensions aqueuses de talc préparées selon le mode opératoire de l'exemple 4.

Pour tous les essais suivants, le mode opératoire et le matériel utilisés pour cette mesure sont identiques à ceux mis en oeuvre dans l'exemple 10.

Essai n° 107 :

Cet essai illustrant l'art antérieur met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 34.

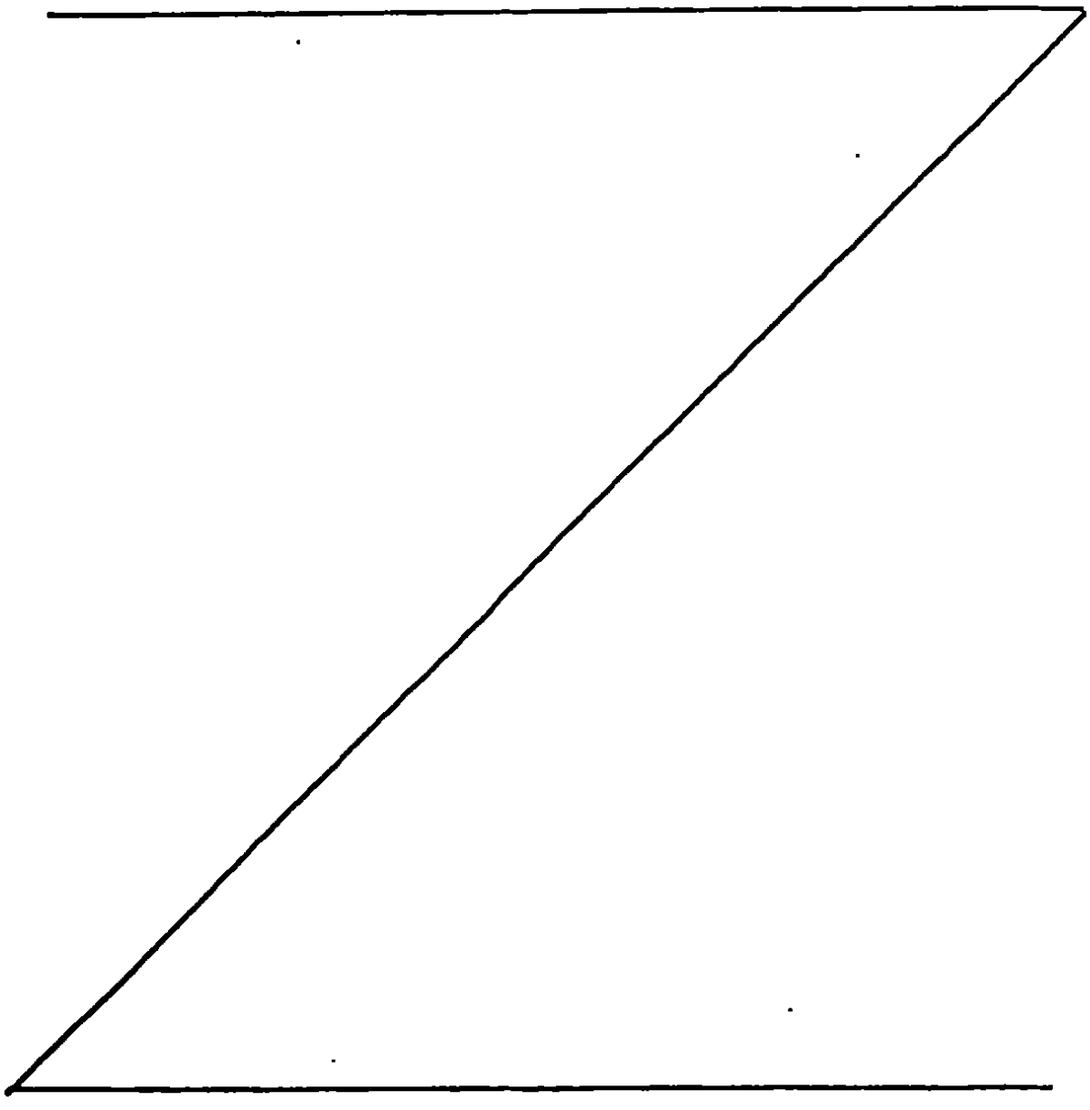
Essai n° 108 :

Cet essai illustrant l'invention met en oeuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 37.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 9 suivant.

- TABLEAU 9 -

	Essai n°	Viscosité en Pa.s	Limite d'écoulement Pa
Art antérieur	107	22,9	0,1180
Invention	108	14,7	0,3035



La lecture du tableau 9 permet de constater que les suspensions aqueuses de talc selon l'invention possèdent une limite d'écoulement plus élevée que celle de l'artantérieur, caractéristique de suspensions présentant une bonne stabilité.

EXEMPLE 12 :

Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique de suspensions aqueuses de mica préparées selon le mode opératoire de l'exemple 5.

Pour tous les essais suivants, le mode opératoire et le matériel utilisés pour cette mesure sont identiques à ceux mis en oeuvre dans l'exemple 10.

Essai n° 109 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre une suspension aqueuse contenant un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,45.

Essai n° 110 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse contenant un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,83 et composé de :

90 % d'acide acrylique

10 % de méthacrylate, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un groupe alkyle ramifié à 32 atomes de carbone, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 50.

Essai n° 111 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 74.

Essai n° 112 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse contenant un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 5,49 et composé, en pourcentage massique de :

80 % d'acide acrylique

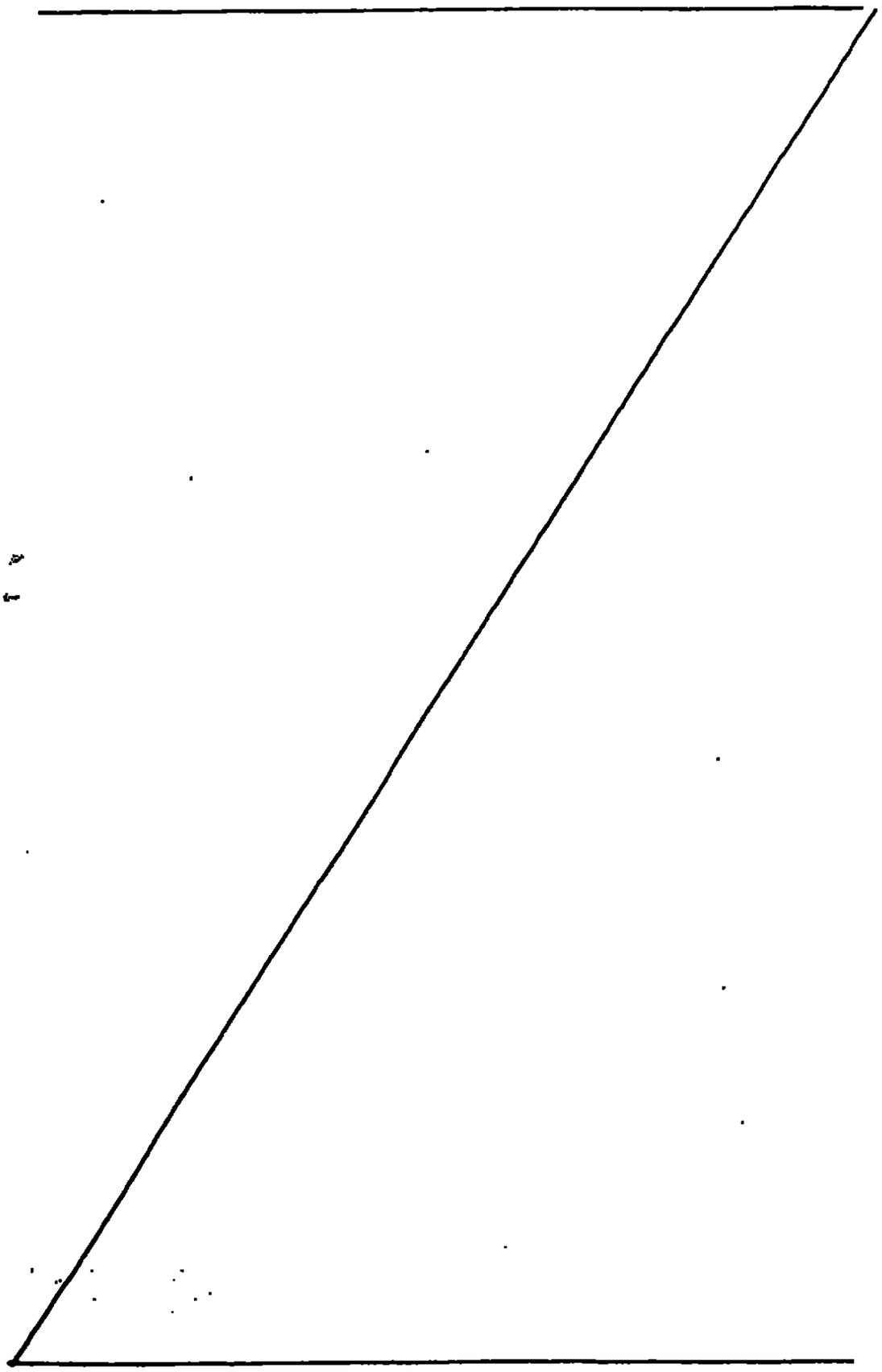
2 % d'acrylate d'éthyle

8 % d'acide méthacrylique

10 % de méthacryluréthanne, de formule générale (I) dans laquelle le radical hydrophobe R' est un radical tristyrylphényl, m et p sont égaux à zéro, q = 1 et n = 25.

47

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 10 suivant.



- TABLEAU 10-

	Essai n°	Viscosité en Pa.s	Limite d'écoulement Pa
Art antérieur	109	15,5	0,1368
Invention	110	50,5	0,4758
Invention	111	28,4	0,6913
Invention	112	43,6	1,046

La lecture du tableau 10 permet de constater que les suspensions aqueuses de mica selon l'invention possèdent une limite d'écoulement plus élevée que celle de l'art antérieur, caractéristique de suspensions présentant une bonne stabilité.

EXEMPLE 13 :

Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique de suspensions aqueuses de talc et de carbonate de calcium préparées selon le mode opératoire de l'exemple 7.

Pour tous les essais suivants, le mode opératoire et le matériel utilisés pour cette mesure sont identiques à ceux mis en oeuvre dans l'exemple 10.

Essai n° 113 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 91.

Essai n° 114 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 92.

Essai n° 115 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 93.

Essai n° 116 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 94.

Essai n° 117 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 95.

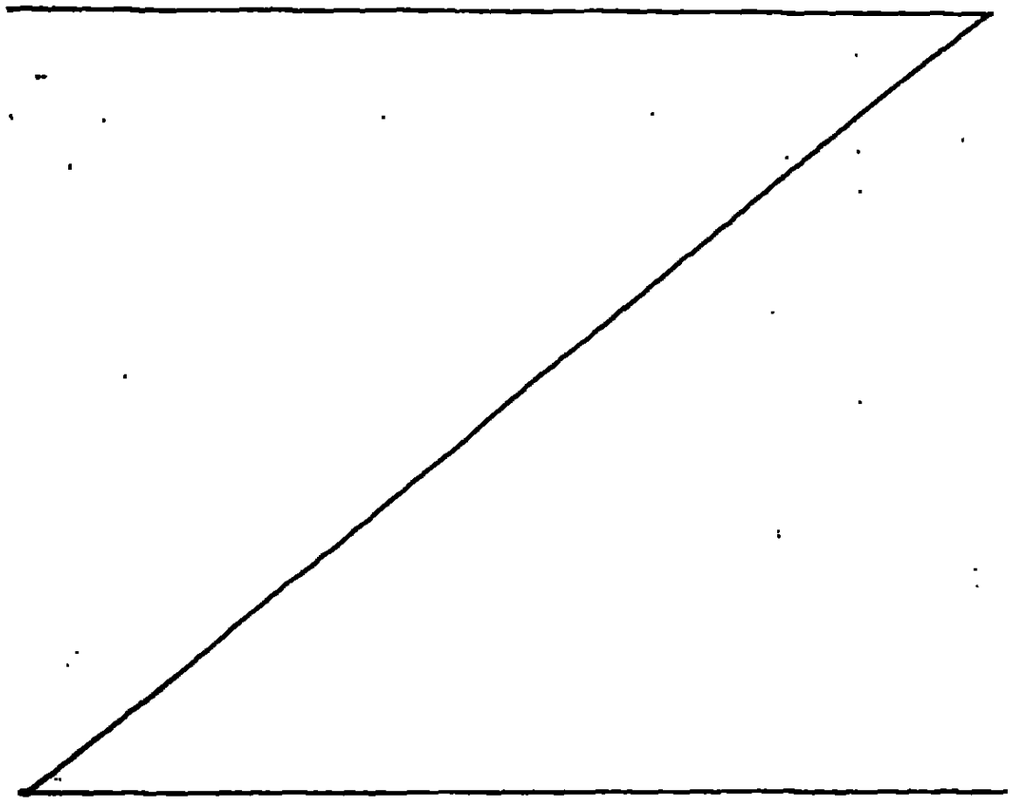
Essai n° 118 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse de l'essai n° 96.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 11 suivant.

- TABLEAU 11 -

	Essai n°	Viscosité en Pa.s	Limite d'écoulement Pa
Art antérieur	113	68,7	0,304
Invention	114	139	1,083
Art antérieur	115	736	0,958
Invention	116	14200	3,994
Art antérieur	117	5790	1,912
Invention	118	5190	2,9480



La lecture du tableau I I permet de constater que les suspensions aqueuses de talc et de carbonate de calcium selon l'invention possèdent une limite d'écoulement plus élevée que celle de l'art antérieur, caractéristique de suspensions présentant une bonne stabilité.

EXEMPLE 14 :

Cet exemple concerne l'utilisation des suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention dans la fabrication de sauce de couchage du papier.

Dans ce but, on prépare les sauces de couchage en mélangeant dans l'eau, les suspensions aqueuses de charges minérales à tester avec les autres constituants de la sauce de couchage dont la composition en poids est

- 100 parts de suspension aqueuse à tester à 65 % en matière sèche
- 12 parts d'un latex styrène-butadiène carboxylé commercialisé sous le nom DL905 par la société Dow Chemical
- 0,5 parts de carboxyméthylcellulose commercialisé sous le nom de Finnfix 5 par la société Metsa Serla

la teneur en matière sèche est de l'ordre de 64,5 % et le pH égal à 8,4.

Les sauces de couchage ainsi préparées sont alors soumises aux mesures de viscosité Brookfield à température ambiante et à 20 tours/minute, 50 tours par minute et 100 tours par minute au moyen d'un viscosimètre Brookfield type DVII équipé du mobile adéquat.

Essai n° 119 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en oeuvre une suspension aqueuse de talc selon l'essai n° 34.

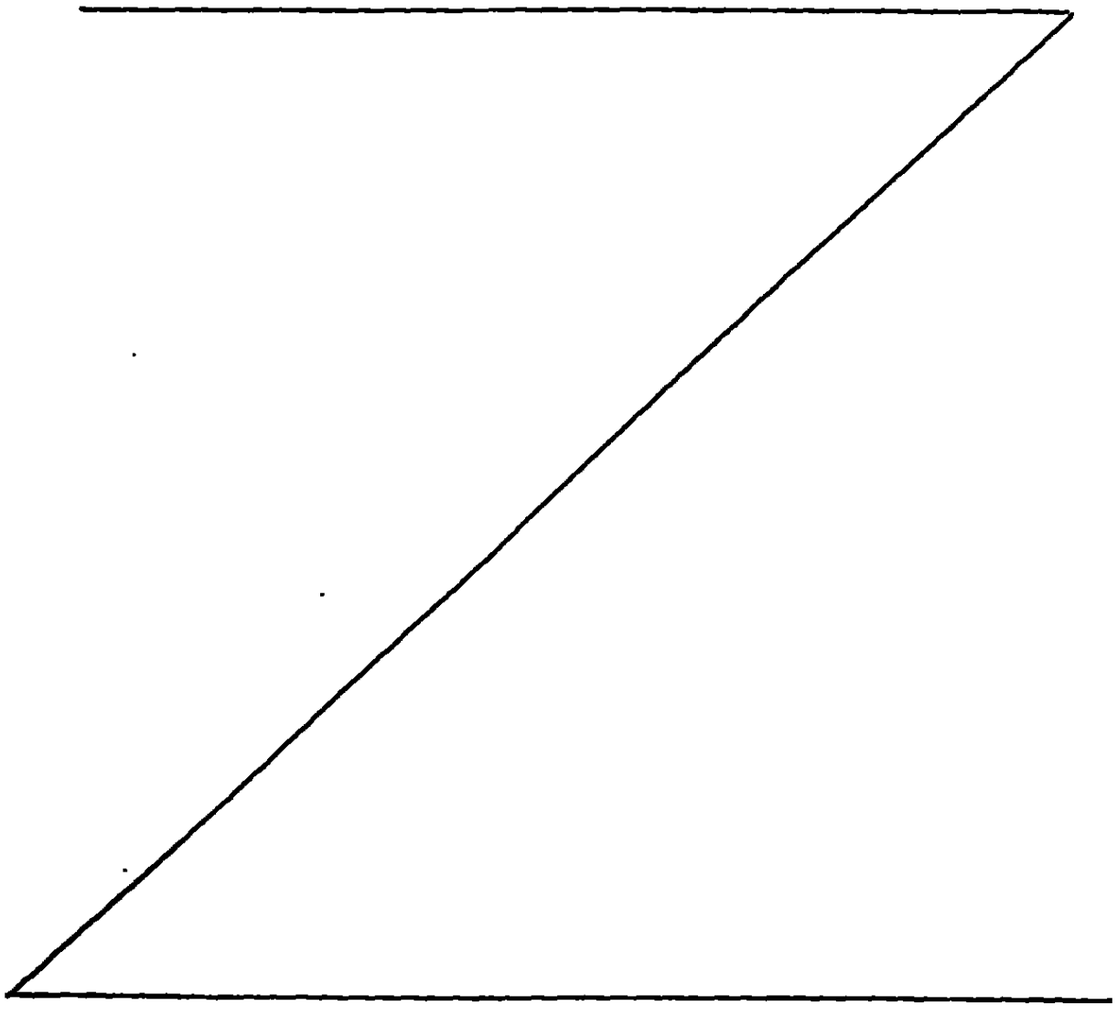
Essai n° 120 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre une suspension aqueuse de talc selon l'essai n° 37.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 12 suivant.

- TABLEAU 12 -

	Essai n°	Viscosité Brookfield en mPa.s		
		20 t/min	50 t/min	100 t/min
Art antérieur	119	4860	2892	2160
Invention	120	1420	920	877



La lecture du tableau 12 permet de voir que la sauce de couchage selon l'invention est plus fluide que celle selon l'art antérieur.

- REVENDICATIONS -

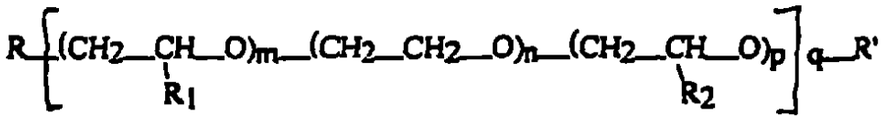
1/ Suspension aqueuse de matières minérales contenant un copolymère comme agent dispersant ou d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse caractérisée en ce que le dit copolymère est constitué :

a) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique et les hémiesters de diacides, tels que les monoesters en C_1 à C_4, des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique choisi parmi l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, les acides vinyl sulfonique et les acides styrène sulfonique ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'ethylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges,

c) éventuellement d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique, choisi dans le groupe constitué par les esters des acides acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou par l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame ou encore les amides insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide ou leurs dérivés substitués comme le diméthylaminopropyle acrylamide ou méthacrylamide, les esters acryliques ou méthacryliques de glycol, le méthacrylamido-propyl -triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés et/ou le diméthyldiallylammonium chlorure,

d) d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- q un nombre au moins égal à 1 et tels que :

$0 \leq q(n+m+p) \leq 100$,

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenyl-benzyluréthanne, allyluréthanne,

R' représente le radical hydrophobe tels que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 22 atomes de carbone ou les dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone

le total des constituants (a), (b),(c) et (d) étant égal à 100

et en ce qu'il a une viscosité spécifique au plus égale à 25.

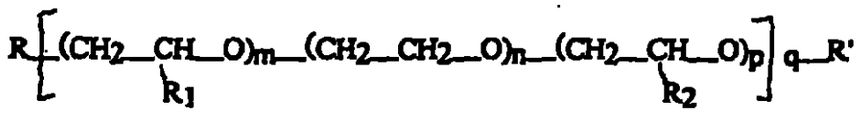
2/ Suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 1 caractérisée en ce que le copolymère est constitué :

a) de 99 % à 10 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique et les hémiesters de diacides, tels que les monoesters en C_1 à C_4, des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) de 0 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique choisi parmi l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, les acides vinyl sulfonique et les acides styrène sulfonique ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'ethylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges.

c) de 0 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique, choisi dans le groupe constitué par les esters des acides acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou par l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame ou encore les amides insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide ou leurs dérivés substitués comme le diméthylaminopropyle acrylamide ou méthacrylamide, les esters acryliques ou méthacryliques de glycol, le méthacrylamido-propyl -triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés et/ou le diméthyldiallylammonium chlorure,

d) de 1 % à 90 % en poids d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaine hydrophobe, de formule générale (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- q un nombre au moins égal à 1 et tels que :

$$0 \leq q(n+m+p) \leq 100,$$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,

vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenyl-benzyluréthanne, allyluréthanne.

R' représente le radical hydrophobe tels que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 22 atomes de carbone ou les dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone

le total des constituants (a), (b), (c) et (d) étant égal à 100

et en ce qu'il a une viscosité spécifique au plus égale à 25.

3/ Suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 2 caractérisée en ce que le copolymère est constitué :

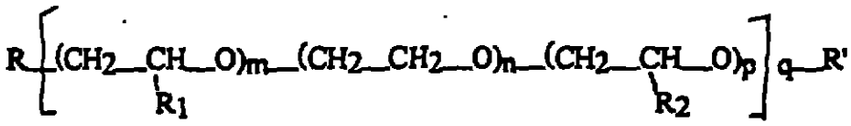
a) de 97 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction carboxylique choisi parmi les monoacides, tels que l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, isocrotonique, cinnamique, les diacides, tels que l'acide itaconique, fumarique, maléique, citraconique, les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique et les hémiesters de diacides, tels que les monoesters en C_1 à C_4, des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) de 0 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique choisi parmi l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, les acides vinyl sulfonique et les acides styrène sulfonique ou à fonction phosphorique choisi parmi le phosphate de méthacrylate d'ethylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges,

c) de 0 % à 50 % en poids d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et sans fonction carboxylique, choisi dans le groupe constitué par les esters des acides acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou par l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame ou encore les amides insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide ou leurs dérivés substitués comme le diméthylaminopropyle acrylamide ou méthacrylamide, les esters acryliques ou méthacryliques de glycol, le méthacrylamido-propyl -triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le

méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés et/ou le diméthyldiallylammonium chlorure,

d) de 3 % à 50 % en poids d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (*I*) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- q un nombre au moins égal à 1 et tels que :

$$0 \leq q(n+m+p) \leq 100,$$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-m-isopropenyl-benzyluréthanne, allyluréthanne.

R' représente le radical hydrophobe tels que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant au moins 22 atomes de carbone ou les dialkylamines ayant au moins 22 atomes de carbone

le total des constituants (a), (b), (c) et (d) étant égal à 100

et en ce qu'il a une viscosité spécifique au plus égale à 25.

4/ Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le copolymère est sous forme acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente choisis dans le groupe constitué par les

cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium ou l'ammonium ou encore les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, .triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine et/ou par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore, par certains cations de valence plus élevée.

5/ Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle contient 0,05 % à 5 % en poids de la fraction séchée du copolymère par rapport à la masse sèche de la ou des substances minérales.

6/ Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que la ou les matières minérales sont choisies parmi les substances minérales à surface hydrophile chargée et préférentiellement choisies parmi les carbonates de calcium naturels ou synthétiques ou la dolomie ou les kaolins ou leurs mélanges et très préférentiellement parmi la craie, la calcite, ou le marbre.

7/ Suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 6 caractérisée en ce que la matière minérale est un carbonate de calcium et en ce qu'elle possède simultanément une limite d'écoulement élevée et une viscosité Brookfield faible pour une concentration en matière sèche d'au moins 45 % et préférentiellement d'au moins 60 %.

8/ Suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que la ou les matières minérales sont choisies parmi les substances minérales à surface hydrophobe et préférentiellement choisie parmi le talc ou le mica ou leurs mélanges.

9/ Suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 8 caractérisée en ce que la matière minérale est un talc ou un mica et en ce qu'elle possède simultanément une limite d'écoulement élevée et une viscosité Brookfield faible pour une concentration en matière sèche d'au moins 45 % et préférentiellement d'au moins 60 %.

10/ Suspension aqueuse de matières minérales selon les revendications 1 à 5 caractérisée en ce que les matières minérales sont un mélange de matières minérales à surface hydrophile et/ou un mélange de matières minérales à surface hydrophobe et préférentiellement un mélange de talc et de carbonate de calcium ou de talc et de kaolin.

11/ Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans le domaine papetier.

12/ Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 11 pour la fabrication du papier.

13/ Utilisation de la suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 11 pour la préparation de sauces de couchage.

14/ Sauce de couchage, contenant outre les additifs usuels, une ou plusieurs suspensions aqueuses de matières minérales selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

54

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2766107

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 547195
FR 9709388

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée de la demande examinée
D,X	EP 0 215 565 A (ALLIED COLLOIDS) * revendications 1-10 * ---	1-3,8,9
X	US 3 567 503 A (WILLIAM FRANKLIN FALLWELL) * revendications 1-5 * -----	1-3,6, 11-14

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)

D21H

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
1 avril 1998	Fouquier, J-P

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 (P04C01)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 810 261**
(a n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **00 07639**

(51) Int Cl[7] : B 01 F 17/52, B 01 F 17/42, C 08 F 218/12, C 09 C 3/10, D 21 H 19/48, C 09 K 7/02 // (C 08 F 216/12, 220:16, 220:56)

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 15.06.00.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.12.01 Bulletin 01/51.

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

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

(71) Demandeur(s) : *COATEX SA Société anonyme* — FR.

(72) Inventeur(s) : SUAU JEAN MARC, JACQUEMET CHRISTIAN, MONGOIN JACQUES et GANE PATRICK A C.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) UTILISATION DE COPOLYMERES FAIBLEMENT ANIONIQUES COMME AGENT DISPERSANT ET/OU D'AIDE AU BROYAGE DE SUSPENSION AQUEUSE DE MATIERES MINERALES, SUSPENSIONS AQUEUSES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS.

(57) L'invention concerne l'utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble, comme agent dispersant et/ ou d'aide au broyage de pigments et/ ou charges minérales en suspension aqueuse donnant d'une part un faible potentiel Zéta aux suspensions aqueuses desdites charges et/ ou pigments et d'autre part apportant une stabilisation électro-stérique desdites suspensions.

L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ ou charges minérales et leurs utilisations dans les domaines du papier, comme la fabrication ou le couchage du papier, et des boues de forage mises en oeuvre pour la prospection ou l'extraction pétrolière.

FR 2 810 261 - A1

UTILISATION DE COPOLYMERES FAIBLEMENT ANIONIQUES COMME AGENT DISPERSANT ET/OU D'AIDE AU BROYAGE DE SUSPENSION AQUEUSE DE MATIERES MINERALES, SUSPENSIONS AQUEUSES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS

La présente invention concerne le secteur technique des charges minérales, notamment pour les applications papetières, et leurs traitements appropriés afin d'améliorer soit le procédé de fabrication de la feuille de papier, soit ses propriétés.

L'invention concerne en premier lieu l'utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse donnant d'une part un faible potentiel Zéta aux suspensions aqueuses desdites charges et/ou pigments et d'autre part apportant une stabilisation électro-stérique desdites suspensions.

L'invention concerne également ledit agent faiblement anionique, hydrosoluble, dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse donnant d'une part un faible potentiel Zéta aux suspensions aqueuses desdites charges et/ou pigments et d'autre part apportant une stabilisation électro-stérique desdites suspensions.

L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales et leurs utilisations notamment dans les domaines du papier, comme entre autre la fabrication ou le couchage du papier, avec obtention en particulier de propriétés égales ou meilleures de la feuille, et notamment d'opacité, de brillance ou encore d'imprimabilité, ou bien encore notamment dans le domaine des boues de forage mises en œuvre pour la prospection ou l'extraction pétrolière.

L'invention concerne enfin les papiers fabriqués et/ou couchés par la mise en œuvre desdites suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales ainsi que les boues de forage contenant lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 810 261**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **00 07639**

(51) Int Cl[7] : B 01 F 17/52, B 01 F 17/42, C 08 F 216/12, C 09 C 3/10, D 21 H 19/48, C 09 K 7/02 // (C 08 F 216/12, 220:16, 220:56)

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 15.06.00.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.12.01 Bulletin 01/51.

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

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

(71) Demandeur(s) : *COATEX SA Société anonyme* — FR.

(72) Inventeur(s) : SUAU JEAN MARC, JACQUEMET CHRISTIAN, MONGOIN JACQUES et GANE PATRICK A C.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) UTILISATION DE COPOLYMERES FAIBLEMENT ANIONIQUES COMME AGENT DISPERSANT ET/OU D'AIDE AU BROYAGE DE SUSPENSION AQUEUSE DE MATIERES MINERALES, SUSPENSIONS AQUEUSES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS.

(57) L'invention concerne l'utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble, comme agent dispersant et/ ou d'aide au broyage de pigments et/ ou charges minérales en suspension aqueuse donnant d'une part un faible potentiel Zêta aux suspensions aqueuses desdites charges et/ ou pigments et d'autre part apportant une stabilisation électro-stérique desdites suspensions.

L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ ou charges minérales et leurs utilisations dans les domaines du papier, comme la fabrication ou le couchage du papier, et des boues de forage mises en oeuvre pour la prospection ou l'extraction pétrolière.

FR 2 810 261 - A1

UTILISATION DE COPOLYMERES FAIBLEMENT ANIONIQUES COMME AGENT DISPERSANT ET/OU D'AIDE AU BROYAGE DE SUSPENSION AQUEUSE DE MATIERES MINERALES, SUSPENSIONS AQUEUSES OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS

La présente invention concerne le secteur technique des charges minérales, notamment pour les applications papetières, et leurs traitements appropriés afin d'améliorer soit le procédé de fabrication de la feuille de papier, soit ses propriétés.

L'invention concerne en premier lieu l'utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse donnant d'une part un faible potentiel Zéta aux suspensions aqueuses desdites charges et/ou pigments et d'autre part apportant une stabilisation électro-stérique desdites suspensions.

L'invention concerne également ledit agent faiblement anionique, hydrosoluble, dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse donnant d'une part un faible potentiel Zéta aux suspensions aqueuses desdites charges et/ou pigments et d'autre part apportant une stabilisation électro-stérique desdites suspensions.

L'invention concerne également lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales et leurs utilisations notamment dans les domaines du papier, comme entre autre la fabrication ou le couchage du papier, avec obtention en particulier de propriétés égales ou meilleures de la feuille, et notamment d'opacité, de brillance ou encore d'imprimabilité, ou bien encore notamment dans le domaine des boues de forage mises en œuvre pour la prospection ou l'extraction pétrolière.

L'invention concerne enfin les papiers fabriqués et/ou couchés par la mise en œuvre desdites suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales ainsi que les boues de forage contenant lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales.

En effet, 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 ou encore ses propriétés d'imprimabilité.

Les charges minérales et/ou pigments tels que par exemple, le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, ou encore 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 soit retenue 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 œuvre des agents de traitement de surface de ces matières minérales.

De même, lors du traitement de la feuille de papier par couchage, le papetier utilise dans sa formulation des matières minérales généralement mises en suspension, soit par le papetier lui-même, soit par le fabricant, à l'aide d'additifs anioniques tels que par exemple les polyacrylates ou les polyphosphates ou autres ou à l'aide d'additifs cationiques tels que par exemple les polyacrylates ou polyméthacrylates cationisés comme les méthacrylates de diméthyle-amino-éthyle quaternaires ou les résines mélamine-formol, les résines épichlorhydrine, les résines dicyandiamide ou autres.

Ainsi l'homme du métier connaît des agents d'aide au broyage ou des dispersants hydrosolubles (FR 2 488 814, FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 100 948, EP 0 129 329, EP 0 542 643, EP 0 542 644) de polymères et/ou copolymères de type anionique pour réaliser des suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales. Mais celles-ci ont l'inconvénient de nécessiter l'ajout de composés cationiques pendant le processus de fabrication de la feuille de papier lorsqu'elles sont mises en œuvre dans ces opérations de fabrication de la feuille, et d'aboutir à des papiers couchés d'opacité

ne répondant pas à l'opacité requise par l'utilisateur final lorsqu'elles sont mises en œuvre dans les opérations de couchage du papier.

D'autre part l'homme du métier connaît des agents d'aide au broyage ou des dispersants hydrosolubles (EP 0 281 134, EP 0 307 795) de polymères et/ou copolymères de type cationique pour réaliser des suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales qui présentent le risque majeure d'une incompatibilité avec tout milieu anionique présent dans les formulations papetières, pouvant aller jusqu'à la prise en masse du milieu, bloquant ainsi toute la production.

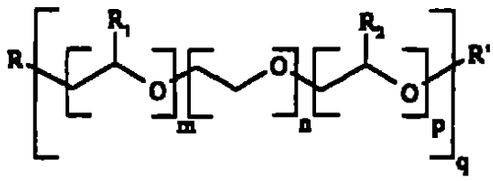
Une autre solution est connue de l'homme du métier pour aboutir à des suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales stables dans le temps et avec une concentration en matière sèche élevée en même temps qu'une fine granulométrie des particules.

Cette solution (WO 91/09067) consiste à utiliser des copolymères hydrosolubles amphotères comme agent, faiblement anionique, hydrosoluble, dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales. Cependant de tels copolymères présentent l'inconvénient d'être sensibles au pH et à la force ionique du milieu et d'être en outre facilement hydrolysables.

Ainsi, l'homme du métier se trouve confronté au problème d'obtenir des suspensions aqueuses de charges minérales et/ou pigments, affinées, stables dans le temps, moyennement à fortement concentrées en matière minérale, ne présentant aucun risque d'incompatibilité dans les formulations papetières, faiblement sensibles au pH et à la force ionique des milieux mis en œuvre dans les formulations papetières ainsi qu'au problème d'obtenir des suspensions permettant d'aboutir à des propriétés de la feuille répondant aux critères de l'utilisateur final, problème qu'aucune des solutions à sa disposition ne permet de résoudre totalement.

Forte des inconvénients précités concernant les suspensions aqueuses anioniques ou cationiques ou encore des suspensions aqueuses obtenues à l'aide d'agents amphotères,

la Demanderesse a trouvé de manière inattendue que la présence dans le copolymère d'au moins un monomère de formule (I)



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

a permis la mise au point de copolymères hydrosolubles faiblement anioniques permettant la stabilisation électro-stérique conduisant ainsi à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales résolvant les problèmes énoncés ci-dessus, c'est-à-dire conduisant, notamment à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps, sans sédimentation, faiblement sensibles au

pH et à la force ionique des milieux mis en œuvre dans les formulations papetières ou pétrolières, et ayant un potentiel Zéta faible.

Ainsi, l'art antérieur décrit pour l'essentiel des agents dispersants et/ou d'aide au broyage, anioniques, cationiques ou amphotères ou faiblement anioniques hydrosolubles.

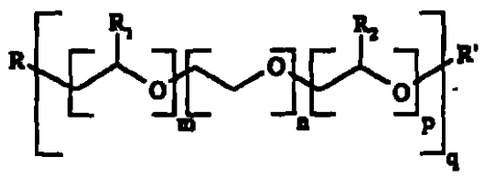
En effet la demande de brevet européen EP 0 870 784 décrit des agents faiblement anioniques, mais ces agents donnent des suspensions aqueuses à fort potentiel Zéta et ne permettent pas de résoudre le problème posé à l'utilisateur final.

Ainsi, selon l'invention, l'agent dispersant et/ou d'aide au broyage se distingue de l'art antérieur en ce qu'il se compose

a) d'au moins un monomère anionique et à fonction monocarboxylique

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à fonction dicarboxylique ou à fonction sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange

c) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, et

e) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé dans la suite de la demande monomère réticulant

donnant les propriétés de faible potentiel Zéta et de stabilité électro-stérique aux suspensions.

Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage d'un copolymère constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à

fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange

c) d' au moins un monomère non ionique de formule (I) et

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères à insaturation éthylénique non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant

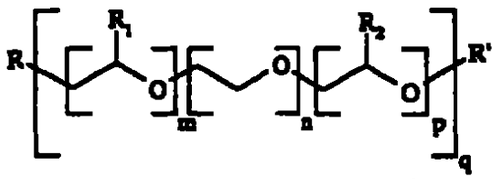
le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %, avec d'autre part la présence obligatoire de monomère de type a) pour pouvoir assurer la dispersion des matières minérales à haute et moyenne concentration en matière sèche et la présence obligatoire de monomère de type c) en combinaison avec le monomère de type a) pour assurer la stabilisation électro-stérique des suspensions aqueuses de matières minérales à haute et moyenne concentration en matière sèche.

L'utilisation, selon l'invention, d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse se caractérise en ce que ledit copolymère est constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C_1 à C_4 des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) d' au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters

acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

et

e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

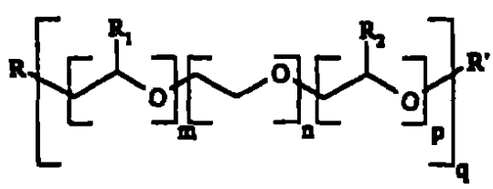
Plus particulièrement l'utilisation du copolymère précité est caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

a) de 2 % à 85 % et encore plus particulièrement de 2 % à 80 % d'au moins un

monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C_1 à C_4 des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) de 0 % à 80 % et encore plus particulièrement de 0 % à 50 % et très particulièrement de 0 % à 20 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) de 20 % à 95 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) de 0 % à 50 % d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

e) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

De manière encore plus préférentielle, l'utilisation du copolymère est caractérisée en ce que

a) le monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique est préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique.

b) le monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange est préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que les diacides parmi lesquels l'acide itaconique ou maléique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges

c) le monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) est tel que

R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) le monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés est choisi parmi l'acrylamide ou le méthacrylamide, et le monomère non hydrosoluble est choisi parmi l'acrylate d'éthyle ou le styrène

e) le réticulant est choisi parmi le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

Le copolymère utilisé selon l'invention est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert connus.

Ce copolymère obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, peut être également partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente tels que par exemple pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-,

triéthanolamine),. la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

Chaque agent de neutralisation intervient alors selon des taux de neutralisation propres à chaque fonction de valence.

Selon une autre variante, le copolymère issu de la réaction de copolymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

L'une des phases correspond alors au copolymère utilisé selon l'invention comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse.

La viscosité spécifique du copolymère est symbolisée par la lettre η et est déterminée de la manière suivante :

On prend une solution de polymérisat de façon à obtenir une solution correspondant à 2,5 g de polymère sec neutralisé à la soude et à 50 ml d'une solution d'eau bipermutée. 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 copolymère, ainsi que le temps d'écoulement du même volume de la solution d'eau bipermutée dépourvue dudit copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité spécifique η grâce à la relation suivante :

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

Le tube capillaire est généralement choisi de telle manière que le temps d'écoulement de la solution d'eau permutée dépourvue de copolymère soit d'environ 60 à 100 secondes, donnant ainsi des mesures de viscosité spécifique d'une très bonne précision.

L'invention concerne aussi ledit agent faiblement anionique, hydrosoluble, dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse donnant d'une part un faible potentiel Zéta aux suspensions aqueuses desdites charges et/ou pigments et d'autre part apportant une stabilisation électro-stérique desdites suspensions. Cedit agent se caractérise en ce qu'il est le copolymère précédemment décrit.

Les suspensions aqueuses de charges et/ou pigments selon l'invention, se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit agent et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,3 % à 1,0 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

Elles se caractérisent également en ce que la charge et/ou pigment est choisi parmi le carbonate de calcium naturel tel que notamment la calcite, la craie ou encore le marbre, le carbonate de calcium synthétique encore carbonate de calcium précipité, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, ou encore l'hydroxyde d'aluminium ou toute autre charge et/ou pigment habituellement mis en œuvre dans le domaine papetier ou pétrolier.

Elles se caractérisent enfin en ce qu'elles sont faiblement sensibles au pH et à la force

ionique des milieux et en ce qu'elles ont un potentiel Zéta faible, c'est-à-dire un potentiel Zéta compris entre 0 et -30 mV et préférentiellement entre 0 et -20 mV.

Les papiers fabriqués et/ou couchés selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils contiennent les dites suspensions aqueuses de charges et/ou pigments selon l'invention.

Les boues de forage selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent lesdites suspensions aqueuses de charges et/ou pigments selon l'invention.

En pratique l'opération de délitage encore appelée opération de dispersion de la substance minérale à disperser peut s'effectuer de deux manières différentes.

Une des manières consiste à réaliser sous agitation la préparation d'une suspension de charge et/ou pigment minéral en introduisant tout ou partie de l'agent dispersant selon l'invention dans la phase aqueuse, puis le matériau minéral, de manière à obtenir une suspension aqueuse moyennement à fortement chargée en matière minérale, stables dans le temps, sans sédimentation, faiblement sensible au pH et à la force ionique des milieux mis en œuvre dans les formulations papetières, et ayant un potentiel Zéta faible, c'est-à-dire un potentiel Zéta compris entre 0 et -30 mV et préférentiellement entre 0 et -20 mV.

Une autre des manières consiste à préparer la suspension de charge et/ou pigment minéral en introduisant dans le gâteau de charge et/ou pigment minéral la totalité de la quantité d'agent dispersant à tester de manière à obtenir une suspension aqueuse moyennement à fortement chargée en matière minérale, stables dans le temps, sans sédimentation, faiblement sensible au pH et à la force ionique des milieux mis en œuvre dans les formulations papetières, et ayant un potentiel Zéta faible, c'est-à-dire un potentiel Zéta compris entre 0 et -30 mV et préférentiellement entre 0 et -20 mV.

Cette opération de délitage peut être consécutive à l'opération de broyage décrite ci-

après ou bien peut être mise en œuvre de manière totalement indépendante.

Ainsi, en pratique, l'opération de broyage de la substance minérale à affiner consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent d'aide au broyage.

A la suspension aqueuse de la substance minérale à broyer, on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20 et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges, ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donnés par le brevet FR 2 303 681 qui décrit des éléments broyants formés 30 % à 70 % en poids d'oxyde de zirconium, 0,1 % à 5 % d'oxyde d'aluminium et de 5 à 20 % d'oxyde de silicium.

Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

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

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

Les suspensions aqueuses ainsi obtenues peuvent être utilisées dans le domaine du papier en charge de masse ou en couchage avec un potentiel Zéta faible.

Pendant la fabrication de la feuille de papier, c'est-à-dire pendant leur utilisation

comme charge de masse, ces suspensions peuvent être mises en œuvre avec les cassés de couchage.

Elles peuvent être également mises en œuvre dans le domaine des boues de forage telles que par exemple les boues douces bentonitiques, les boues salées saturées et les boues à l'eau de mer.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'une suspension de carbonate de calcium par simple délitage et la mise en évidence des propriétés apportées par la présence dans le monomère non ionique d'au moins un monomère de formule (I).

A cet effet pour chacun des essais suivants, effectués à partir d'un gâteau de filtration de marbre dont 73 % des particules ont un diamètre inférieur à un micromètre déterminé par la mesure Sédigraph 5100 de la société Micromeritics, on prépare la suspension aqueuse de marbre par introduction, dans le gâteau de la quantité nécessaire en poids sec d'agent de dispersion à tester par rapport au poids sec dudit gâteau à mettre en suspension pour obtenir une suspension aqueuse de carbonate de calcium à une concentration en matière sèche égale à 61 %.

Après 20 minutes d'agitation, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en mesure la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de10 et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield de la suspension est mesurée par introduction, dans le flacon non agité, du mobile adéquat du viscosimètre

Brookfield type RVT, à une température de 25°C et une vitesse de rotation de 10 tours et 100 tours par minute (viscosité AVAG = viscosité Brookfield avant agitation).

Les mêmes mesures de viscosité Brookfield sont également effectuées une fois le flacon agité et constituent les résultats de viscosité Brookfield après agitation (viscosité APAG).

Pour la mesure du potentiel Zéta, on récupère également, après les 20 minutes d'agitation, un échantillon de la suspension de carbonate de calcium obtenue et on en disperse quelques gouttes dans une quantité suffisante de sérum obtenu par filtration mécanique de ladite suspension afin d'obtenir une suspension colloïdale à peine turbide.

Cette suspension est introduite dans la cellule de mesure du Zétamètre *Zétamaster S* de la société Malvern qui affiche directement la valeur du potentiel Zéta en mV.

Ces différentes mesures ont été effectuées pour les essais suivants.

Essai n° 1 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 4,80.

Essai n° 2 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un copolymère acide acrylique-anhydride maléique neutralisé à 100 % par la soude et de viscosité spécifique égale à 1,38.

Essai n° 3 :

Cet essai, illustrant un domaine hors de l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec

d'un homopolymère, de viscosité spécifique égale à 0,91 et dont le seul monomère est un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q = 45.

Essai n° 4 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,28 et constitué de :

a) 8,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 5,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 82,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

d) 4,5 % en poids d'acrylate d'éthyle

avec (m+n+p)q= 113.

Essai n° 5 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,78 et constitué de :

a) 8,0 en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 5,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 75,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

d) 11,5 % en poids d'acrylate d'éthyle

avec (m+n+p)q= 40.

Essai n° 6 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,51 et constitué de :

a) 8,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 5,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 71,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

d) 15,5 % en poids d'acrylate d'éthyle

avec (m+n+p)q= 25.

Essai n° 7 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère

neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,51 et constitué de :

a) 8,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 5,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 67,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

d) 19,5 % en poids d'acrylate d'éthyle

avec $(m+n+p)q = 17$.

<u>Essai n° 8</u> :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,6 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,56 et constitué de :

a) 2,0 % en poids d'acide méthacrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 13,0 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 85,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 113$.

Essai n° 9 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,6 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,97 et constitué de :

a) 3,2 % en poids d'acide méthacrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 13,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 83,3 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 10 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,6 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,96 et constitué de :

a) 8,5 % en poids d'acide méthacrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 13,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 78,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 17.

Essai n° 11 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,6 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,07 et constitué de :

a) 17,0 % en poids d'acide méthacrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q = 45.

Essai n° 12 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,04 et constitué de :

a) 3,2 % en poids d'acide méthacrylique et 13,0% en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 8,0 % en poids d'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique comme monomère anionique à fonction sulfonique

c) 75,8 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 13 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,47 et constitué de :

a) 3,3 % en poids d'acide méthacrylique et 13,0 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 5,0 % en poids d'acide itaconique comme monomère anionique à fonction dicarboxylique

c) 78,7 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

Essai n° 14 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,38 et constitué de :

a) 0,8 % en poids d'acide méthacrylique et 79,3 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 19,9 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

Essai n° 15

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,38 et constitué de :

a) 0,4 % en poids d'acide méthacrylique et 79,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 20,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 113.

Essai n° 16 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,28 et constitué de :

a) 35,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 20,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

c) 45,0 % en poids d'acrylamide

avec (m+n+p)q= 17.

Essai n° 17 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,03 et constitué de :

a) 35,0 en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 20,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

c) 45,0 % en poids d'acrylamide

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 18 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,65 et constitué de :

a) 15,0 % en poids d'acide méthacrylique et 12,0 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 73,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q = 8.

Essai n° 19 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,38 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 82,1 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

c) 1,0 % en poids d' EDMA comme monomère réticulant

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 20 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,16 et constitué de :

a) 3,9 % en poids d'acide méthacrylique et 1,1% en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 95,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 21 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,07 et constitué de :

a) 0,8 % en poids d'acide méthacrylique et 79,2% en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 20,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

Essai n° 22 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,7 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,16 et constitué de :

a) 1,7 % en poids d'acide méthacrylique et 13,2% en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 85,6 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical propyle

avec $(m+n+p)q = 64$.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 1a à 1d suivants.

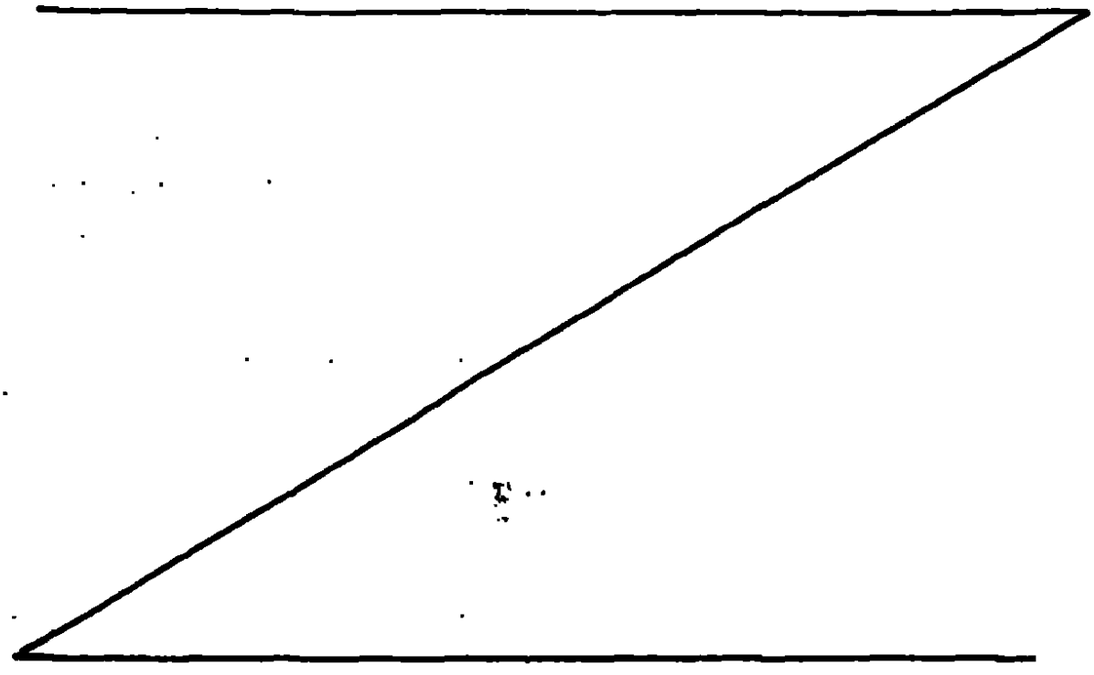


TABLEAU 1a

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Art Antérieur	1	100% A A	4,80	1000	280	6000	1500	1000	300	50,6
Art Antérieur	2	70% A A 30% Anhydride maléique	1,38	180	110	2000	500	400	150	50 7
Domaine Hors invention	3	100% M méthoxy PEG 2000	0,91	2400	1600	Viscosité trop élevée non mesurable				
Invention	4	8,0% A A 5,5 % PO4MAEG 82,0% MU méthoxy PEG 5000 4,5 % A E	1,28	4680	830	2000	600	1000	440	20 2
Invention	5	8,0 % A A 5,5 % PO4MAEG 75,0% MU méthoxy PEG 1800 11,5 % AE	0,78	3960	1044	7600	960	4000	840	16,8
Invention	6	8,0% A A 5,5 % PO4MAEG 71,0% MU méthoxy PEG 1100 15,5 % AE	0,51	1860	455	3200	1140	1450	520	20,7

AA = Acide acrylique AE = Acrylate d éthyle.
MU méthoxy PEG 1100 = Methacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 1100.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
PO4MAEG = Phosphate de méthacrylate d'éthylene glycol
MU méthoxy PEG 1800 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 1800
AMPS = Acide acrylamido-méthyl propane-sulfonique.
MU méthoxy PEG 5000 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

TABLEAU 1b

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	7	8,0 % A A 5,5 % PO4MAEG 67,0% MU méthoxy PEG 750 19,5% AE	0,51	7600	968	9300	1500	7300	1540	23,3
Invention	8	2,0% AMA 13,0 % PO4MAEG 85,0 % M méthoxy PEG 5000	1,56	1800	500	3200	800	1300	450	7 3
Invention	9	3,2 % AMA 13,5 % PO4MAEG 83,3 % M méthoxy PEG 2000	0,97	750	330	3000	500	700	240	12 6
Invention	10	8,5% AMA 13,5% PO4MAEG 78,0% M méthoxy PEG 750	0,96	1200	280	5600	920	1700	370	25,2
Invention	11	17,0% AMA 83,0% M méthoxy PEG 2000	1,07	1700	550	1360	750	1980	650	16 5
Invention	12	3,2% AMA 13,0% A A 8,0% AMPS 75,8% M méthoxy PEG 2000	1,04	2800	790	3000	900	2100	530	18 7

AA = Acide acrylique. AE = Acrylate d éthyle.
AMA = Acide méthacrylique.
MU méthoxy PEG 750 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 750
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
PO4MAEG = Phosphate de méthacrylate d éthylène glycol
AMPS = Acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique
M méthoxy PEO 5000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

2810261

TABLEAU 1c

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	13	3,3% AMA 13,0% A A 5,0 % AITC 78,7% M méthoxy PEG 2000	1,47	1100	330	6000	1000	1900	570	10,9
Invention	14	0,8% AMA 79,3% AA 19 9% M méthoxy PEG 2000	1,38	7000	1000	8000	1100	6000	810	27,5
Invention	15	0,4% AMA 79,6% A A 20,0% M méthoxy PEG 5000	1,38	6800	900	8000	1080	5600	800	24,5
Invention	16	35,0% A A 20,0% MU méthoxy PEG750 45,0% Acrylamide	1,28	7400	1020	9100	1340	7240	1040	29,8
Invention	17	35,0% A A 20,0% M méthoxy PEG 2000 45,0 % Acrylamide	1,03	8000	1060	11800	1630	7500	1080	25 7
Invention	18	15,0% AMA 12,0% A A 73,0% M méthoxy PEG 350	1,65	2200	650	7000	1150	1600	380	29,8

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique.
MU méthoxy PEG 750 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 750.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacryluréthanne de méthoxy polyethylène glycol de poids moleculaire 2000
M méthoxy PEG 350 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 350.
AITC = Acide itaconique
AMPS = Acide acrylamido-méthyl propane-sulfonique
M méthoxy PEG 5000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moleculaire 5000.

2810261

TABLEAU 1d

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	19	3,4 % AMA 13,5% A A 82,1% M méthoxy PEG 2000 1,0% EDMA	1,38	3400	650	12000	2000	2100	520	12 5
Invention	20	3,9 % AMA 1 1% A A 95,0% M méthoxy PEG 2000	1 16	9000	3600	11000	4250	5150	2000	12,5
Invention	21	0,8% AMA 79,2% A A 20,0% M méthoxy PEG 2000	1,07	9400	1080	9000	1250	8050	1150	20 3
Invention	22	1 7% AMA 13,2% A A 85,6% M propoxy PEG 2800	1,28	11200	1440	12000	2100	9000	1200	16,5

AA = Acide acrylique
AMA = Acide méthacrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000
M propoxy PEG 2800 = Méthacrylate de propoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2800.

La lecture des tableaux 1a à 1d permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 2

Cet exemple a pour but d'illustrer différents taux d'utilisation d'agent dispersant selon l'invention.

Dans ce but avec le même mode opératoire et le même matériel on teste différents taux de copolymères selon l'invention.

Essai n° 23 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,4 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

Essai n° 24 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre 0,6 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,17 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 11.

Essai n° 25 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 1,0 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,86 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 17.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2 suivant.

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	QUANTITE D'AGENT (% sec/sec)	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	23	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 2000	0,4	2000	480	1800	660	1890	540	20,8
Invention	24	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 500	0,6	2600	540	3000	750	2500	510	24,2
Invention	25	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 750	1,0	9000	1300	9000	1600	8500	1500	25 9

TABLEAU 2

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique.
M méthoxy PEG 750 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 750.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
M méthoxy PEG 500 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 500.

2810261

La lecture du tableau 2 permet de mettre en évidence que les suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec de l'agent selon l'invention par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,3 % à 1,0 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

EXEMPLE 3

Cet exemple a pour but d'illustrer les différentes valeurs du produit (m+n+p)q du monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) de l'agent dispersant selon l'invention.

Dans ce but avec le même mode opératoire et le même matériel on teste différents copolymères selon l'invention.

Essai n° 26 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,4 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,19 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 17.

Essai n° 27 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,8 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,81 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 25.

Essai n° 28 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,4 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 1,05 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 29 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre 0,4 % en poids sec d'un polymère neutralisé à 100 par la soude, de viscosité spécifique égale à 2,57 et constitué de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 113.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 3 suivant.

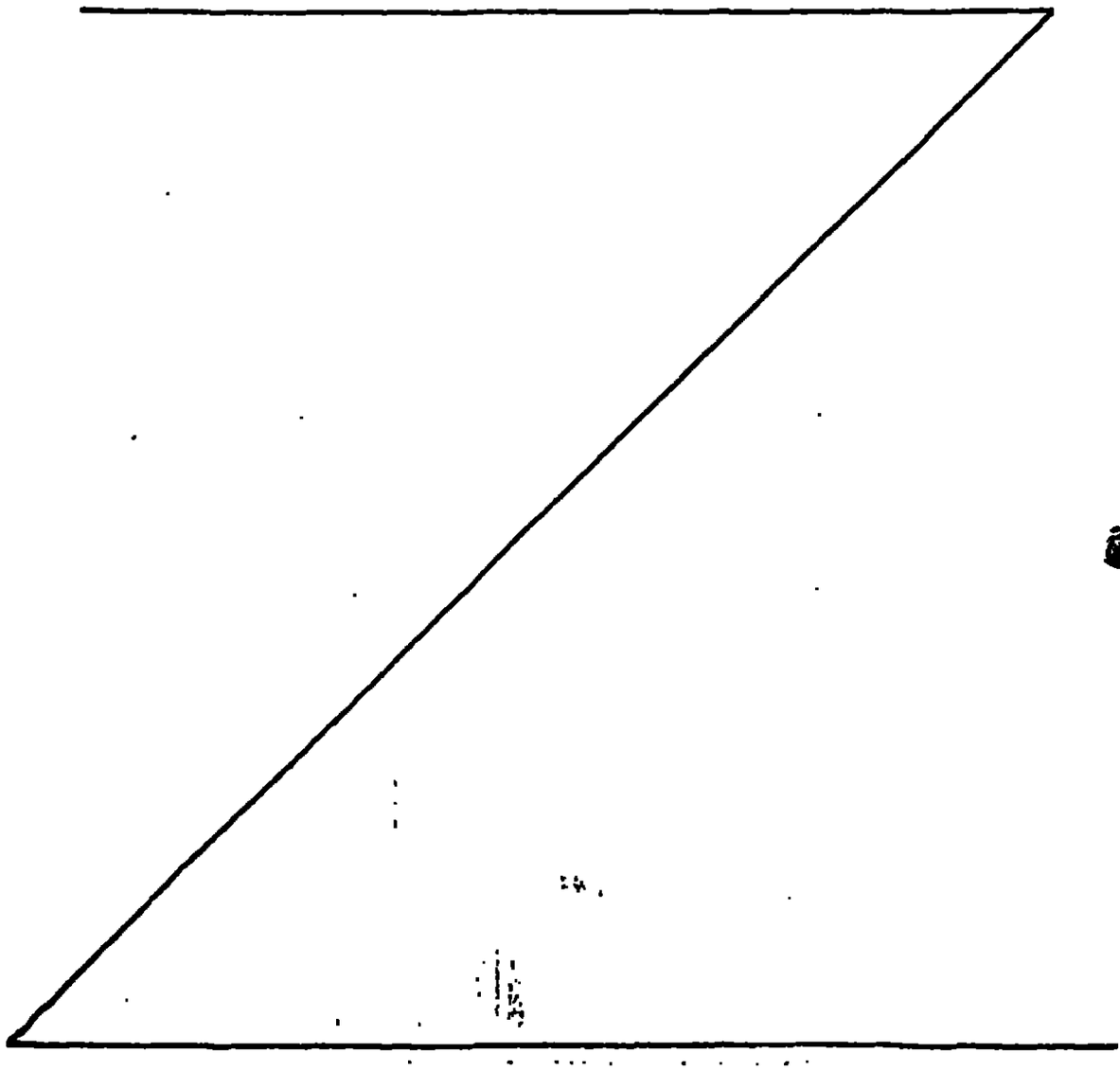


TABLEAU 3

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	(m+n+p) q	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	26	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 750	17	4000	820	3200	980	4500	930	23 9
Invention	27	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 1100	25	3200	810	4000	1000	3500	940	22 1
Invention	28	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 2000	45	2000	470	3000	850	2230	590	18,6
Invention	29	3,5% AMA 13,5% AA 83,0 % M méthoxy PEG 5000	113	4600	820	9000	1600	5000	1200	6,7

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique
M méthoxy PEG 750 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 750.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
M méthoxy PEG 1100 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 1100.
M méthoxy PEG 5000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

La lecture du tableau 3 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) avec $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 4

Cet exemple a pour but d'illustrer différents poids moléculaires de l'agent dispersant selon l'invention.

Dans ce but avec le même mode opératoire et le même matériel on teste différents copolymères qui ont tous une viscosité spécifique différente pour une même composition pondérale en monomère et une même forme de neutralisation.

Pour les essais n° 30 à 35, ce sont des copolymères neutralisés à 100 % par de la soude et constitués de

a) 3,2 % en poids d'acide méthacrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 13,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 83,3 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$

et ayant les viscosités spécifiques suivantes :

Essai n° 30 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,6 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 0,97 et illustre l'invention.

Essai n° 31 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,6 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 1,57 et illustre l'invention.

Essai n° 32 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 1,0 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 1,75 et illustre l'invention.

Essai n° 33 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 3,72 et illustre l'invention.

Essai n° 34 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 1,0 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 3,74 et illustre l'invention.

Essai n° 35 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 1,0 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 5,08 et illustre l'invention.

Pour les essais n° 36 à 39, ce sont des copolymères neutralisés à 100 % par de la soude et constitués de :

a) 8,0 % en poids d'acide acrylique comme monomère anionique à fonction monocarboxylique

b) 5,5 % en poids de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol comme monomère anionique à fonction phosphorique

c) 82,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacryluréthanne

R' représente le radical méthyle

d) 4,5 % en poids d'acrylate d'éthyle

avec (m+n+p)q= 113

et ayant les viscosités spécifiques suivantes :

Essai n° 36 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 1,19 et illustre l'invention.

Essai n° 37 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 1,31 et illustre l'invention.

Essai n° 38 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 1,83 et illustre l'invention.

Essai n° 39 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 2,04 et illustre l'invention.

Pour les essais n° 40 et 41, ce sont des copolymères neutralisés à 100 % par de la soude et constitués de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

et ayant les viscosités spécifiques suivantes :

Essai n° 40 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,4 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 0,98 et illustre l'invention.

Essai n° 41 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai, à raison de 0,4 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, a une viscosité spécifique égale à 2,33 et illustre l'invention.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de potentiel Zéta mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans les tableaux 4a et 4b suivants.

TABLEAU 4a

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	30	3 2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	0,97	750	330	3000	500	700	240	12,6
Invention	31	3,2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	1,57	7400	920	13000	1300	8400	1120	15 7
Invention	32	3,2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	1,75	19000	2900	22000	3200	20000	3000	16,8
Invention	33	3 2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	3,72	20000	2800	25000	3000	22000	2900	16
Invention	34	3,2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	3,74	9000	1450	13000	1950	10000	1550	15,7
Invention	35	3,2% AMA 13,5% PO4MAEG 83,3% M méthoxy PEG 2000	5,08	13000	2600	15000	2750	14000	2700	18,6

AA = Acide acrylique
AMA = Acide méthacrylique
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
PO4MAEG = Phosphate de méthacrylate d éthylène glycol.
AE = Acrylate d éthyle

TABLEAU 4b

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	VISCOSITE SPECIFIQUE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	36	8,0% A A 5,5% PO4MAEG 82,0% MU méthoxy PEG 5000 4,5% AE	1,19	2200	780	5000	1700	3200	1140	6,2
Invention	37	8,0% A A 5,5% PO4MAEG 82,0% MU méthoxy PEG 5000 4,5% AE	1,31	950	430	4500	700	700	390	5 7
Invention	38	8,0%A A 5,5% PO4MAEG 82,0% MU méthoxy PEG 5000 4,5% AE	1,83	6400	970	7000	1100	1900	600	-8,6
Invention	39	8,0% A A 5,5% PO4MAEG 82,0% MU méthoxy PEG 5000 4,5% AE	2,04	6800	1280	9000	1350	2200	920	5,6
Invention	40	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 2000	0,98	2000	480	1800	660	1890	540	20,8
Invention	41	3,5% AMA 13,5% A A 83,0% M méthoxy PEG 2000	2,33	6400	920	5000	1010	6900	1400	15,2

AA = Acide acrylique
AMA = Acide méthacrylique
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.
PO4MAEG = Phosphate de méthacrylate d éthylène glycol.
MU méthoxy PEG 5000 = Méthacrylurethanne de méthoxy polyethylène glycol de poids moleculaire 5000.
AE = Acrylate d éthyle

2810261

La lecture des tableaux 4a et 4b permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention ayant une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2, aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 5

Cet exemple a pour but d'illustrer différents types et taux de neutralisation de l'agent dispersant selon l'invention.

Dans ce but avec le même mode opératoire et le même matériel on teste, à raison de 0,4 % en poids sec par rapport au poids sec de marbre, les différents copolymères suivants, qui ont des neutralisations différentes pour une même composition pondérale en monomère et une même viscosité spécifique.

Ce sont tous des copolymères de viscosité spécifique égale à 1,05 et constitués de :

a) 3,5 % en poids d'acide méthacrylique et 13,5 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

Les différents types et taux de neutralisation sont les suivants :

Essai n° 42 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par de la potasse et illustre l'invention.

Essai n° 43 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par de l'ammoniaque et illustre l'invention.

Essai n° 44 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est totalement acide et illustre l'invention.

Essai n° 45 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par de la triéthanolamine (TEA) et illustre l'invention.

Essai n° 46 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par de l'hydroxyde de lithium et illustre l'invention.

Essai n° 47 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 50 % en moles par de l'hydroxyde de magnésium et illustre l'invention.

Essai n° 48 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par un mélange composé de 70 % en moles de soude et 30 % en moles de chaux et illustre l'invention.

Essai n° 49 :

Le polymère mis en œuvre dans cet essai est neutralisé à 100 % par un mélange composé de 50 % en moles de soude et 50 % en moles d'hydroxyde de magnésium et illustre l'invention.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de potentiel Zéta mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans les tableaux 5a et 5b suivants.

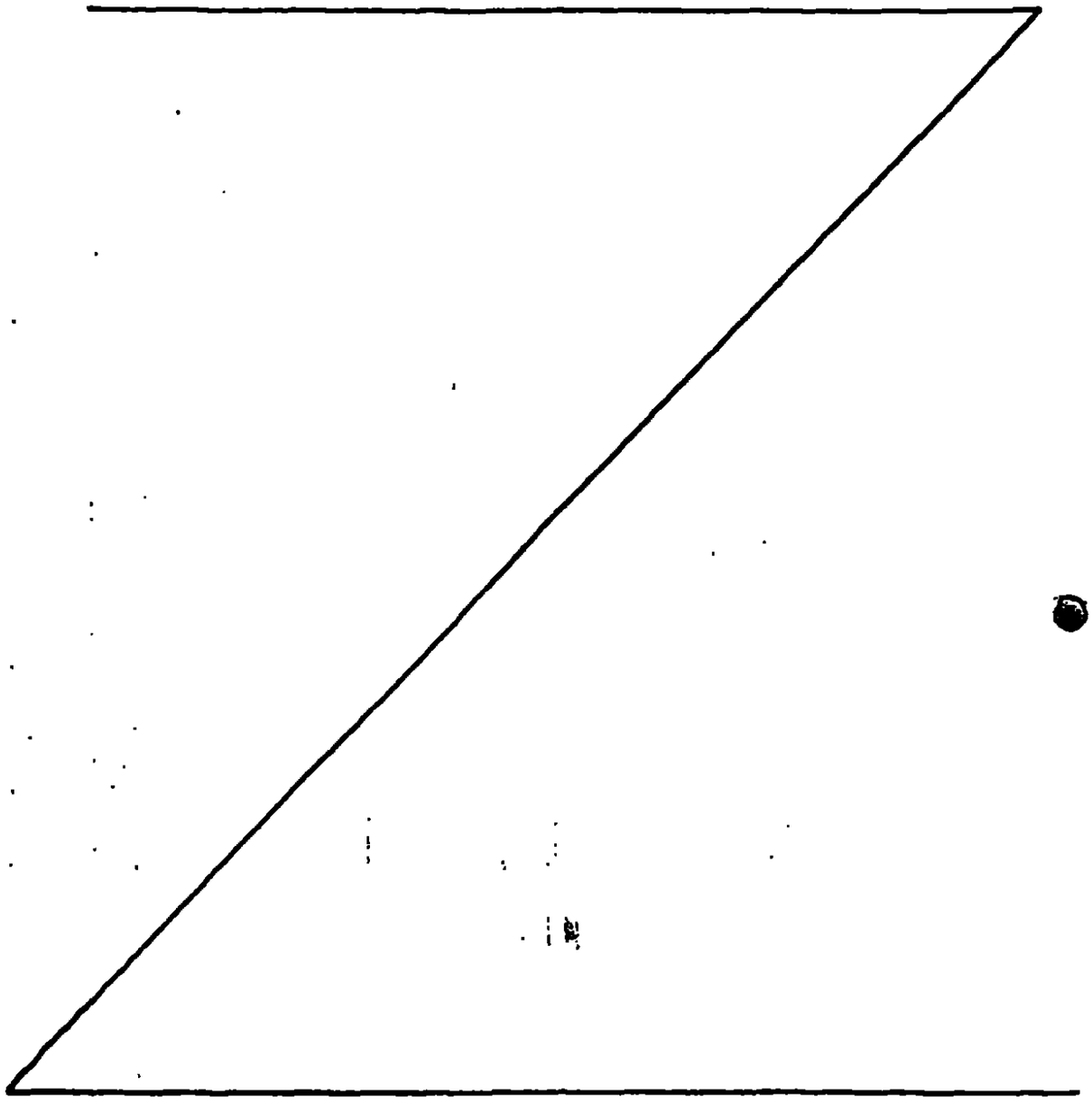


TABLEAU 5a

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	NEUTRALISATION	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	42	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	100 K	1100	255	3000	700	1200	290	19,5
Invention	43	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	100 NH_4OH	6000	840	6000	1100	4500	790	14 7
Invention	44	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	0	2200	490	5000	1000	2500	290	10 1
Invention	45	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	100 TEA	4500	700	4000	900	2900	550	14 8
Invention	46	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	100 Li	4100	670	8000	1050	7000	950	20,3
Invention	47	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	50 Mg	1500	360	3500	650	1700	325	-8,8

AA = Acide acrylique.
AMA = Acide méthacrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.

TABLEAU 5b

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	NEUTRALISATION	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
				10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	10 T/min	100T/min	
Invention	48	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	70Na-30Ca	4000	620	5000	1000	4000	720	18,9
Invention	49	3,5% AMA 13,5% AA 83,0% M méthoxy PEG 2000	50Na-50Mg	4600	800	7000	1100	5200	850	15 5

AA = Acide acrylique
AMA = Acide méthacrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.

La lecture des tableaux 5a et 5b permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention, totalement acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 6

Cet exemple concerne le broyage d'une suspension de carbonate de calcium naturel pour l'affiner en une suspension micro-particulaire.

Dans ce but, pour chaque essai on introduit 0,75 % en poids sec, par rapport au poids sec total du carbonate de calcium, d'agent d'aide au broyage à tester dans une suspension aqueuse à 42 % en matière sèche d'un marbre provenant du gisement de Carrare et de diamètre moyen de l'ordre de 10 µm.

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 millimètre.

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.

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

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

A la fin du broyage (T_0), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire. La granulométrie de cette suspension (% des particules inférieures à 1 micromètre) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sédigraph 5100 de la société Micromeritics.

La viscosité Brookfield de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield 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 des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute (viscosité AVAG = avant agitation).

Les mêmes mesures de viscosité Brookfield sont également effectuées une fois le flacon agité et constituent les résultats de viscosité APAG (après agitation).

Ainsi, dans les différents essais sont testés les différents agents d'aide au broyage suivants.

<u>Essai n° 50</u> :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 51 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère neutralisé à 100 % par la potasse, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 52 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère, de viscosité spécifique égale à 0,98, neutralisé à 100 % de manière à ce que 50 % des groupes acides soient neutralisés à la soude et 50 des groupes acides soient neutralisés à l'hydoxyde de magnésium, et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 53 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère non neutralisé, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de potentiel Zéta mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans le tableau 6 suivant.

TABLEAU 6

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	NEUTRALISATION TAUX/ION	GRANULOMETRIE (% < 1 µm)	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
					INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
					10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	
Invention	50	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 Na	70,4	2400	370	1700	455	750	170	15,7
Invention	51	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 K	73,9	2550	430	1500	535	950	230	13,4
Invention	52	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	50 Na 50 Mg	72,3	1300	300	650	120	650	112	11 9
Invention	53	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	0	70,7	2850	460	1350	315	500	93	8,7

AMA = Acide méthacrylique
AA = Acide acrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Methacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.

2810261

La lecture du tableau 6 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention, totalement acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales broyées, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 7

Cet exemple concerne le broyage d'une suspension de dolomie pour l'affiner en une suspension micro-particulaire.

Dans ce but, pour chaque essai on introduit 0,50 % en poids sec, par rapport au poids sec total de dolomie, d'agent d'aide au broyage à tester dans une suspension aqueuse à 65 % en matière sèche d'une dolomie de refus à 100 µm égal à 4,2 % et dont le diamètre médian mesuré à l'aide d'un granulomètre CILAS du type 850 est de 15,03 micromètres.

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 millimètre.

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.

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

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

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

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

A la fin du broyage (T_0), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire. La granulométrie de cette suspension (% des particules inférieures à 2 micromètres) est mesurée à l'aide d'un granulomètre CILAS du type 850.

La viscosité Brookfield de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield 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 des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute (viscosité AVAG = avant agitation).

Les mêmes mesures de viscosité Brookfield sont également effectuées une fois le flacon agité et constituent les résultats de viscosité APAG (après agitation).

Ainsi, dans les différents essais sont testés les différents agents d'aide au broyage suivants.

<u>Essai n° 54</u>

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère non neutralisé, de viscosité

spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 55 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère neutralisé à 100 % par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Essai n° 56 :

Cet essai, illustrant l'invention , met en œuvre un polymère, de viscosité spécifique égale à 0,98, neutralisé à 100 % par la potasse, et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de potentiel Zéta mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans le tableau 7 suivant.

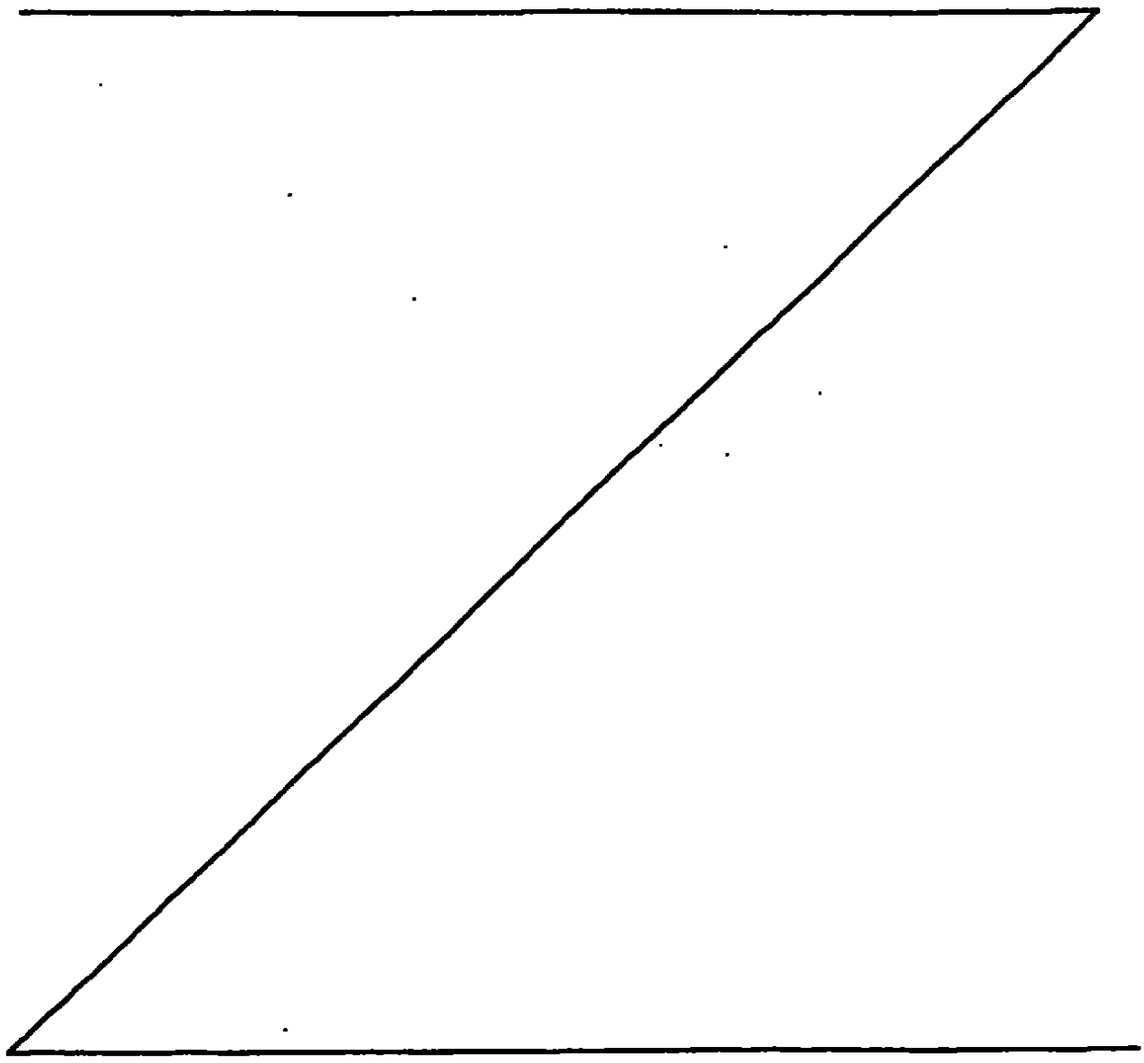


TABLEAU 7

	ESSAI N°	MONOMERES CONSTITUANTS	NEUTRALISATION TAUX/ION	GRANULOMETRIE (% < 2 µm)	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa s)						POTENTIEL ZETA (mV)
					INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
					10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	
Invention	54	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	0	50,4	1070	183	1940	274	1330	205	5,7
Invention	55	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 Na	56,6	2070	266	2300	305	1910	261	7,0
Invention	56	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 K	52,1	2570	341	3470	436	3460	439	8,2

AMA = Acide méthacrylique.
AA = Acide acrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.

La lecture du tableau 7 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention, aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de dolomies broyées, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

5

EXEMPLE 8

Cet exemple concerne le broyage d'une suspension de carbonate de calcium naturel pour l'affiner en une suspension micro-particulaire dans un broyeur industriel à micro-éléments, suivi d'une reconcentration et d'une dispersion de la suspension concentrée à
10 l'aide de l'agent dispersant selon l'invention.

Dans ce but, pour chaque essai selon l'invention (Essais n° 57 et 58) après un broyage d'une suspension aqueuse à 41 % en matière sèche d'un marbre norvégien, mettant en oeuvre 0,6 % en poids sec, par rapport au poids sec total du carbonate de calcium,
15 d'un agent d'aide au broyage selon l'invention, polymère neutralisé à 50 % en moles par la potasse, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

20 R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

25

On procède à une reconcentration thermique de la suspension affinée obtenue jusqu'à l'obtention d'un slurry de concentration en carbonate de calcium sec égale à 72 %.

Pour l'essai n° 57 illustrant l'invention, on introduit dans le concentrateur thermique, lors de l'étape de reconcentration, 0,75 % en poids sec, par rapport au poids sec de

carbonate de calcium, du copolymère neutralisé à 100 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 0,98 et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Pour l'essai n° 58 illustrant l'invention, on introduit dans le concentrateur thermique, lors de l'étape de reconcentration, 0,75 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, du copolymère de viscosité spécifique égale à 0,98, neutralisé à 100 % par de la potasse et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q= 45.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield, de potentiel Zéta et de granulométrie mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans le tableau 8 suivant.

TABLEAU 8

	ESSAI N°	DISPERSANT UTILISE EN RECONCENTRATION		GRANULOMETRIE (% < 1µm)	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
					INITIALE		8 j AVANT AGITATION		8 j APRES AGITATION		
		MONOMERES CONSTITUANTS	NEUTRALISATION TAUX/ION		10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	
Invention	57	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 Na	76,6	2520	942	1100	900	1650	565	7,2
Invention	58	3,4 % AMA 13,6 % AA 83,0 % M méthoxy PEG 2000	100 K	75 7	1750	583	1200	690	1320	407	7.8

AMA = Acide méthacrylique.
AA = Acide acrylique.
M méthoxy PEG 2000 = Méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000.

La lecture du tableau 8 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention, aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales broyées puis reconcentrées, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible.

EXEMPLE 9

Cet exemple concerne la préparation d'une suspension de différentes charges minérales par simple délitage et la mise en évidence des propriétés apportées par la présence dans le monomère non ionique d'au moins un monomère de formule (I).

Dans ce but, on prépare la suspension aqueuse de charge minérale à tester par introduction tout d'abord de l'agent à tester dans l'eau puis de la matière minérale à disperser.

Essai n° 59 :

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre comme matière minérale du kaolin (kaolin SPS de ECC) à une concentration en matière sèche de 60,5 % et comme agent dispersant 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de kaolin, d'un copolymère de viscosité spécifique égale à 0,98, neutralisé à 100 % par de la potasse et constitué de :

a) 3,4 % en poids d'acide méthacrylique et 13,6 % en poids d'acide acrylique comme monomères anioniques à fonction monocarboxylique

b) 83,0 % en poids d'un monomère de formule (I) dans laquelle

R_1 représente l'hydrogène

R_2 représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec $(m+n+p)q = 45$.

Essai n° 60 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre comme matière minérale du dioxyde de titane commercialisé par la société Tioxide sous le nom R-HD2 à une concentration en matière sèche de 60,4 % et comme agent dispersant 0,4 % en poids sec, par rapport au poids sec de dioxyde de titane, du même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Essai n° 61 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre comme matière minérale de la chaux fournie par la société Aldrich à une concentration en matière sèche de 60,6 et comme agent dispersant 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec de chaux, du même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Essai n° 62 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre comme matière minérale de l'hydroxyde de magnésium fournie par la société Aldrich à une concentration en matière sèche de 60,5 % et comme agent dispersant 0,4 % en poids sec, par rapport au poids sec d'hydroxyde de magnésium, du même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Essai n° 63 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre comme matière minérale une craie commercialisée par la société Omya sous le nom d'Etiquette Violette à une concentration en matière sèche de 70 % et comme agent dispersant 0,3 % en poids sec, par rapport au poids sec de craie, du même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de potentiel Zéta mesurés avec le même matériel et dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1 sont consignés dans le tableau 9 suivant.

TABLEAU 9

	ESSAI N°	CHARGE MINERALE	% EN MATIERE SECHE	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)						POTENTIEL ZETA (mV)
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION		
				10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	
Invention	59	Kaolin	60,5	3830	760	8000	1400	5200	950	10,6
Invention	60	Dioxyde de titane	60,4	2600	480	3000	550	1100	170	17 2
Invention	61	Chaux	60,6	800	530	20000	4800	10000	4400	7,6
Invention	62	Hydroxyde de magnésium	60,5	400	180	3000	3800	200	130	3,6
Invention	63	Craie	70	790	146	3880	891	1740	277	28

La lecture du tableau 9 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant un potentiel Zéta faible, quelle que soit la matière minérale mise en oeuvre.

EXEMPLE 10

Cet exemple a pour but d'illustrer la faible sensibilité aux pH alcalins des suspensions aqueuses selon l'invention.

Pour ce faire on introduit dans de l'eau une quantité de polymère à tester correspondante à 0,73 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale.

Après homogénéisation du polymère dans l'eau par agitation, le pH du milieu est ajusté à 9 par ajout de soude.

Le pH étant constant, il est alors introduit la quantité nécessaire de matière minérale pour obtenir une concentration en matière sèche égale à 70 %.

Après 30 minutes d'agitation, on rajoute de l'ammoniac jusqu'à obtenir un pH égal à 10.

L'échantillon est alors divisé en trois parties.

La première partie est réservée à l'étude de la viscosité Brookfield effectuée avec le même mode opératoire et le même matériel que dans les exemples précédents.

La deuxième partie de l'échantillon est agitée pendant 30 minutes. Après ces 30 minutes d'agitation, le pH est descendu à 7,5 au moyen d'acide acétique.

Au bout de 20 minutes supplémentaire d'agitation, on procède à une mesure de conductivité de la suspension aqueuse de matière minérale à l'aide d'un conductivimètre de type LF 320 commercialisé par la Société Wissenschaftliche Technische Werkstätten. Cette valeur correspond alors à la conductivité de la suspension à pH égal à 7,5. L'échantillon est alors soumis à l'étude de viscosité Brookfield telle que précédemment décrite.

La troisième partie de l'échantillon est agitée pendant 30 minutes. Après ces 30 minutes d'agitation, le pH est monté à 13 par l'ajout de soude.

Au bout de 20 minutes supplémentaire d'agitation, on procède à une mesure de conductivité de la suspension aqueuse de matière minérale à l'aide du même conductivimètre que celui utilisé précédemment. Cette valeur correspond alors à la conductivité de la suspension à pH égal à 13. L'échantillon est alors soumis à l'étude de viscosité Brookfield telle que précédemment décrite.

Essai n° 64 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre comme matière minérale un carbonate de calcium précipité commercialisé par Solvay sous le nom de Socal™ P3 et comme agent dispersant un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,84.

Essai n° 65 :

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre comme matière minérale un carbonate de calcium précipité commercialisé par Solvay sous le nom de Socal™ P3 et comme agent dispersant le même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de conductivité sont consignés dans le tableau 10 suivant.

	ESSAI N°	pH	CONDUCTIVITE mS/cm	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)					
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION	
				10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min
Art antérieur	64	7,5 10 13	2,27 2,7 11,2	10000 3460 50800	2764 926 7440	Viscosité 3480 Viscosité	trop élevée 994 trop élevée	non 3390 non	mesurable 858 mesurable
Invention	65	7,5 10 13	1 4 1,7 4,8	320 400 8920	252 362 2500	1020 820 10500	442 531 4230	430 450 8600	300 366 3204

TABLEAU 10

La lecture du tableau 10 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant une faible sensibilité aux pH alcalins.

EXEMPLE 11

Cet exemple a pour but d'illustrer la faible sensibilité au pH acide ou faiblement alcalin des suspensions aqueuses selon l'invention.

Pour ce faire on introduit dans de l'eau une quantité de polymère à tester correspondante à 0,45 % en poids sec par rapport au poids sec de matière minérale.

Après homogénéisation du polymère dans l'eau par agitation, il est introduit la quantité nécessaire de matière minérale pour obtenir une concentration en matière sèche égale à 60 %.

Après 30 minutes d'agitation, l'échantillon est alors divisé en trois parties pour des mesures de viscosité Brookfield et de conductivité sur chacune des parties de l'échantillon avec le même mode opératoire et le même matériel que celui utilisé dans l'exemple précédent.

La première partie correspond à un pH naturel de dispersion égal à 8 et est réservée à l'étude de viscosité Brookfield telle que décrite dans l'exemple 10.

Pour la deuxième partie de l'échantillon, le pH est descendu à 6 au moyen d'acide chlorhydrique.

Au bout de 20 minutes supplémentaire d'agitation, on procède à une mesure de conductivité de la suspension aqueuse de matière minérale. Cette valeur correspond

alors à la conductivité de la suspension à pH égal à 6,0. L'échantillon est alors soumis à l'étude de viscosité Brookfield telle que précédemment décrite.

Pour la troisième partie de l'échantillon, le pH est descendu à 3 par l'ajout supplémentaire d'acide chlorhydrique.

Au bout de 20 minutes supplémentaire d'agitation, on procède à une mesure de conductivité de la suspension aqueuse de matière minérale à l'aide du même conductivimètre que celui utilisé précédemment. Cette valeur correspond alors à la conductivité de la suspension à pH égal à 3. L'échantillon est alors soumis à l'étude de viscosité Brookfield telle que précédemment décrite.

Essai n° 66 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre comme matière minérale un dioxyde de titane commercialisé par la société Tioxide sous le nom R-HD2 et comme agent dispersant un copolymère commercialisé par la société Coatex sous le nom Coatex BR3 et de viscosité spécifique de 1,3.

Dans cet essai, il a été impossible de poursuivre la dispersion lorsque le pH a été descendu à 3 car il y a eu prise en masse de l'oxyde de titane et blocage du disperseur. Les mesures de viscosité Brookfield et de conductivité n'ont donc pas pu être effectuées à cette valeur de pH.

Essai n° 67 :

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre comme matière minérale un dioxyde de titane commercialisé par la société Tioxide sous le nom R-HD2 et comme agent dispersant le même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 59.

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de conductivité sont consignés dans le tableau 11 suivant.

TABLEAU 11

	ESSAI N°	pH	EXTRAIT SEC FINAL (%)	CONDUCTIVITE mS/cm	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)					
					INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION	
					10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min
Art Antérieur BR 3	66	3 6 8	Dispersion impossible 59,5 59,1	Dispersion impossible 2 1,9	Dispersion impossible 24040 214	Dispersion impossible 2592 160	Dispersion impossible Viscosité 302	Dispersion impossible trop élevée 218	Dispersion impossible non 165	Dispersion impossible mesurable 98
Invention	67	3 6 8	59 9 58,9 59,3	4,84 1,25 0,88	79 3120 760	136 374 138	95 3400 860	148 336 138	89 3240 660	102 436 104

La lecture du tableau 11 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant une faible sensibilité aux variations de pH naturel de la dispersion vers des pH acides à très acides.

EXEMPLE 12

Cet exemple a pour but d'illustrer la faible sensibilité à la force ionique des suspensions aqueuses selon l'invention.

Pour ce faire, on effectue, avec le même mode opératoire et avec le même matériel que précédemment, la mise en suspension de matières minérales à une concentration en matière sèche égale à 72 % dans de l'eau salée ayant une teneur en chlorure de sodium égale à 2 moles par litre d'eau bipermutée.

Essai n° 68 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre comme matière minérale un carbonate de calcium précipité commercialisé par Solvay sous le nom de Socal™ P3 et comme agent dispersant 0,73 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium précipité, d'un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,84.

La mise en suspension de la totalité du carbonate de calcium précipité a été impossible, l'axe de l'agitateur ayant bloqué avant la fin de l'introduction de la quantité totale du carbonate de calcium précipité.

Essai n° 69 :

Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre comme matière minérale un carbonate de calcium précipité (commercialisé par Solvay sous le nom de Socal™ P 3) et comme

agent dispersant 0,73 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium précipité, du même copolymère que celui mis en œuvre dans l'essai n° 53.

La mise en suspension de la totalité du carbonate de calcium précipité a été possible et les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield et de conductivité sont consignés dans le tableau 12 suivant.

	ESSAI N°	pH	CONDUCTIVITE mS/cm	VISCOSITE BROOKFIELD (mPa.s)					
				INITIALE		8 J AVANT AGITATION		8 J APRES AGITATION	
				10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min	10 T/min	100 T/min
Art antérieur	68	9	Mise en suspension de la totalité du carbonate de calcium impossible						
Invention	69	9	43,8	590	446	1000	960	620	544

TABLEAU 12

La lecture du tableau 12 permet de mettre en évidence que l'utilisation de copolymère selon l'invention contenant comme monomère non ionique au moins un monomère de formule (I) aboutit à l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales, selon l'invention, moyennement à fortement chargées en matière minérale, stables dans le temps et ayant une faible sensibilité à la force ionique du milieu permettant ainsi l'obtention de suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales utilisables dans le domaine des boues de forage, en particulier des boues salées saturées et des boues à l'eau de mer.

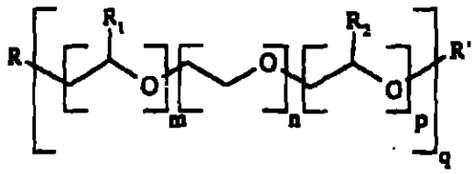
REVENDICATIONS

1- Utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C_1 à C_4 des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I)



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

et

e) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

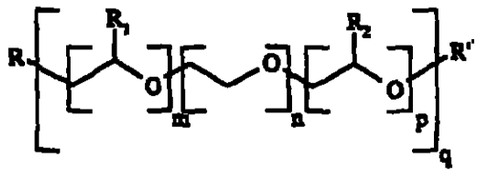
2- Utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

a) de 2 % à 85 % et encore plus particulièrement de 2 % à 80 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C_1 à C_4 des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) de 0 % à 80 % et encore plus particulièrement de 0 % à 50 % et très particulièrement de 0 % à 20 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique,

cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) de 20 % à 95 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I)



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) de 0 % à 50 % d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

et

e) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

3- Utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble selon la revendication 2, caractérisée en ce que :

a) le monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique est préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique.

b) le monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange est préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide itaconique ou maléique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges

c). le monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) est tel que

R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) le monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés est choisi parmi l'acrylamide ou le méthacrylamide, et le monomère non hydrosoluble est choisi parmi l'acrylate d'éthyle ou le styrène

e) le réticulant est choisi parmi le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

4- Utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit copolymère obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, peut être également partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

5- Utilisation d'un copolymère faiblement anionique et hydrosoluble selon la revendication 4, caractérisée en ce que ledit copolymère issu de la réaction de copolymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques

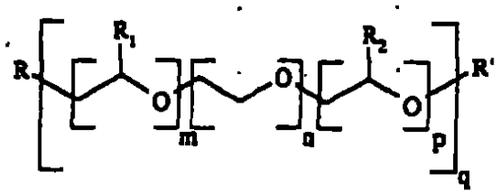
ou dynamiques connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

6- Agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère constitué :

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C_1 à C_4 des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I)



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

et

e) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

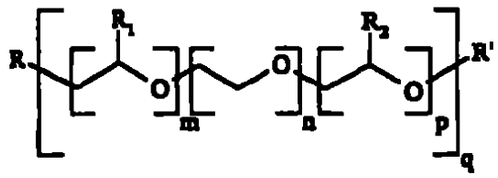
7- Agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère constitué, exprimé en poids :

a) de 2 % à 85 % et encore plus particulièrement de 2 % à 80 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C_1 à C_4 des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges,

b) de 0 % à 80 % et encore plus particulièrement de 0 % à 50 % et très particulièrement de 0 % à 20 d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique, ou leur mélange choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique,

cinnamique, itaconique, maléique, citraconique ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges

c) de 20 % à 95 % d' au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I)



dans laquelle

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre au moins égal à 1 et tels que

$5 \leq (m+n+p)q \leq 150$

R_1 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) de 0 % à 50 % d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés et leurs mélanges ou bien encore d'un ou plusieurs monomères non hydrosolubles tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés,

et

e) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi parmi le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

le total des constituants a), b), c), d) et e) étant égal à 100 %

et en ce que ledit copolymère possède une viscosité spécifique au plus égale à 10, préférentiellement au plus égale à 5 et très préférentiellement au plus égale à 2.

8- Agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère constitué

a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique

b) éventuellement d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique ou sulfonique ou phosphorique ou phosphonique ou leur mélange préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction dicarboxylique tels que l'acide itaconique ou maléique ou bien encore préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore préférentiellement choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou leurs mélanges

c) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) tel que

R_1 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R_2 représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi que les insaturés uréthannes tels que les acryluréthanne, méthacryluréthanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthanne, allyluréthanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques ou encore au groupe des amides éthyléniquement insaturés,

R' représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 5 atomes de carbone

d) éventuellement d'un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés préférentiellement choisi parmi l'acrylamide ou le méthacrylamide, et au moins un monomère non hydrosoluble préférentiellement choisi parmi l'acrylate d'éthyle ou le styrène

e) éventuellement d'au moins un réticulant choisi parmi le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

9- Agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 caractérisé en ce que ledit agent est un copolymère neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

10- Agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse selon la revendication 9 caractérisé en ce que ledit copolymère

issu de la réaction de copolymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme de l'art, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

11- Suspension aqueuse de charges et/ou pigments caractérisée en ce qu'elle contient l'agent selon l'une des revendications 6 à 9 et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,3 % à 1,0 % en poids sec dudit agent par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

12- Suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon la revendication 11 caractérisée en ce que la charge et/ou pigment est choisi parmi le carbonate de calcium naturel tel que la calcite, la craie ou encore le marbre, le carbonate de calcium synthétique encore appelé carbonate de calcium précipité, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, ou encore l'hydroxyde d'aluminium ou toute autre charge et/ou pigment habituellement mis en œuvre dans le domaine papetier ou pétrolier.

13- Suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon la revendication 12 caractérisée ce qu'elle est faiblement sensible au pH et à la force ionique des milieux et en ce qu'elle a un potentiel Zéta faible, c'est-à-dire un potentiel Zéta compris entre 0 et -30 mV et préférentiellement entre 0 et –20 mV.

14- Utilisation de la suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 au domaine papetier et plus particulièrement à la fabrication et/ou au couchage des feuilles de papier.

15- Feuilles de papier contenant la suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon

l'une quelconque des revendications 11 à 13.

16- Utilisation de la suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 au domaine des boues de forage mises en œuvre pour la prospection ou l'extraction pétrolière, en particulier dans le domaine des boues salées saturées et des boues à l'eau de mer.

17- Boue de forage contenant la suspension aqueuse de charges et/ou pigments selon l'une quelconque des revendications 11 à 13.

103

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

2810261

N° d'enregistrement national

FA 589102
FR 0007639

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 567 214 A (ICI PLC) 27 octobre 1993 (1993-10-27) * le document en entier *	1-12	B01F17/52 B01F17/42 C08F216/12 C09C3/10
A	EP 0 184 894 A (CALGON CORP) 18 juin 1986 (1986-06-18) * le document en entier *	6-9	D21H19/48 C09K7/02
A	EP 0 003 235 A (BASF AG) 8 août 1979 (1979-08-08) * le document en entier *	6-8	
A	EP 0 028 886 A (ICI PLC ;DULUX AUSTRALIA LTD (AU)) 20 mai 1981 (1981-05-20) * le document en entier *	3	
A	EP 0 892 020 A (COATEX SA) 20 janvier 1999 (1999-01-20) * le document en entier *	1-15	
D,A	EP 0 870 784 A (CEMENT INTELLECTUAL PROPERTY L) 14 octobre 1998 (1998-10-14) * revendications 1-16 *	1,6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7) B01F D21H C09K C08F C09C
A	EP 0 248 612 A (CROWN DECORATIVE PROD LTD) 9 décembre 1987 (1987-12-09) * le document en entier *	6	

2

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
16 mars 2001	De La Morinerie, B

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
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

BOI Form 1503 12.99 (POCH)

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

(43) Fecha de Publicación Internacional
21 de Mayo de 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/041882 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes[7]: C08F 220/32

(21) Número de Solicitud Internacional: PCT/IB2003/005063

(22) Fecha de Registro Internacional:
6 de Noviembre de 2003 (06.11.2003)

(25) Idioma de registro: Francés

(26) Idioma de Publicación: Francés

(30) Información de Prioridad:
02/14001 8 de Noviembre de 2002 (08.11.2002) FR

(71) Solicitante (para todos los Estados designados excepto Estados Unidos de América): OMYA AG [CH/CH]; Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen (CH).

(72) Inventores; e
(75) Inventores/Solicitantes (para Estados Unidos de América solamente): GANE, Patrick, A., C. [GB/CH]; Studenweg 8, CH-4852 Rothrist (CH). BURI, Matthias [CH/CH]; Mitteliweg 20, CH-4852 Rothrist (CH). KARTH, Beat [CH/CH]; Erlenweg 16, CH-3363 Oberoenz (CH).

(74) Agente: RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel Richebourg, 69 rue Saint Simon, Le Clos du Golf, F-42000 Saint Etienne (FR).

(81) Estados Designados *(nacional)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados *(regional)*: patente ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente Euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente Europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones según la Regla 4.17:
- relativa al derecho del solicitante de solicitar y obtener una patente (Regla 4.17(ii)) para la siguiente designación Estados Unidos de América
- relativa a la calidad de inventor (Regla 4.17(iv)) para Estados Unidos de América solamente

Publicada:
— *con reporte de búsqueda internacional*

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, refiérase a "Las Notas Guías sobre Códigos y Abreviaturas" que aparecen al comienzo de cada emisión regular de la Gaceta PCT.

(54) Título: SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIAS MINERALES MOLIDAS, CON CARGA IÓNICA BAJA Y SUS UTILIZACIONES

(57) Resumen: La invención concierne al uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como agente de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa que permite obtener suspensiones acuosas de materias minerales afinadas, de concentración de materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™ baja y estable en el tiempo, que tiene la propiedad de presentar una superficie pigmentaria cuya carga iónica, determinada por titración iónica, es baja. La invención concierne a las suspensiones acuosas de materias minerales obtenidas y a sus utilizaciones en los ámbitos del papel, de la pintura y de las materias plásticas.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
21 mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/041882 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : C08F 220/32

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/IB2003/005063

(22) Date de dépôt international : 6 novembre 2003 (06.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/14001 8 novembre 2002 (08.11.2002) FR

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

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : GANE, Patrick, A., C. [GB/CH]; Studenweg 8, CH-4852 Rothrist (CH). BURI, Matthias [CH/CH]; Mittelweg 20, CH-4852 Rothrist (CH). KARTH, Beat [CH/CH]; Erlenweg 16, CH-3363 Oberoenz (CH).

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

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :
— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour la désignation suivante US*
— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: AQUEOUS SUSPENSIONS OF GROUND MINERAL MATERIALS, WITH LOW ION LOAD AND THEIR USES

(54) Titre : SUSPENSIONS AQUEUSES DE MATIERES MINERALES BROYEES,FAIBLEMENT CHARGEES IONIQUEMENT ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns the use of a water-soluble copolymer with low ion content as agent for assisting grinding of mineral materials in aqueous suspension allowing to obtain aqueous suspensions of refined mineral materials, having dry matter concentration which may be high, low and time-stable Brookfield™ viscosity, exhibiting a pigment surface whereof the ion load, measured by ion titration, is low. The invention also concerns the resulting aqueous suspensions of mineral materials and their uses in paper, paint and plastic materials.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'un copolymère faiblement ionique et hydrosoluble comme agent d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse permettant d'obtenir des suspensions aqueuses de matières minérales affinées, de concentration en matière sèche pouvant être élevée, de viscosité BrookfieldTM faible et stable dans le temps, ayant la propriété de présenter une surface pigmentaire dont la charge ionique, déterminée par titration ionique, est faible. L'invention concerne les suspensions aqueuses de matières minérales obtenues et leurs utilisations dans les domaines du papier, de la peinture et des matières plastiques.

WO 2004/041882 A1

SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIAS MINERALES MOLIDAS, CON CARGA IÓNICA BAJA Y SUS UTILIZACIONES

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCIÓN

La invención concierne al uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como agente de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa que permite obtener suspensiones acuosas de materias minerales afinadas, de concentración de materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™ baja y estable en el tiempo, que tiene la propiedad de presentar una superficie pigmentaria cuya carga iónica, determinada por titración iónica, es baja.

La invención concierne a las suspensiones acuosas de materias minerales obtenidas y a sus utilizaciones en los ámbitos del papel, de la pintura y de las materias plásticas.

107

SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIAS MINERALES MOLIDAS, CON CARGA IÓNICA BAJA Y SUS UTILIZACIONES

La presente invención concierne al ámbito técnico de las suspensiones de materias minerales y sus aplicaciones en los ámbitos del papel, de la pintura y de las materias plásticas y más especialmente sus aplicaciones papeleras con el objetivo de mejorar o bien el procedimiento de fabricación de la hoja de papel, o bien el procedimiento de tratamiento de la hoja, o bien las propiedades de la hoja.

La invención concierne en primer lugar a las suspensiones acuosas o "slurries" de materias minerales afinadas, de concentración de materia seca que puede ser elevada, débilmente cargadas iónicamente y de viscosidad Brookfield™ baja y estable en el tiempo, es decir concierne a las suspensiones acuosas de materias minerales afinadas, de concentración de materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™ baja y estable en el tiempo y que tiene una superficie pigmentaria cuya carga iónica determinada por titración iónica, es débil.

Estas suspensiones acuosas se destinan a aplicaciones pigmentarias en el ámbito del papel, de la pintura y de las materias plásticas y se destinan más especialmente a aplicaciones papeleras tales como el estucado del papel y/o el tratamiento de superficie del papel o bien incluso tales como la carga de masa durante la fabricación de las hojas de papel, cartón o similar.

Este uso en carga de masa puede ser directo como composición de carga de masa durante la fabricación de las hojas de papel, cartón o similar o puede ser indirecta como composición de reciclado de rotos de estucados cuando las composiciones de reciclado de rotos de estucados se utilizan durante la fabricación de las hojas de papel, cartón o similar.

La invención también concierne al uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como agente de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa que permite obtener las suspensiones acuosas o "slurries" de dichas materias afinadas, de concentración de materia seca que puede ser elevada, de viscosidad

Brookfield™ baja y estable en el tiempo que tiene la propiedad de presentar una superficie pigmentaria cuya carga iónica, determinada por titración iónica, es baja.

La invención también concierne al uso de este mismo copolímero como agente dispersante de la torta de filtración obtenido en una etapa intermedia de la fabricación de suspensiones de materias minerales afinadas, de concentración de materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™ baja y estable en el tiempo y que tiene una superficie pigmentaria cuya carga iónica, determinada por titración iónica, es baja, teniendo lugar esta etapa intermedia después de la molienda y antes de la reconcentración térmica.

La invención también concierne a dicho agente de ayuda a la molienda que permite la obtención de suspensiones acuosas de dichas materias minerales afinadas, de concentración de materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™ baja y estable en el tiempo y que tiene una superficie pigmentaria cuya carga iónica, determinada por titración iónica, es baja.

La presente invención concierne además al procedimiento de molienda que implanta dicho agente de ayuda a la molienda.

Además, la invención concierne al uso de estas suspensiones acuosas de materias minerales antes o después de secado o re-dispersión después de secado en el ámbito del papel, de la pintura y después del secado en el ámbito de las materias plásticas y más especialmente en el ámbito del papel para aplicaciones papeleras tales como en particular el estucado del papel y/o el tratamiento de superficie del papel o bien incluso como la carga de masa, que utiliza una composición directa de carga de masa o una composición de reciclado de rotos de estucados.

También concierne al uso de estas suspensiones acuosas de materias minerales en un procedimiento de secado después de molienda.

Ésta concierne por último a los papeles, cartones o similares fabricados y/o estucados según la invención.

En el procedimiento de fabricación de una hoja de papel, cartón o similar, el hombre del arte sustituye cada vez más frecuentemente una parte de las fibras de celulosa costosas por materias minerales más barata con el fin de reducir el coste del papel, a la vez que mejora sus propiedades.

Estas materias minerales bien conocidas del profesional son por ejemplo el carbonato de calcio y diversas cargas similares como la dolomía, el yeso, el hidróxido de calcio, el blanco satén, el dióxido de titanio o incluso las cargas mixtas a base de carbonatos de diversos metales como en particular el calcio asociado al magnesio y similares, diversas materias como el talco o similares, y las mezclas de estas cargas entre ellas, como por ejemplo las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas carbonato de calcio natural con el hidróxido de aluminio, la mica o aún con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio.

Desde hace tiempo, es conocido el uso como agente de ayuda a la molienda de los polímeros hidrosolubles a base de ácido poliacrílico o de sus derivados (FR 2 488 814, FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 100 948, EP 0 129 329, EP 0 542 643, EP 0 542 644) para suministrar suspensiones minerales acuosas que cumplen los criterios de fineza y de viscosidad indicados anteriormente, pero estos agentes de ayuda a la molienda son polímeros y/o copolímeros de tipo aniónico que presentan el inconveniente de necesitar la incorporación de compuestos catiónicos durante el procedimiento de fabricación de la hoja de papel cuando las suspensiones minerales acuosas que los contienen se utilizan en estas operaciones de fabricación de la hoja.

El usuario final busca por lo tanto minimizar la demanda de agente polímero catiónico durante la fabricación del papel, y eso para cualquier diámetro mediano y/o para cualquier punto de la curva granulométrica de las partículas de materias minerales utilizadas.

Para solucionar este problema, el profesional conoce a fecha de hoy la solución recomendada en la demanda de patente FR 2 810 261 que tiene el inconveniente de no convenir totalmente al usuario final ya que aunque permite obtener suspensiones acuosas de materias minerales débilmente cargadas iónicamente, esta solución

conocida no permite tener suspensiones de carga iónica suficientemente débil para corresponder a la necesidad del usuario final.

Además, el papelero usuario final encuentra el problema de implantación de salsas de estucado no lo suficientemente estables durante las operaciones de estucado del papel. El profesional, que conoce este problema busca también poner a punto suspensiones acuosas de materias minerales que permitan la obtención de salsas de estucado que tengan una muy buena estabilidad incluso con baja anionicidad y eso para cualquier diámetro mediano y/o para cualquiera punto de la curva granulométrica de las partículas de materias minerales utilizadas.

Enfrentado a los problemas indicados anteriormente, el Solicitante ha entonces, sorprendentemente, puesto a punto suspensiones acuosas de sustancias minerales afinadas de concentración de materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™ baja y estable en el tiempo, y que tienen una superficie pigmentaria cuya carga iónica, determinada por titración iónica, es muy baja, suspensiones cuya implantación, en procedimientos de fabricación del papel como la carga de masa o en procedimientos de tratamiento de la hoja de papel como el estucado, permiten solucionar los problemas indicados anteriormente.

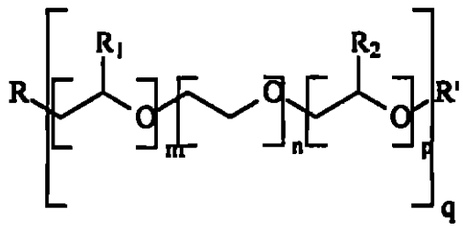
Estas suspensiones acuosas de materias minerales afinadas de concentración de materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™ baja y estable en el tiempo, y que tiene una superficie pigmentaria cuya carga iónica, determinada por titración iónica, es baja, son obtenidas por el uso de un copolímero débilmente cargado, como agente de ayuda a la molienda de materia mineral en suspensión acuosa, o por el uso de este mismo copolímero como agente dispersante de la torta de filtración obtenido en una etapa intermedia de la fabricación de la suspensión, teniendo lugar esta etapa intermedia después de la molienda y eventualmente antes de un procedimiento de concentración tanto física como térmica.

Dichas suspensiones acuosas de sustancias minerales afinadas de concentración de materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™ baja y estable en el tiempo, y que tiene una superficie pigmentaria cuya carga iónica, determinada por

titración iónica, es baja se caracterizan en que contienen, como agente de ayuda a la molienda, un copolímero compuesto:

a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



en la cual:

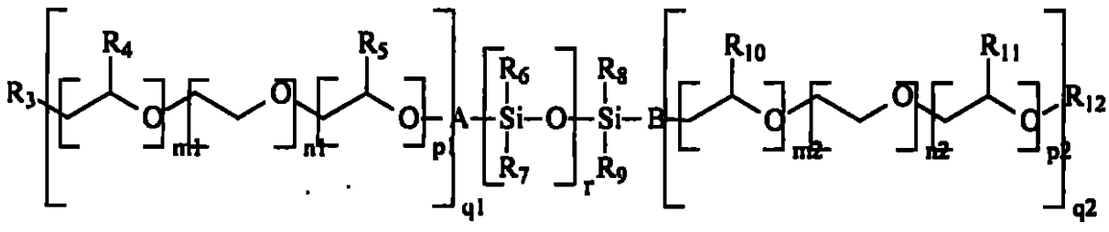
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,

- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de al menos un monómero organofluorado u organosilicado, elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

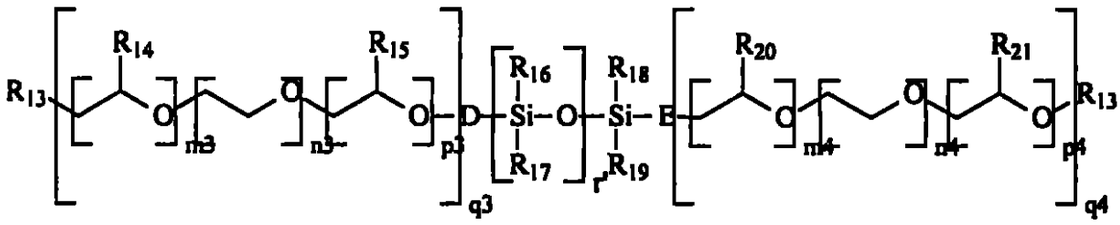
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-

benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIc):

en la cual:



- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

e) eventualmente de al menos un monómero reticulante elegido de manera no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros,

siendo la suma de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100%.

y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método descrito en la publicación Vollmert "Outlines of macromolecular chemistry" volumen III, Vollmert Verlag, Karlsruhe 1985 y por implantación de una solución de agua bipermutada y de un tubo capilar definido por la norma DIN 53101/0a, de

constante 0,005 y de diámetro igual a 0,53 mm. Este método será denominado en la presente demanda "método de visco. intrínseca".

Un segundo método de determinación de la viscosidad intrínseca que puede utilizarse, pone en obra una solución de NaCl a 6% y el mismo material que el anteriormente descrito.

En los ejemplos donde este segunda método se utiliza además de la primera, los valores de viscosidad intrínseca obtenidas por este segundo método corresponden a la segundo valor indicada.

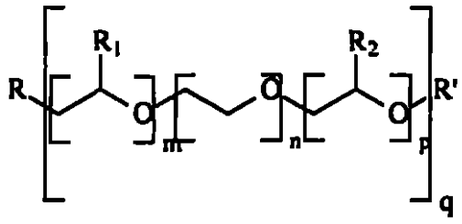
De esta forma, con el fin de minimizar la demanda en agente catiónico durante la fabricación del papel, y eso para cualquier diámetro mediano y/o para cualquier punto de la curva granulométrica de las partículas de materias minerales utilizadas así como para suministrar, durante el estucado del papel, salsas de estucado que tengan una muy buena estabilidad y eso para cualquier diámetro mediano y/o para cualquier punto de la curva granulométrica de las partículas de materias minerales utilizadas, el primer objetivo de la invención es suministrar dichas suspensiones acuosas de sustancias minerales afinadas que contiene los copolímeros indicados anteriormente.

Otro objetivo de la invención es el uso, como agente de ayuda a la molienda de sustancias minerales en suspensión acuosa o como agente dispersante de la torta de filtración obtenido en una etapa intermedia de la fabricación de la suspensión, teniendo lugar esta etapa intermedia después de la molienda y eventualmente antes de un procedimiento de concentración térmico, de un copolímero compuesto:

a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido

acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, alliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o

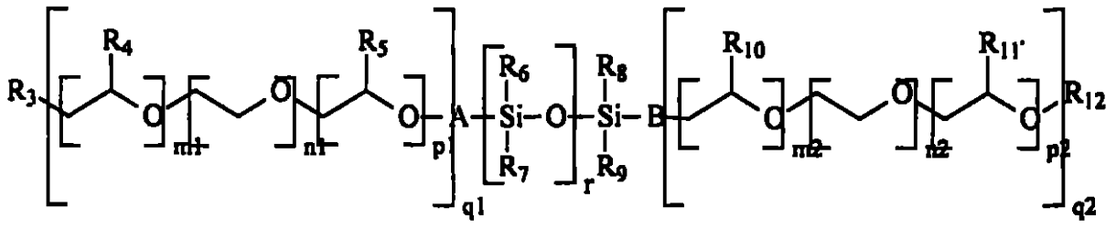
vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de al menos un monómero organofluorado u organosilicado, elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico,

crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

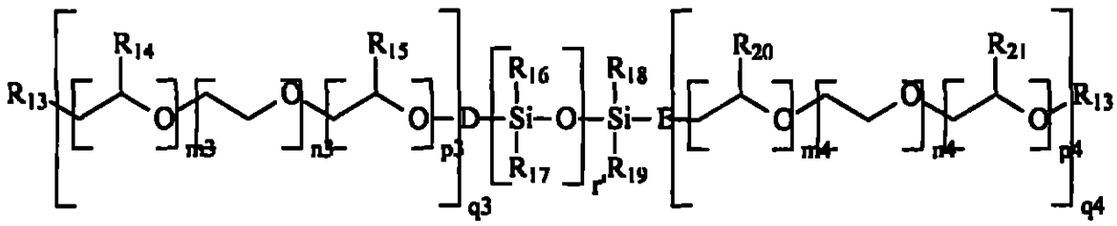
$$R - A - Si\,(OB)_3$$

en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

120

con fórmula (IIc):



en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

e) de al menos un monómero reticulante elegido de manera no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los malcatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros,

siendo la suma de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100%,

y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g medida según el método mencionada anteriormente.

Un objetivo adicional de la invención es suministrar un procedimiento de molienda en suspensión acuosa de partículas minerales que utiliza dichos copolímeros seleccionados como agente de ayuda a la molienda.

Dichos copolímeros que se utilizan según la invención presentan además la ventaja de reducir la formación de espuma durante las operaciones físicas como la molienda y/o el bombeo y/o la agitación de las materias minerales.

Además, otro objetivo de la invención es el uso de estas suspensiones acuosas minerales afinadas tal cual o después de secado en el ámbito del papel, de la pintura y de las materias plásticas.

De manera más particular, otro objetivo de la invención radica en el uso de estas suspensiones acuosas minerales afinadas en el campo de la carga de masa del papel, y más especialmente en las aplicaciones denominadas "wet-end" es decir en los procedimientos de fabricación de la hoja de papel, cartón o similares donde éstas se utilizan como carga de masa, de manera directa o indirecta.
Otro objetivo también radica en el uso de estas suspensiones acuosas minerales afinadas en el tratamiento de la hoja de papel, cartón o similares donde son utilizadas como carga de salsa de estucado.

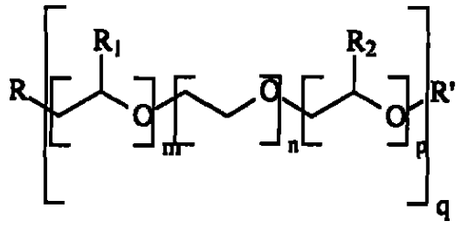
Otro objetivo también radica en el uso de estas suspensiones acuosas minerales afinadas en el ámbito de las materias plásticas como las poliolefinas tanto de la baja densidad (LLDPE) como de alta densidad (HMW-HDPE), o las membranas respirables, o aún como los cloruros de polivinilo (PVC) y más especialmente en el campo de los PVC como los PVC rígidos o flexibles.

Estos objetivos se alcanzan gracias al uso, como agente de ayuda a la molienda de un copolímero constituido:

a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos

carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,

- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,

- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,

- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico,

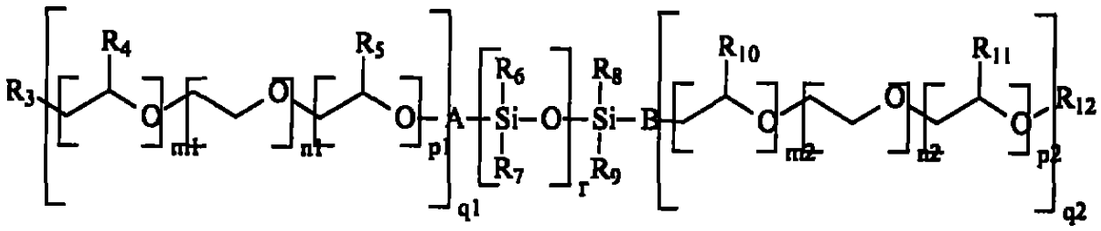
crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de al menos un monómero organofluorado u organosilicado, elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así

como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

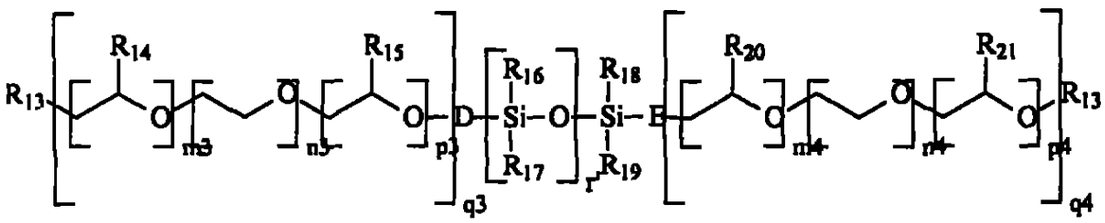
con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIc):



en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus

mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

e) eventualmente de al menos un monómero reticulante elegido de manera no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros,

siendo el total de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100 %,
y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g medida según el método mencionada anteriormente.

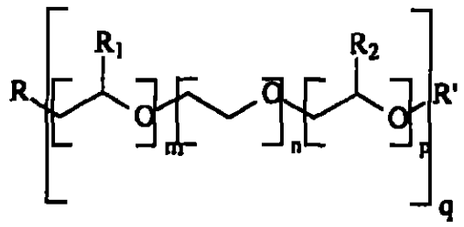
Más especialmente, las suspensiones acuosas de sustancias minerales afinadas según la invención se caracterizan en que dicho copolímero está constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 %, preferentemente de 3 % a 25 % y muy preferentemente de 4 % a 15 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función *monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica* y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros

128

de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de 97,9 % a 4,9 %, preferentemente de 95 % a 65 % y muy preferentemente de 92 % a 78 % de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como

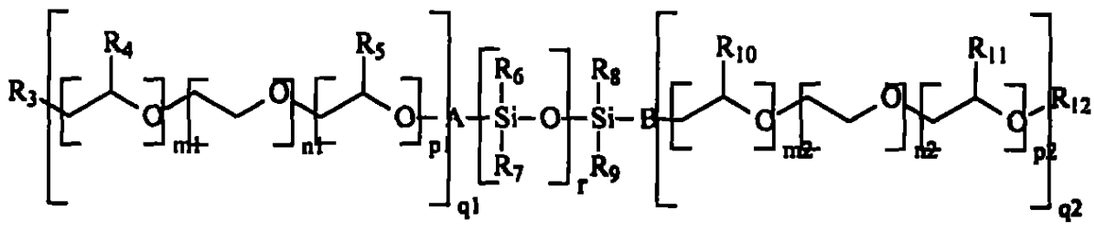
por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-bencilurctano, alilurctano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0,1 % a 50 %, preferentemente de 0,2 % a 10 % y muy preferentemente de 0,3 % a 5 % de al menos un monómero organofluorado u organosilicado, elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así

como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

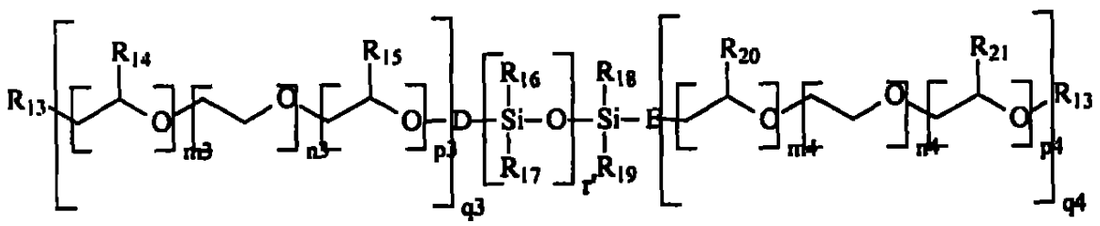
con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIc):



en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) de 0 % a 50 %, preferentemente de 0 % a 10 % y muy preferentemente de 0 % a 5 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al

menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

e) de 0 % a 5 %, preferentemente de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido de manera no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros,

siendo la suma de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100%,

y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método mencionada anteriormente.

De manera aún más particular, las suspensiones acuosas de materias minerales según la invención, se caracterizan en que contienen de 0,05 % a 10 % de dicho copolímero en peso seco con respecto al peso seco de sustancias minerales.

De una manera también particular, las suspensiones acuosas de materias minerales según la invención, se caracterizan en que dicho copolímero está bajo su forma ácida, o parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización.

Estos agentes de neutralización son los que disponen de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente como por ejemplo para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como por ejemplo la estearilamina, las

etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, el amino metil propanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, al igual que por los cationes trivalentes, entre los cuales en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

Otra variante de la invención consiste en que las suspensiones acuosas de materias minerales según la invención, contienen de 0,05 % a 10 % de dicho copolímero en peso seco con respecto al peso seco de sustancias minerales y al menos otro dispersante o agente de ayuda a la molienda.

Este otro dispersante o agente de ayuda a la molienda es entonces elegido entre los dispersantes o agentes de ayuda a la molienda bien conocidos por el profesional como en particular los homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico bajo sus formas ácidas, o parcial o totalmente neutralizados por uno o varios agentes de neutralización, siendo los agentes de neutralización elegidos entre la misma lista que la anteriormente mencionada, o están elegidos entre los dispersantes o agentes de ayuda a la molienda como en particular los donantes de iones H_3O^+ entre los cuales se puede mencionar preferentemente el ácido fosfórico y/o sus sales con bases mono y/o divalentes tales como la sosa o la cal.

De manera particular, las suspensiones acuosas de materias minerales según la invención contienen de 0,05 % a 1,0 %, en peso seco con respecto al peso seco de sustancias minerales, de otros dichos dispersantes o agentes de ayuda a la molienda.

De manera también particular, las suspensiones acuosas de materias minerales según la invención se caracterizan en que éstas tienen un contenido en materia seca incluida entre 15 % y 85 % en peso, y preferentemente entre 40% y 80%, y más preferentemente entre 50 % y 78 %.

Además, las suspensiones acuosas de materias minerales según la invención se caracterizan en que las materias minerales están elegidas entre el carbonato de calcio, y

diversas cargas análogas como la dolomía, el yeso, el hidróxido de calcio, el blanco satén, el dióxido de titanio, el trihidróxido de aluminio o incluso las cargas mixtas a base de carbonatos de diversos metales como en particular el calcio asociado al magnesio y análogas, diversas materias como el talco o análogas, y las mezclas de estas cargas entre ellas, como por ejemplo las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, los caolines, los caolines calcinados, la mica o aún con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio.

Preferentemente las suspensiones acuosas de materias minerales según la invención se caracterizan en que la materia mineral es carbonato de calcio como carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

Estas suspensiones acuosas de materias minerales según la invención también se caracterizan en que la materia mineral presenta un diámetro de grano medio medido por Sedigraph™ 5100, incluido entre 50 µm y 0,1 µm, preferentemente entre 5 µm y 0,2 µm y muy preferentemente entre 2 µm y 0,5 µm.

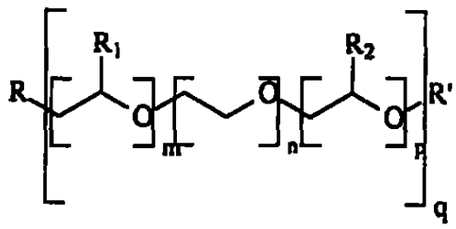
Estas suspensiones acuosas de materias minerales según la invención también se caracterizan en que tienen un pH incluido entre 7,5 y 13, preferentemente entre 8 y 12, y muy preferentemente entre 8,5 y 10.

El uso, según la invención, como agente de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa, de un copolímero se caracteriza en que dicho copolímero se compone

a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico,

isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



en la cual:

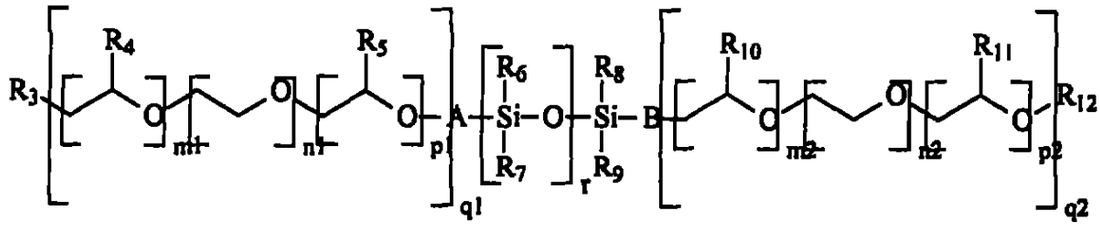
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico,

crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de al menos un monómero organofluorado u organosilicado, elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:



con fórmula (IIa)

en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,

137

- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

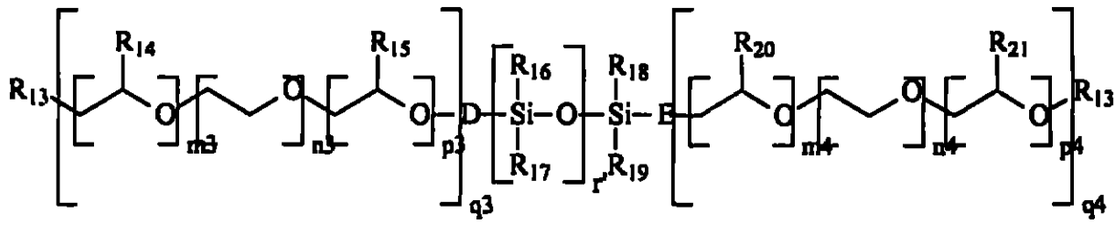
$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIc):



en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

e) eventualmente de al menos un monómero reticulante elegido de manera no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros,

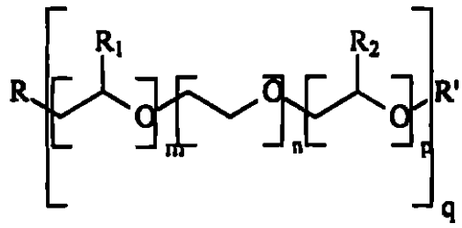
siendo la suma de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100%,
y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método mencionada anteriormente.

Más especialmente, el uso del copolímero precitado está caracterizado en que dicho copolímero está constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 %, preferentemente de 3 % a 25 % y muy preferentemente de 4 % a 15 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los

hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de 97,9 % a 4,9 %, preferentemente de 95 % a 65 % y muy preferentemente de 92 % a 78 % de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

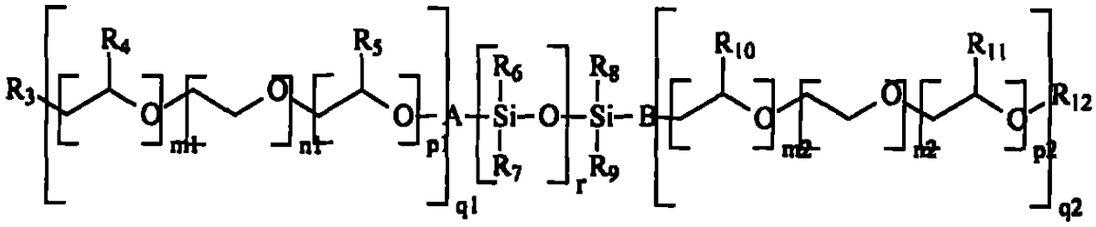
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0,1 % a 50 %, preferentemente de 0,2 % a 10 % y muy preferentemente de 0,3 % a 5 % de al menos un monómero organofluorado u organosilicado, elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,

- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,

- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

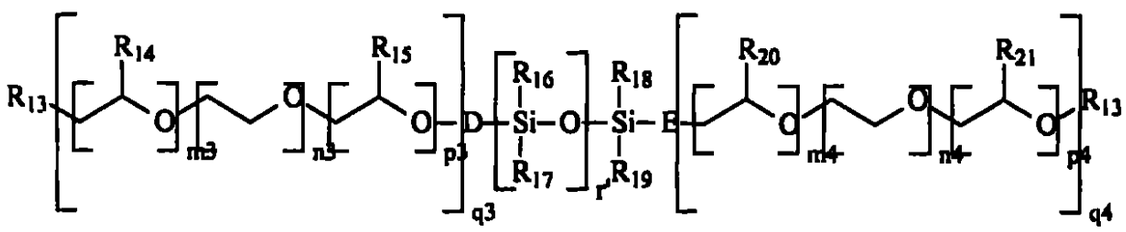
en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

143

- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIc):



en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente preferentemente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como por ejemplo los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) de 0 % a 50 %, preferentemente de 0 % a 10 % y muy preferentemente de 0 % a 5 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

e) de 0 % a 5 %, preferentemente de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido de manera no limitativa en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol, la sucrosa u otros,

siendo el total de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100 %,
y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método mencionada anteriormente.

El copolímero utilizado según la invención se obtiene por procedimientos conocidos de copolimerización radicular en solución, en emulsión directa o inversa, en suspensión o precipitación en disolventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos y de agentes de transferencia conocidos o incluso por procedimientos de polimerización radicular controlada como el método denominado Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), el método denominado Atom Transfer Radical Polymerization

(ATRP), el método denominado Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) o incluso el método denominado Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

Este copolímero obtenido en forma ácida y eventualmente destilado, puede ser también parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o de una función neutralizante polivalente como por ejemplo para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como por ejemplo la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, el amino metil propanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, al igual que por los cationes trivalentes, entre los cuales en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

Cada agente de neutralización interviene entonces según tasas de neutralización propias a cada función de valencia.

Según otra variante, el copolímero procedente de la reacción de copolimerización puede eventualmente antes o después de la reacción de neutralización total o parcial, ser tratado y separado en varias fases, según procedimientos estáticos o dinámicos conocidos por el hombre del arte, por uno o varios disolventes polares pertenecientes en particular al grupo constituido por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, la isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas.

Una de las fases corresponde entonces al copolímero utilizado según la invención como agente dispersante y/o de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa.

La invención también concierne a dicho agente débilmente iónico e hidrosoluble, de ayuda a la molienda de sustancias minerales en suspensión acuosa que tiene la propiedad de estar débilmente cargado. Dicho agente se caracteriza en que es el copolímero anteriormente descrito.

La invención también concierne al procedimiento de molienda que implanta dicho agente de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa.

En la práctica, según la invención, la operación de molienda de la sustancia mineral consiste en afinar en partículas muy finas dicha sustancia con un cuerpo triturante en un medio acuoso mediante el copolímero utilizado como agente de ayuda a la molienda.

Una variante consiste en formar, por introducción de la cantidad total del copolímero, una suspensión acuosa de la sustancia mineral a moler, cuyas partículas tienen una dimensión inicial como máximo de 50 micras.

A la suspensión de la sustancia mineral a moler así formada, se añade el cuerpo triturante de granulometría ventajosamente incluida entre 0,20 milímetro y 4 milímetros. El cuerpo triturante se presenta en general bajo la forma de partículas de materiales tan diversas como el óxido de silicio, el óxido de aluminio, el óxido de zirconio o de sus mezclas así como las resinas sintéticas de alta dureza, los aceros, u otros.

El cuerpo triturante es preferentemente añadido a la suspensión en tal cantidad que la relación en peso entre este material de molienda y la sustancia mineral a moler sea de al menos 2/1, siendo esta relación preferentemente incluida entre los límites 3/1 y 5/1.

La mezcla de la suspensión y del cuerpo triturante está sometida posteriormente a la acción mecánica de agitación, como la que se produce en un moledor industrial clásico de microelementos.

La cantidad de agente de ayuda a la molienda introducido varía de 0,05 % a 10 % en peso seco de dichos copolímeros con respecto a la masa seca de la sustancia mineral a afinar.

El tiempo necesario para obtener una excelente fineza de la sustancia mineral después de molienda varía según la naturaleza y la cantidad de las sustancias minerales a afinar

y según el modo de agitación utilizado y la temperatura del medio durante la operación de molienda.

Otra variante consiste en utilizar una parte del agente de ayuda a la molienda antes de la etapa de molienda y en utilizar el resto de la cantidad del agente de ayuda a la molienda durante la operación de molienda.

Por último, otra variante consiste en no utilizar el copolímero antes de la etapa de molienda y en utilizar toda la cantidad necesaria durante la operación de molienda, la cual se desarrolla en una o varias etapas.

Así, según la invención, el procedimiento de molienda en suspensión acuosa destinado a aplicaciones pigmentarias que consiste en afinar en partículas muy finas una suspensión acuosa de estos materiales minerales se caracteriza en que se utiliza como agente de ayuda a la molienda 0,05% a 10% en peso seco de los polímeros indicados anteriormente con respecto al peso seco de materias minerales antes y/o durante la etapa de molienda.

Otro modo de realización de la invención consiste también en utilizar, además de dicho copolímero utilizado como agente de ayuda a la molienda, al menos otro agente de ayuda a la molienda antes y/o durante la etapa de molienda.

Así, según una variante, el procedimiento de molienda según la invención se caracteriza en que se utiliza como agente de ayuda a la molienda 0,05% a 10 % en peso seco de los polímeros indicados anteriormente con respecto al peso seco de materias minerales y al menos otro dispersante o agente de ayuda a la molienda antes y/o durante la etapa de molienda.

Este otro dispersante o agente de ayuda a la molienda es entonces elegido entre los dispersantes o agentes de ayuda a la molienda bien conocidos por el profesional como en particular los homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico bajo sus formas ácidas, o parcial o totalmente neutralizados por uno o varios agentes de neutralización, siendo los agentes de neutralización elegidos entre la misma lista que la anteriormente mencionada, o están elegidos entre los dispersantes o agentes de ayuda a la molienda

como en particular los donantes de iones H_3O^+ entre los cuales se pueden mencionar el ácido fosfórico y/o sus sales con bases mono y/o divalentes tales como la sosa o la cal.

De manera particular, el procedimiento de molienda según la invención se caracteriza en que se utiliza de 0,05 % a 1,0 %, en peso seco con respecto al peso seco de sustancias minerales, del dicho otro dispersante o agente de ayuda a la molienda.

La temperatura durante la etapa de molienda y para todas las variantes del procedimiento de molienda según la invención está incluida entre 15°C y 150°C, preferentemente entre 50°C y 105°C y muy preferentemente entre 60°C y 98°C.

Para materias minerales que contienen carbonato, el pH durante la etapa de molienda y para todas las variantes del procedimiento de molienda según la invención está incluido entre 6 y 13, preferentemente entre 7,5 y 12 y muy preferentemente entre 8 y 10.

Para materias minerales que no contiene carbonato, el pH durante la etapa de molienda y para todas las variantes del procedimiento de molienda según la invención está incluido entre 2 y 13, preferentemente entre 7,5 y 12 y muy preferentemente entre 8 y 10.

Durante la implantación de estas diversas variantes de molienda, además del problema que resuelve, la invención posee la ventaja de que se forma, durante la molienda, menos espuma durante el uso de las copolímeros que durante el uso de los polímeros del arte anterior.

Otra ventaja de la invención consiste en que las suspensiones acuosas de materias minerales afinadas según la invención tienen siempre granos de materias minerales que tienen, a granulometría equivalente, una superficie específica inferior a los granos de materias minerales de las suspensiones acuosas de materias minerales afinadas según el arte anterior por implantación de poliácrilato. Esta ventaja es perceptible cuando el usuario final utiliza látex en sus formulaciones de estucado.

Así las suspensiones acuosas de materias minerales según la invención están caracterizadas en que los granos de materias minerales tienen, a granulometría

equivalente, una superficie específica BET inferior a los granos de materias minerales de las suspensiones acuosas de materias minerales afinadas mediante agentes de ayuda a la molienda como los poliacrilatos homopolímeros o copolímeros bien conocidos por el hombre del arte.

Las sustancias minerales a afinar según el procedimiento de la invención pueden ser de orígenes muy diversas como el carbonato de calcio, las dolomías, los caolines, los caolines calcinados, el talco, el yeso, el óxido de titanio, o incluso el trihidróxido de aluminio o cualquier otra carga y/o pigmento que deben ser molidas para ser utilizables en aplicaciones tales como la fabricación de los papeles, cartones o similares y son preferentemente carbonato de calcio como el carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

Los papeles fabricados según la invención se caracterizan en que contienen dichas suspensiones acuosas de cargas y/o pigmentos según la invención.

El alcance y el interés de la invención se percibirán mejor gracias a los siguientes ejemplos que no son limitativos.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra, mediante comparación a granulometría idéntica, la reducción de la demanda catiónica de polímero en la masa mediante la implantación de suspensión acuosa de carbonato de calcio que contiene el copolímero utilizado, según la invención, como agente de ayuda a la molienda.

Ensayo nº 1

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza 0,27 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un poliacrilato de sodio y de magnesio de viscosidad intrínseca igual a 7,8ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 65,5 % en peso y que tiene tal granulometría que el 61 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm, y el 30 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida

con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 1,63 µm.

Para ello, se utiliza un moledor industrial del tipo Dyno-Mill™ de cilindro fijo e impulsor giratorio, cuyo cuerpo triturante está constituido por bolas a base de zirconio cuyo diámetro está incluido entre 0,6 y 1 milímetro.

El volumen total ocupado por el cuerpo triturante es de 1000 centímetros cúbicos mientras que su masa es de 2700 g.

La cámara de molienda tiene un volumen de 1400 centímetros cúbicos.

La velocidad circunferencial del moledor industrial es de 10 metros por segundo.
La suspensión de pigmento se recicla a razón de 40 litros por hora.
La salida del Dyno-Mill está equipada con un separador de mallas de 200 micras que permite separar la suspensión resultante de la molienda y el cuerpo triturante.
La temperatura durante cada ensayo de molienda se mantiene a aproximadamente 60°C.

Una hora después del fin de la molienda, se recupera en un frasco una muestra de la suspensión pigmentaria cuya granulometría (% de las partículas inferiores a 2 micras) está medida mediante un granulómetro Sedigraph™ 5100.

La viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide mediante un viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 23°C y una velocidad de rotación de 100 vueltas por minuto con el móvil 3 adecuado.
Después de un tiempo de reposo de 7 días en el frasco, la viscosidad Brookfield™ de la suspensión se mide mediante introducción, en el frasco no agitado, del móvil adecuado del viscosímetro Brookfield™ tipo RVT, a una temperatura de 23°C y una velocidad de rotación de 100 vueltas por minuto (viscosidad AVAG = antes de agitación).

151

Las mismas mediciones de viscosidad Brookfield™ también se efectúan tras agitar el frasco durante 5 minutos y constituyen los resultados de viscosidad APAG (después de agitación).

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos son los siguientes:

E.S. = 65,5 %

Viscosidad (T_0) = 115 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 620 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 155 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio.

La superficie específica BET determinada según la norma ISO 9277 es igual a 7,2 m^2/g.

La demanda catiónica de polímero PDDPC medida, mediante el titrador Mettler DL77 y del detector Mütec PCD 02 por el método de titración catiónica usando 0,005 moles de una solución de 20 % de cloruro de poli(N,N-dimetilo-3,5-dimetileno-piperidinium (PDDPC) vendido por Acros Organics es igual a 12100 µ Val/kg, siendo este valor el valor correspondiente a la carga cero del detector utilizado.

Ensayo n° 2

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza 0,47 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un poliacrilato de sodio y de magnesio de viscosidad intrínseca igual a 7,8ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 90 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 75,8 %

Viscosidad (T_0) = 265 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 726 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 278 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 12,0 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 20220 µ Val/kg.

Ensayo n° 3

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza 0,79 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un poliacrilato de sodio y de magnesio de viscosidad intrínseca igual a 7,8ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 76,5 % en peso y que tiene tal granulometría que el 78 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 77,1 %

Viscosidad (T_0) = 371 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 886 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 412 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 16,2 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 33990 µ Val/kg.

Ensayo n° 4

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza 0,40 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, de

- 14 % de ácido acrílico
- 3 % de ácido metacrílico
- 83 % de metacrilato de polietilenglicol de peso molecular 2000 de viscosidad intrínseca igual a 20,0 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 57 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 71,3 %

Viscosidad (T_0) = 158 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 677 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 254 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 4,9 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 3100 μ Val/kg.

Ensayo n° 5

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza 1,17 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 4 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 μm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 87 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 μm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 72,0 %

Viscosidad (T_0) = 224 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 987 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 248 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 9,6 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 10000 μ Val/kg.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma midiendo el tiempo necesario para formarse una cierta altura de espuma (altura h en cm) y el tiempo que necesita para hacer desaparecer esta espuma (t_{disp}).

En este ensayo, t = 90 segundos para h = 23 cm y t_{disp} = 5 minutos.

Ensayo n° 6

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,40 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

a) 3,0 % de ácido acrílico y 2,0 % de ácido maléico

b) 94,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo vinilo

R' representa el radical metilo

con m = p = 0; n = 114; q= 1 y (m+n+p)q = 114

c) 1,0 % de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

R representa el grupo metacrilato

A representa el radical propilo

B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 39,5 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente (y igual a 30,3 ml/g según el segundo método) para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 59 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 1,41 µm.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

156

E.S. = 75,2 %

Viscosidad (T_0) = 125 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 338 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 127 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 4,8 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 590 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:

t = 600 segundos para h = 6cm y t_{disp} = inmediato.

Estos resultados muestran que se crea mucha menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

Ensayo n° 7

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 1,07 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 90 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 0,83 µm.

157

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 75,4 %

Viscosidad (T_0) = 241 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 359 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 241 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 6,8 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 2340 μ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:

t = 600 segundos para h = 6cm y t_{disp} = inmediato.

Estos resultados muestran que se crea mucha menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

<u>Ensayo n° 8</u>

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 2,10 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 μm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 80 % en peso

158

de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 0,55 µm.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 75,0 %

Viscosidad (T_0) = 717 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 1570 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 697 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 8,4 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 4590 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:

t = 600 segundos para h = 6cm y t_{disp} = inmediato.

Estos resultados muestran que se crea mucha menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

Ensayo n° 9

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,40 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

a) 8,7 % de ácido acrílico y 1,5 % de ácido metacrílico

159

b) 89,4 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con m = p = 0; n = 114; q= 1 y (m+n+p)q = 114

c) 0,4 % de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

R representa el grupo metacrilato

A representa el radical propilo

B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 20,7 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 58 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 71,9 %

Viscosidad (T_0) = 138 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 486 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 159 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 4,8 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 340 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:

t = 510 segundos para h = 23 cm

t_{disp} = 2 minutos.

Estos resultados muestran que se crea mucha menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

Ensayo n° 10

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 1,10 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 9 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 89 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 73,5 %

Viscosidad (T_0) = 164 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 593 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 175 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 7,8 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 2770 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:
t = 510 segundos para h = 23 cm y t_{disp} = 2 minutos.

Estos resultados muestran que se crea mucha menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

Ensayo n° 11

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 2,08 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 9 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 81 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:
E.S. = 74,7 %
Viscosidad (T_0) = 712 mPa.s
Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 2240 mPa.s
Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 686 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 4,8 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 7050 μ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:

t = 510 segundos para h = 23 cm y t_{disp} = 2 minutos.

Estos resultados muestran que se crea mucha menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

Ensayo n° 12

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,40 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

a) 8,7 % de ácido acrílico y 1,5 % de ácido metacrílico
b) 89,5 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:
   R_1 representa el hidrógeno
   R_2 representa el hidrógeno
   R representa el grupo metacrilato
   R' representa el radical metilo
   con m = p = 0; n = 114; q= 1 y (m+n+p)q = 114
c) 0,3 % de un monómero de fórmula (IIb) en la cual
   R representa el grupo vinilo
   A está ausente
   B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 20,4 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener, a partir de un carbonato de

calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 58 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 73,0 %

Viscosidad (T_0) = 144 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 628 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 171 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 4,8 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 880 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:

t = 180 segundos para h = 23 cm y t_{disp} = 3 minutos.

Estos resultados muestran que se crea menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

<u>Ensayo n° 13</u>

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 1,10 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 12 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 90 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 73,1 %

Viscosidad (T_0) = 195 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 731 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 185 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 8,1 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 3760 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:

t = 180 segundos para h = 23 cm y t_{disp} = 3 minutos.

Estos resultados muestran que se crea menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

Ensayo n° 14

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 2,10 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 12 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 83 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 74,3 %

Viscosidad (T_0) = 613 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 3030 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 650 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 11,1 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 7180 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:

t = 180 segundos para h = 23 cm y t_{disp} = 3 minutos.

Estos resultados muestran que se crea menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

Ensayo n° 15

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,40 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

a) 8,5 % de ácido acrílico y 1,5 % de ácido metacrílico

b) 87,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con m = p = 0; n = 114; q= 1 y (m+n+p)q = 114

c) 3,0 % de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

R representa el grupo metacrilato

A representa el radical propilo

B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 23,2 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 58 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 73,7 %

Viscosidad (T_0) = 156 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 733 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 197 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 4,9 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 1280 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:

t = 150 segundos para h = 23 cm y t_{disp} = 4 minutos.

Estos resultados muestran que se crea menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

Ensayo n° 16

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 1,25 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 15 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 87 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 75,9 %

Viscosidad (T_0) = 196 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 642 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 189 mPa.s

168

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 7,6 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 4150 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:
t = 150 segundos para h = 23 cm y t_{disp} = 4 minutos.

Estos resultados muestran que se crea menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

Ensayo n° 17

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 2,08 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 15 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 81 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 77,0 %

Viscosidad (T_0) = 648 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 2840 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 747 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET igual a 9,3 m^2/g y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 6900 μ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:

t = 150 segundos para h = 23 cm y t_{disp} = 4 minutos.

Estos resultados muestran que se crea menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

Ensayo n° 18

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,79 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un copolímero compuesto, expresado en peso, por:

a) 8,5 % de ácido acrílico y 1,5 % de ácido metacrílico

b) 87,0 % de un monómero de fórmula (I) en la cual:

R_1 representa el hidrógeno

R_2 representa el hidrógeno

R representa el grupo metacrilato

R' representa el radical metilo

con m = p = 0; n = 114; q= 1 y (m+n+p)q = 114

c). 3,0 % de un monómero de fórmula (IIb) en la cual

R representa el grupo vinilo

A está ausente

B representa el radical metilo

de viscosidad intrínseca igual a 20,0 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 63 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 74,5 %
Viscosidad (T_0) = 145 mPa.s
Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 285 mPa.s
Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 112 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.
Se obtiene una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 2500 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

Ensayo n° 19

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 1,10 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 18 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las

mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 93 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 74,0 %

Viscosidad (T_0) = 249 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 1260 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 279 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 4040 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

Ensayo n° 20

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 2,10 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 18 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75 % en peso y que tiene tal granulometría que el 83 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

172

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 74,3 %

Viscosidad (T_0) = 808 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 3000 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 802 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 7710 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

Ensayo n° 21

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,27 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 65,1 % en peso y que tiene tal granulometría que el 60 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm, y el 33 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 1.50 µm.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 65,1 %

Viscosidad (T_0) = 183 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 354 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 205 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 410 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:

t = 600 segundos para h = 6cm y t_{disp} = inmediato.

Estos resultados muestran que se crea mucha menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

Ensayo n° 22

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,40 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 76,0 % en peso y que tiene tal granulometría que el 74 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm, y el 39 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 1.25 µm.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 76,0 %
Viscosidad (T_0) = 295 mPa.s
Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 505 mPa.s
Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 195 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 550 μ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

En este ensayo, se ha efectuado una medición de espuma con el mismo modo operatorio que en el ensayo n° 5 y se obtiene:
t = 600 segundos para h = 6cm y t_{disp} = inmediato.

Estos resultados muestran que se crea mucha menos espuma que en el ensayo del arte anterior.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la relación entre la retención de las cargas en carga de masa y la demanda catiónica de polímero.

Ensayo n° 23

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza 0,27 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un poliacrilato de sodio y de magnesio de viscosidad

intrínseca igual a 7,8ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 65,5 % en peso y que tiene tal granulometría que el 61 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm, y el 30 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 1,63 µm.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 65,5 %

Viscosidad (T_0) = 115 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 620 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 155 mPa.s

La determinación de la retención de cargas en la masa se efectúa mediante el método descrito a continuación y que simula condiciones que prevalecen para una hoja de papel de gramaje igual a 80 g/m^2 y cargada a 20 % en peso.

El valor de la retención de las cargas responde entonces a la ecuación

$$\text{Retención de las cargas} = \frac{\text{Turb. de la caja llegada} - \text{Turb. wire water}}{\text{Turb. de la caja llegada}} \times 100$$

con Turb. = turbiedad

Turb. de la caja llegada = Turb. de la mezcla fibra-carga – Turb. de la fibra

Para ello, es necesario por lo tanto medir por una parte la turbiedad de la mezcla fibra-carga y por otra parte medir la turbiedad de la fibra sola así como la turbiedad del agua de la tela.

Esta última se mide directamente mediante la lectura del valor de la turbiedad indicada por el Nefelómetro 155 de Defensor AG (Suiza) en unidades NTU (Nephelo Turbidity Unit).

Por otra parte, para determinar la turbiedad de la mezcla fibra-carga, se realiza una mezcla fibra-carga a partir de una mezcla madre formada por dilución de 4 partes de fibras constituidas al 80 % de abedul y un 20 % de pino en 10 litros de agua. Se añade entonces en un dispositivo llamado distribuidor (Rapid-Köthen) 18,2 gramos en seco de la mezcla madre de fibra y 9,8 gramos de la carga seca a probar que se completa con 5 litros de agua. Después de 15 minutos de agitación y una vez añadidas las cantidades indicadas en el cuadro 1 siguiente, un agente retenedor del tipo poliacrilamida comercializado con el nombre Praestol™ PK 422, por Stockhausen, Krefeld, Germany, se obtiene una mezcla que simula las condiciones que prevalecen para una hoja de papel de gramaje igual a 80 g/m^2 y cargada a 20 % en peso.

La mezcla así formada está secada bajo un vacío de 0,2 bares durante más de 2 segundos.

Los valores, a 700 vueltas por minuto, de retención de cargas en la masa, obtenidos mediante la ecuación mencionada anteriormente y en función de la tasa de agente catiónico de ayuda a la retención del tipo poliacrilamida comercializado con el nombre Praestol™ PK 422, por Stockhausen (Alemania) se indican en el cuadro 1 siguiente.

Cuadro 1

0.01% PK 422	0.02% PK 422	0.03% PK 422	0.04% PK 422	0.05% PK 422
5% Retención de carga	14% Retención de carga	26% Retención de carga	29% Retención de carga	31% Retención de carga

Ensayo n° 24

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,40 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener, a

partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 75,8 % en peso y que tiene tal granulometría que el 62 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm, y el 32 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100, correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 1,57 µm.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 75,8 %

Viscosidad (T_0) = 175 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 505 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 195 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

La determinación de la retención de cargas en la masa se efectúa con el mismo modo operatorio y el mismo material que los utilizados en el ensayo anterior.

Los valores, a 700 vueltas por minuto, de retención de cargas en la masa, obtenidas por la ecuación mencionada anteriormente y en función de la tasa de agente catiónico de ayuda a la retención del tipo poliacrilamida comercializado con el nombre Praestol™ PK 422, por Stockhausen (Alemania) están reunidas en el cuadro 2 siguiente.

Cuadro 2

0.01% PK 422	0.02% PK 422	0.03% PK 422	0.04% PK 422	0.05% PK 422
15% Retención de carga	26% Retención de carga	38% Retención de carga	47% Retención de carga	54% Retención de carga

178

La lectura de los cuadros 1 y 2 permite distinguir una mejor retención de las cargas para el ensayo según la invención.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra, mediante comparación a granulometría idéntica, la reducción de la demanda catiónica de polímero en la masa mediante la implantación de suspensión acuosa de carbonato de calcio que contiene el copolímero utilizado, según la invención, como agente de ayuda a la molienda, para diversos procedimientos de molienda.

Ensayo n° 25

Este ensayo ilustra la invención y utiliza, como dispersante antes de la etapa de molienda, 0,1 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un poliacrilato de sodio y de magnesio de viscosidad intrínseca igual a 7,8ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, y como agente de ayuda a la molienda durante la etapa de molienda 0, 27 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm, con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 65,0 % en peso y que tiene tal granulometría que el 59 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm, y el 34 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 1.58 µm.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 65,0 %

Viscosidad (T_0) = 163 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 319 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 185 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 1620 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es inferior a la del arte anterior a granulometría equivalente.

Ensayo n° 26

Este ensayo ilustra la invención y utiliza, como agente de ayuda a la molienda, 1.8 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener mediante una molienda en dos etapas, una suspensión de carbonato de calcio a 74,7 % en peso de materia seca y de tal granulometría que el 98 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm y 78 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100.

Este procedimiento de molienda en dos etapas consiste en moler, durante la primera etapa, una suspensión de carbonato de calcio de diámetro medio inicial igual a 5 µm medido mediante el granulómetro Sédigraph™ 5100 en una suspensión acuosa de carbonato de calcio a una granulometría tal que el 62 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm y el 37 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100, luego se tritura esta suspensión a la granulometría final deseada.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 74,7 %

Viscosidad (T_0) = 750 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 680 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica de carbonato de calcio con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una superficie específica BET del pigmento obtenido, determinada según la norma ISO 9277, igual a 7,5 m^2/g, y una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 4140 µ Val/kg.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra, mediante comparación a granulometría idéntica, la reducción de la demanda catiónica de polímero en la masa mediante la utilización de suspensión acuosa de diferentes materias minerales que contiene el copolímero utilizado, según la invención, como agente de ayuda a la molienda.

Ensayo n° 27

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,40 % en peso seco, con respecto al peso seco de trihidróxido de aluminio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener, a partir de un trihidróxido de aluminio de diámetro mediano igual a 50 µm y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de trihidróxido de aluminio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 51,4 % en peso y que tiene tal granulometría que el 48,8 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm, y el 29,4 %

181

en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 2,00 µm.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 48,8 %

Viscosidad (T_0) = 62 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 115 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 95 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 590 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es baja.

Ensayo n° 28

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,40 % en peso, con respecto al peso seco de talco, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener, a partir de un talco de diámetro mediano igual a 15,7 µm o aún de tal granulometría que el 14 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 5 µm, y el 4 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100 y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de talco triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 28,3 % en peso y que tiene tal granulometría que el 41 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 5 µm, y el 12 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 6,3 µm.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 28,3 %

Viscosidad (T_0) = 219 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 415 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 134 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 520 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es baja.

Ensayo n° 29

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,40 % en peso seco, con respecto al peso seco de caolín, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener, a partir de un caolín de diámetro mediano igual a 0,33 µm o aún de tal granulometría que el 92 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 0,5 µm, y el 4 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 0,2 µm medida con el Sédigraph™ 5100 y en las mismas condiciones operatorias y con el mismo material que en el ensayo n° 1, una suspensión acuosa de caolín triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 15 % en peso y que tiene tal granulometría que el 95 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 0,5 µm, y el 7 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 0,2 µm medida con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 0,30 µm.

Los resultados de concentración de materia seca (E.S.) y de viscosidad Brookfield™ obtenidos con el mismo método de medición que el utilizado en el ensayo n° 1 son los siguientes:

E.S. = 15,0 %

Viscosidad (T_0) = 244 mPa.s

Viscosidad AVAG ($T_{7\ días}$) = 212 mPa.s

Viscosidad APAG ($T_{7\ días}$) = 199 mPa.s

Una vez efectuadas estas mediciones de viscosidad Brookfield™, se procede a la determinación de la superficie específica y de la demanda catiónica con el mismo método que en el ensayo n°1.

Se obtiene una demanda catiónica de polímero PDDPC igual a 420 µ Val/kg.

Se ve así como la demanda catiónica de polímero es baja.

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra, por la medición de brillo y mediante comparación a granulometría idéntica, la estabilidad de la salsa de estucado obtenida por la utilización de una suspensión acuosa de carbonato de calcio según la invención.

Para ello en cada uno de los ensayos del ejemplo, se prepara una salsa de estucado a 68 % de concentración de materia seca, compuesta por:

- 80 partes en seco de la suspensión acuosa de carbonato de calcio a probar,
- 5 partes en seco de una suspensión acuosa de carbonato de calcio más grueso,
- 15 partes de caolín deslaminado,
- 9,5 partes de ligante,
- 0,32 partes de carboximetilo celulosa,
- 0,6 parte de alcohol polivinílico,
- 0,15 parte de blanqueante óptico, y
- 0,4 parte de estearato de calcio.

Una vez preparada de esta forma la salsa de estucado, se mide su viscosidad Brookfield™ mediante un viscosímetro Brookfield™ modelo DV-II+ equipado del móvil correspondiente.

La salsa de estucado preparada se aplica luego sobre un papel de base madera de 53 µm de espesor y de gramaje igual a 82 mediante una estucadora piloto Combiblades de la sociedad Jagenberg GmbH equipada de una hoja de 0,457 mm de espesor.

Se utiliza un cabezal long dwell time aplication con un ángulo de hoja de 45°. La velocidad del estucado es de 1000 m/s y la capa media depositada es de 11 g/m^2 sobre cada cara del papel.

La humedad relativa obtenida para cada papel es del orden de 4,2 % a 4,6 % en peso.

El papel así estucado se calandra luego mediante una supercalandradora de 9 zonas de contacto entre los dos rodillos, comercializado por Kleinewefers.

El diámetro del hierro de calandrado es de 180 mm y de 270 mm con respecto al algodón.

La medición del brillo 75° TAPPI (norma TAPPI T480 os-78) según Lehmann del papel estucado y calandrado, que consiste en pasar la hoja de papel estucado y calandrado en el brillómetro de laboratorio (LGDL-05/2 de Lehmann Messtechnik AG, Suiza) determina el supercalandrado.

Una vez realizada la medición de brillo, las muestras de papel se cortan en formato DIN A3 y son acondicionadas en una habitación climatizada y según la norma DIN EN 20187 para determinación de los valores de brillo 75° DIN según la norma DIN 54 502, y 45° DIN según la norma DIN 54 502.

Ensayo n° 30

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza una suspensión de carbonato de calcio del arte anterior.

Para ello, con el fin de preparar la salsa de estucado a probar y de composición anteriormente descrita, se mezclan, en un recipiente que contiene 20 kg de agua y 0,125 kg de un poliacrilato de sodio de concentración de materia seca igual al 42 % y de viscosidad intrínseca igual al 6,2 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, 22,5 kg de una suspensión acuosa, a 78,2 % de concentración de materia seca, de carbonato de calcio más grueso comercializado por Omya bajo la denominación hydrocarb™ 60 y 356,5 kg de una suspensión acuosa, a 78,5 % de concentración de materia seca, de carbonato de calcio más fino comercializado por Omya bajo la denominación Setacarb™.

Una vez realizada la mezcla de los carbonatos de calcio, se añade bajo una velocidad de agitación media, 52,5 kg de caolín deslaminado comercializado por Caolín International B.V. bajo la denominación Amazon™ 88.

La agitación se mantiene a velocidad media durante 15 minutos y después de la verificación visual de la presencia o no de aglomerados, la agitación continúa hasta la desaparición de los pocos aglomerados o se para si no hay aglomerados.
Se añaden entonces 7,5 kg de una solución acuosa al 15 % de concentración, de carboximetilo de celulosa previamente disuelto durante al menos 20 minutos a al menos 90° C y comercializado por Noviant bajo la denominación CMC Finnfix™ 10.

También se añaden 8,4 kg de una solución acuosa de 25 % de concentración, de alcohol polivinílico previamente disuelto durante al menos 20 minutos a al menos 90° C y comercializada por Clariant bajo la denominación Mowiol™ 4-98.

Como ligante, se añaden entonces 28 kg de una dispersión acuosa al 50 % en peso de un estireno-butadieno comercializado por Dow Europe bajo la denominación Dow Latex DL 940 y 38,5 kg de una dispersión acuosa al 50 % en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D.

Por último se añaden 1,9 kg de blanqueante óptico bajo la forma de un derivado acuoso de 4,4-diaminoestilbeno-2,2-ácido disulfónico comercializado por Bayer bajo el nombre Blancophor™ P así como 2,8 kg de una dispersión acuosa al 50 % de concentración de materia seca de un estearato de calcio vendido por Henkel-Nopco AS bajo el nombre Nopcote™ C-104.

Una vez efectuadas estas incorporaciones, la agitación se mantiene durante 15 minutos más.

El pH de la salsa de estucado se controla y ajusta a un valor de aproximadamente 9 mediante una solución de sosa al 10 %.

El contenido de materia seca de la salsa de estucado también se controla y se ajusta a un valor de aproximadamente 68,5 % añadiendo agua eventualmente.

La viscosidad Brookfield™ de la salsa de estucado obtenida medida a 32°C mediante el viscosímetro Brookfield™ modelo DV-II+ equipado del móvil correspondiente es igual a 6100 mPa.s a 20 min^{-1} y 1800 mPa.s a 100 min^{-1}.

Las diversas mediciones de brillo se efectúan según el método mencionado anteriormente y se indican en el cuadro 3 al final del próximo ensayo.

Ensayo n° 31

Este ensayo ilustra la invención y utiliza la suspensión de carbonato de calcio del ensayo n° 26 según la invención.

Para ello, con el fin de preparar la salsa de estucado a probar y de composición anteriormente descrita, se mezclan, en un recipiente que contiene 20 kg de agua y 0,125 kg de un poliacrilato de sodio de concentración de materia seca igual al 42 % y de viscosidad intrínseca igual al 6,2 ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, 22,5 kg de una suspensión acuosa, al 78,2 % de concentración de materia seca, de carbonato de calcio más grueso

187

comercializado por Omya bajo la denominación Hydrocarb™ 60 y 375 kg de la suspensión acuosa de carbonato de calcio del ensayo nº 26 según la invención, a 74,7 % de concentración de materia seca.

Una vez realizada la mezcla de los carbonatos de calcio, se añaden bajo una velocidad de agitación media, 52,5 kg de caolín deslaminado comercializado por Kaolin International B.V. bajo la denominación Amazon™ 88.

La agitación se mantiene a velocidad media durante 15 minutos y después de la verificación visual de la presencia o no de aglomerados, la agitación continúa hasta la desaparición de los pocos aglomerados o se para si no hay aglomerados.

Se añaden entonces 7,5 kg de una solución acuosa al 15 % de concentración, de carboximetilo de celulosa previamente disuelto durante al menos 20 minutos a al menos 90° C y comercializado por Noviant bajo la denominación CMC Finnfix™ 10.

También se añaden 8,4 kg de una solución acuosa al 25 % de concentración, de alcohol polivinílico previamente disuelto durante al menos 20 minutos a al menos 90° C y comercializado por Clariant bajo la denominación Mowiol™ 4-98.

Como ligante, se añaden entonces 28 kg de una dispersión acuosa al 50 % en peso de un estireno-butadieno comercializado por Dow Europe bajo la denominación Dow Latex DL 940 y 38,5 kg de una dispersión acuosa al 50 % en peso de un copolímero de éster acrílico comercializado por BASF bajo la denominación Acronal™ S 360 D.

Por último se añaden 1,9 kg de blanqueante óptico bajo la forma de un derivado acuoso de 4,4-diaminoestilbeno-2,2-ácido disulfónico comercializado por Bayer bajo el nombre Blancophor™ P así como 2,8 kg de una dispersión acuosa al 50 % de concentración de materia seca de un estearato de calcio vendido por Henkel-Nopco AS bajo el nombre Nopcote™ C-104.

Una vez realizadas estas incorporaciones, la agitación se mantiene durante 15 minutos más.

El pH de la salsa de estucado se controla y ajusta entonces a un valor de aproximadamente 9 mediante una solución de sosa al 10 %.

El contenido de materia seca de la salsa de estucado también se controla y se ajusta a un valor de aproximadamente 68,5 % incorporando agua eventualmente.

La viscosidad Brookfield™ de la salsa de estucado obtenida medida a 32°C mediante el viscosímetro Brookfield™ modelo DV-II+ equipado del móvil correspondiente es igual a 3600 mPa.s a 20 min^{-1} y 1200 mPa.s a 100 min^{-1}.

Las diversas mediciones de brillo se efectúan según el método mencionado anteriormente y están reunidos en el cuadro 3 siguiente.

CUADRO 3

	Norma	Unidad	Arte anterior Ensayo nº 32	Invención Ensayo nº 33
papel estucado	1301 ISO 536	g/m²	102	105
Brillo (75°TAPPI) OS	TAPPI	%	75	80
Brillo (75°TAPPI) SS	TAPPI	%	77	82
Brillo (75°DIN) OS	DIN 54 502	%	46	50
Brillo (75°DIN) SS	DIN 54 502	%	48	54
Brillo (45°DIN) OS	DIN 54 502	%	17	23
Brillo (45°DIN) SS	DIN 54 502	%	19	28
Rugosidad (PPS) 1.0 soft OS	ISO 8791-4	µm	0.610	0.579
Rugosidad (PPS) 1.0 soft SS	ISO 8791-4	µm	0.608	0.530

OS = Superficie superior (Oberseite)

SS = Lado de la tela o reverso (Siebseite)

La lectura del cuadro permite constatar que el papel estucado con las salsas de estucado que contienen las suspensiones acuosas de carbonato de calcio según la invención muestran un brillo más elevado cualquiera que sea el ángulo de visión y una rugosidad menor que el papel estucado con salsas de estucado estándar del arte anterior.

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra el uso de la suspensión acuosa según la invención en un procedimiento de secado.

Ensayo nº 32

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza 0,35 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un poliacrilato de sodio y de magnesio de viscosidad intrínseca igual a 7,8ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 36,9 % en peso y que tiene tal granulometría que el 73 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm, y el 46 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 1,17 µm.

La suspensión acuosa obtenida se seca luego mediante un secador del tipo Media Slurry Drier MSD 100 de Nara Machinery CO., LTD.(Japón). La capacidad de secado obtenida es entonces igual a 1220 g/h de producto seco.

Ensayo n° 33

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,45 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 15 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 36,9 % en peso y que tiene tal granulometría que el 74 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm, y el 44 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 1,18 µm.

La suspensión acuosa obtenida está luego secada mediante un secador del tipo Media Slurry Drier MSD 100 de Nara Machinery CO., LTD.(Japón). La capacidad de secado obtenida es entonces igual a 1542 g/h de producto seco, ofreciendo así una ganancia del 21 % en la capacidad de secado.

Ensayo n° 34

Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza 0,45 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, de un poliacrilato de sodio y de magnesio de viscosidad

intrínseca igual a 7,8ml/g según el método denominado método de visco. intrínseca mencionado anteriormente, para obtener a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 0,72 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 33,3 % en peso y que tiene tal granulometría que el 98 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm, y el 84 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 0.60 µm.

La suspensión acuosa obtenida se seca luego mediante un secador del tipo Media Slurry Drier MSD 100 de Nara Machinery CO., LTD.(Japón). La capacidad de secado obtenida es entonces igual a 1018 g/h de producto seco.

Ensayo n° 35

Este ensayo ilustra la invención y utiliza 0,45 % en peso seco, con respecto al peso seco de carbonato de calcio, del copolímero utilizado en el ensayo n° 6 para obtener, a partir de un carbonato de calcio de un diámetro cuya mediana es 0,72 µm, una suspensión acuosa de carbonato de calcio triturado que tiene una concentración de materia seca igual al 33,3 % en peso y que tiene tal granulometría que el 98 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 2 µm, y el 81 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 1 µm medida con el Sédigraph™ 5100 correspondiente a un diámetro cuya mediana es igual a 0.67 µm.

La suspensión acuosa obtenida está luego secada mediante un secador del tipo Media Slurry Drier MSD 100 de Nara Machinery CO., LTD.(Japón). La capacidad de secado obtenida es entonces igual a 1093 g/h de producto seco, conduciendo así a una ganancia del 7 % en la capacidad de secado.

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra el uso de la suspensión acuosa secada de carbonato de calcio según la invención en el ámbito de las materias plásticas y más especialmente en una aplicación PVC, comparando la dispersión, en una formulación de PVC rígido, de una

192

suspensión acuosa secada de carbonato de calcio natural según la invención y según el arte anterior por comparación del comportamiento reológico obtenido.

Para ello, se realiza para cada uno de los ensayos del ejemplo la mezcla correspondiente a la formulación siguiente, en partes, excepto en el ensayo n° 36 que no contiene carbonato de calcio:

PVC EVAPOLSH 6521 comercializado por EVC (Alemania)	100
sulfato tribásico de plomo	1,5
estearato dibásico de plomo	1,3
estearato de calcio	0,6
Cera E	0,05
Carbonato de calcio a probar	30,0

Esta mezcla se realiza en un mezclador Papenmeier a 100°C durante 10 minutos. Las mezclas se gelifican luego sobre un cilindro giratorio a 20 vueltas por minuto a 170°C en un cámara de malaxado del extrusiómetro MP, Göttfert Versión 2.3.0.
El comportamiento reológico se evalúa entonces por la medición del tiempo de gelificación de la mezcla.

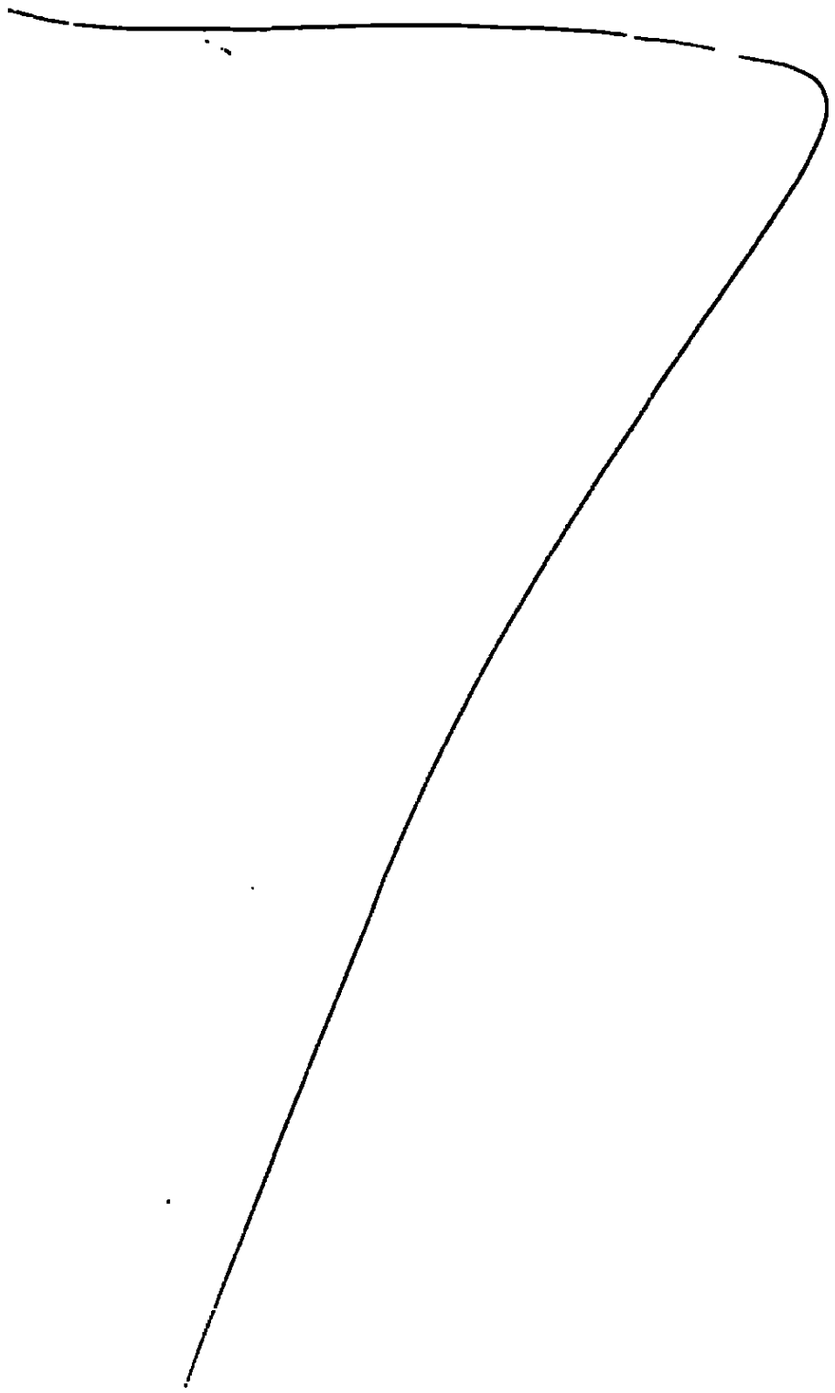
Ensayo n° 36 - Testigo sin carga
Este ensayo es un ensayo testigo que concierne a la formulación mencionada anteriormente pero sin carbonato de calcio.
El tiempo de gelificación obtenido es igual a 738 segundos.

Ensayo n° 37
Este ensayo ilustra el arte anterior y utiliza el producto secado del ensayo n° 32.
El tiempo de gelificación obtenido es igual a 720 segundos para una formulación a 30 partes de carga, es decir una ganancia de 2,5 % con respecto al testigo sin carga.

Ensayo n° 38
Este ensayo ilustra la invención y utiliza el producto secado del ensayo n° 33.
El tiempo de gelificación obtenido es igual a 562 segundos para una formulación a 30 partes de carga, es decir una ganancia de 23,8 % con respecto al testigo sin carga.

La lectura de estos resultados muestra que un producto seco de la invención puede ser ventajosamente utilizado en el campo de las materias plásticas, y más especialmente en formulaciones de PVC rígido.

5



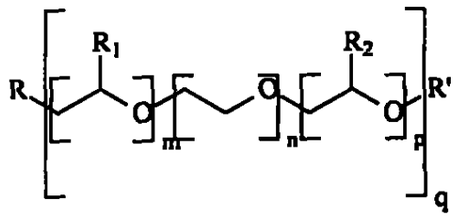
REIVINDICACIONES

1- Suspensión acuosa de materias minerales afinadas, de concentración de materia seca que puede ser elevada, de viscosidad Brookfield™ baja y estable en el tiempo y que tiene una superficie pigmentaria de carga iónica débil caracterizada en que ésta contiene, como agente de ayuda a la molienda, un copolímero compuesto:

a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):

195



en la cual:

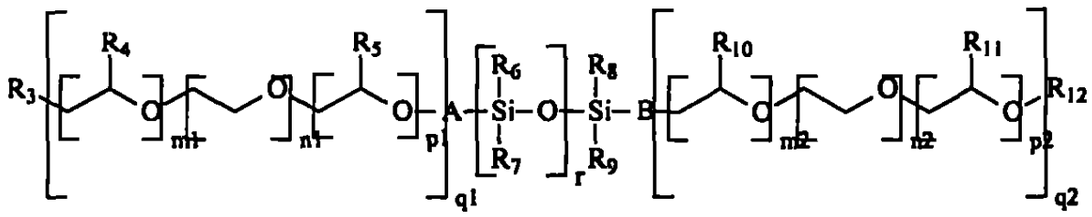
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

196

c) de al menos un monómero organofluorado u organosilicado, elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

197

- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

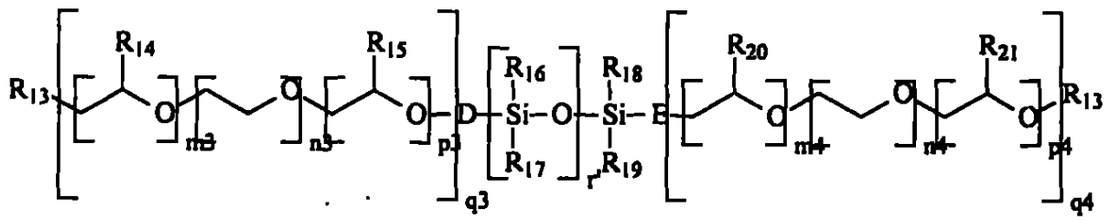
con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIc):



en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,

198

- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil.amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

99

e) eventualmente de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol o la sucrosa,

siendo la suma de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100%,

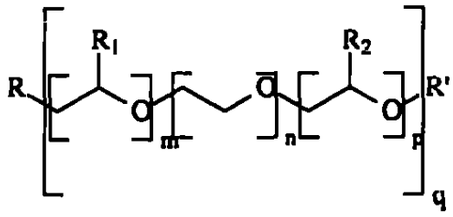
y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

2- Suspensión acuosa de sustancias minerales afinadas según la reivindicación 1 caracterizada en que dicho copolímero está constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 %, preferentemente de 3 % a 25 % y muy preferentemente de 4 % a 15 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los

monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de 97,9 % a 4,9 %, preferentemente de 95 % a 65 % y muy preferentemente de 92 % a 78 % de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



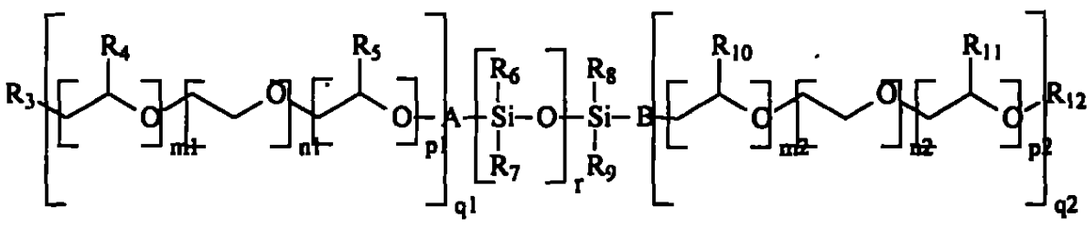
en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0,1 % a 50 %, preferentemente de 0,2 % a 10 % y muy preferentemente de 0,3 % a 5 % de al menos un monómero organofluorado u organosilicado, elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,

- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

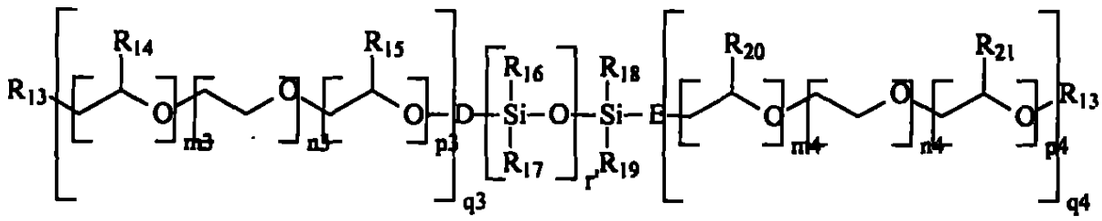
con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIc):



en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,

- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,

- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,

- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,

- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,

- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,

- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) de 0 % a 50 %, preferentemente de 0 % a 10 % y muy preferentemente de 0 % a 5 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

e) de 0 % a 5 %, preferentemente de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol o la sucrosa,

siendo la suma de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100%,
y que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

3- Suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada en que dicho copolímero está bajo su forma ácida, parcialmente neutralizada o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o que disponen de una función neutralizante polivalente tales y como para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, el amino metil propanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, al igual que por los cationes trivalentes, entre los cuales en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

4- Suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada en que ésta contiene de 0,05 % a 10 % de dicho copolímero en peso seco con respecto al peso seco de sustancias minerales.

5- Suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada en que ésta contiene de 0,05 % a 10 % de dicho copolímero en peso seco con respecto al peso seco de sustancias minerales y al menos otro dispersante o agente de ayuda a la molienda.

6- Suspensión acuosa de materias minerales según la reivindicación 5, caracterizada en que el otro dispersante o agente de ayuda a la molienda se elige entre los dispersantes o agentes de ayuda a la molienda como los homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico bajo sus formas ácidas, parcial o totalmente neutralizados por uno o varios agentes de neutralización que dispongan de una función neutralizante monovalente o que disponen de una función neutralizante polivalente tales y como para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, el amino metil propanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, al igual que por los cationes trivalentes, entre los cuales en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada, o elegido entre los dispersantes o agentes de ayuda a la molienda como los donantes de iones H_3O^+ elegidos preferentemente entre el ácido fosfórico y/o sus sales con bases mono y/o divalentes tales como la sosa o la cal.

7- Suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizada en que ésta contiene de 0,05 % a 1,0 %, en peso seco con respecto al peso seco de sustancias minerales, de dicho otro dispersante o agente de ayuda a la molienda.

8- Suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizada en que la materia mineral se elige entre el carbonato de calcio, la dolomía, el yeso, el hidróxido de calcio, el blanco satén, el dióxido de titanio, el trihidróxido de aluminio, la mica, el talco, los caolines, los caolines calcinados, o incluso las cargas mixtas a base de carbonatos de diversos metales como el calcio asociado al magnesio, y las mezclas de estas cargas entre ellas, tal y como las mezclas talco-carbonato de calcio, carbonato de calcio-caolín, o incluso las mezclas carbonato de calcio con el trihidróxido de aluminio, o incluso las mezclas con fibras sintéticas o naturales o incluso las coestructuras de los minerales como las coestructuras talco-carbonato de calcio o talco-dióxido de titanio, y es preferentemente carbonato de calcio

como carbonato de calcio natural elegido entre el mármol, la calcita, la creta o sus mezclas.

9- Suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizada en que la suspensión tiene una concentración de materia seca incluida entre 15 % y 85 % en peso, preferentemente entre 40 % y 80 %, y muy preferentemente entre 50 % y 78 %.

10- Suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizada en que la materia mineral presenta un diámetro de grano medio medido por Sedigraph™ 5100, incluido entre 50 µm y 0,01 µm, preferentemente entre 5 µm y 0,2 µm y muy preferentemente entre 2 µm y 0,3 µm.

11- Suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 1 a 10 caracterizada en que los granos de materias minerales tienen, a granulometría equivalente, una superficie específica BET determinada según la norma ISO 9277 inferior a la de los granos de materias minerales de las suspensiones acuosas de materias minerales afinadas mediante agentes de ayuda a la molienda como los poliacrilatos homopolímeros o copolímeros.

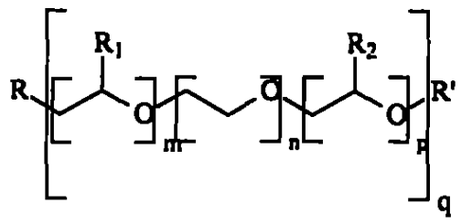
12- Suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 1 a 11 caracterizada en que el pH de la suspensión final está incluido entre 7,5 y 13, preferentemente entre 8 y 12 y muy preferentemente entre 8,5 y 10.

13- Uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble, como agente de ayuda a la molienda de sustancias minerales en suspensión acuosa caracterizado en que dicho copolímero se compone:

a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico,

itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



en la cual:

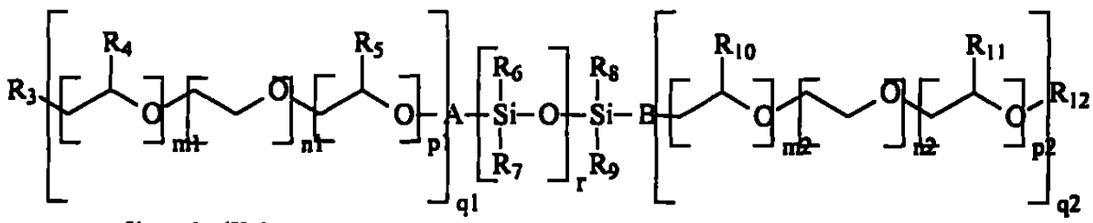
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano,

metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de al menos un monómero organofluorado u organosilicado, elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:



con fórmula (IIa)

en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así

como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

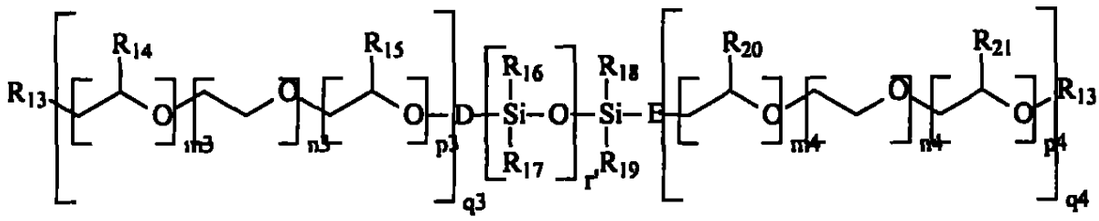
con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIc):



en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los

acrilatos o metacrilatos de alquil o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

e) eventualmente de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol o la sucrosa,

siendo la suma de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100%,

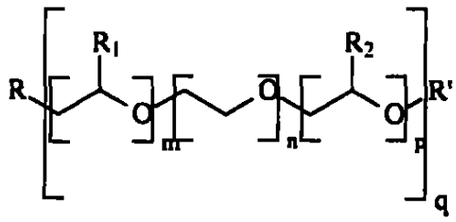
y en que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

14- Uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble como agente de ayuda a la molienda según la reivindicación 13, caracterizada en que dicho copolímero está constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 %, preferentemente de 3 % a 25 % y muy preferentemente de 4 % a 15 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido

acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de 97,9 % a 4,9 %, preferentemente de 95 % a 65 % y muy preferentemente de 92 % a 78 % de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



en la cual:

- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así

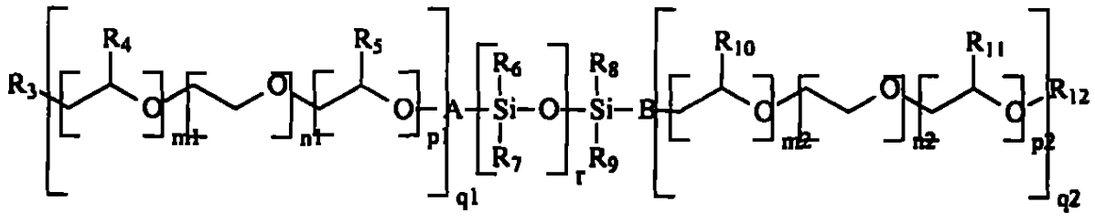
como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0,1 % a 50 %, preferentemente de 0,2 % a 10 % y muy preferentemente de 0,3 % a 5 % de al menos un monómero organofluorado u organosilicado, elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así

como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIb)

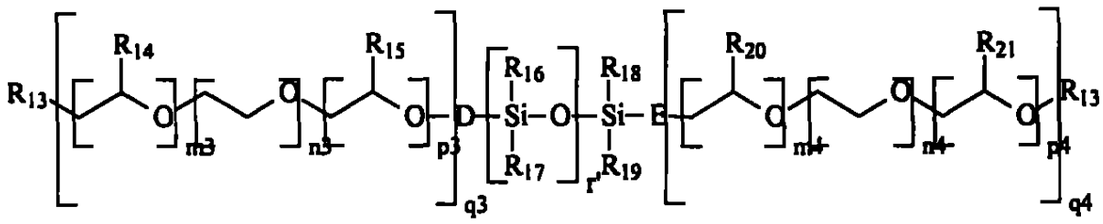
$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIc):

215



en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) de 0 % a 50 %, preferentemente de 0 % a 10 % y muy preferentemente de 0 % a 5 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil

o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

e) de 0 % a 5 %, preferentemente de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol o la sucrosa,

siendo la suma de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100%,

y en que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco intrínseco".

15- Uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble según una cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizado en que dicho copolímero obtenido en forma ácida y eventualmente destilado, puede ser también parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o que disponen de una función neutralizante polivalente tales y como para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, el amino metil propanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, al igual que por

los cationes trivalentes, entre los cuales en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

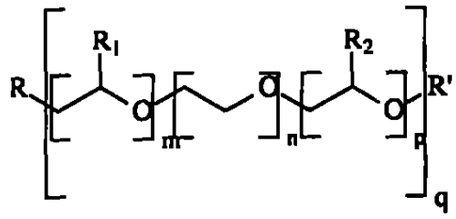
16- Uso de un copolímero débilmente iónico e hidrosoluble según una cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizado en que dicho copolímero procedente de la reacción de copolimerización puede eventualmente antes o después de la reacción de neutralización total o parcial, ser tratado y separado en varias fases, según procedimientos estáticos o dinámicos, por uno o varios disolventes polares pertenecientes al grupo constituido por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas.

17- Agente de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa caracterizado en que dicho agente es un copolímero compuesto:

a) de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

218

b) de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):



en la cual:

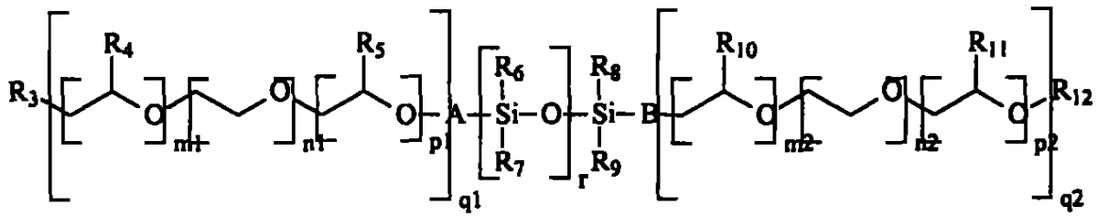
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

219

c) de al menos un monómero organofluorado u organosilicado, elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

220

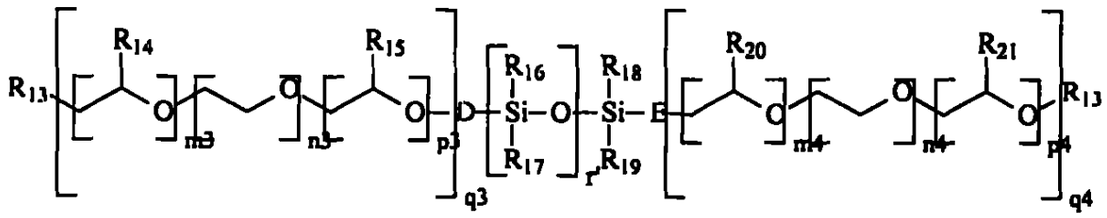
con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIc):



en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,
- r'representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de

los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,

- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) eventualmente de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

e) eventualmente de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol o la sucrosa,

siendo la suma de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100%,

222

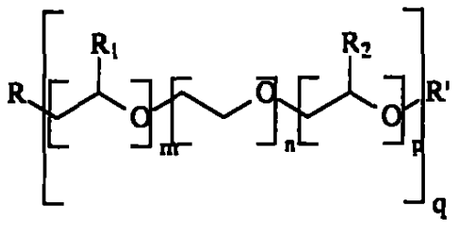
y en que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco intrínseco".

18- Agente de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa según la reivindicación 17 caracterizado en que dicho agente es un copolímero constituido, expresado en peso:

a) de 2 % a 95 %, preferentemente de 3 % a 25 % y muy preferentemente de 4 % a 15 % de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de función monocarboxílica elegido entre los monómeros de insaturación etilénica y de función monocarboxílica como el ácido acrílico o metacrílico o incluso los hemiésteres de diácidos como los monoésteres en C_1 a C_4 de los ácidos maléico o itacónico, o sus mezclas, o de función dicarboxílica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y función dicarboxílica como el ácido crotónico, isocrotónico, cinámico, itacónico, maléico, o incluso los anhídridos de ácidos carboxílicos, como el anhídrido maléico o de función sulfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función sulfónica como el ácido acrilamido-metilo-propano-sulfónico, el metalilsulfanato de sodio, el ácido vinil sulfónico y el ácido estireno sulfónico o bien incluso de función fosfórica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfórica como el ácido vinil fosfórico, el fosfato de metacrilato de etilenglicol, el fosfato de metacrilato de propilenglicol, el fosfato de acrilato de etilenglicol, el fosfato de acrilato de propilenglicol y sus etoxilatos o bien incluso de función fosfónica elegida entre los monómeros de insaturación etilénica y de función fosfónica como el ácido vinil fosfónico, o sus mezclas,

b) de 97,9 % a 4,9 %, preferentemente de 95 % a 65 % y muy preferentemente de 92 % a 78 % de al menos un monómero de insaturación etilénica no iónica de fórmula (I):

223



en la cual:

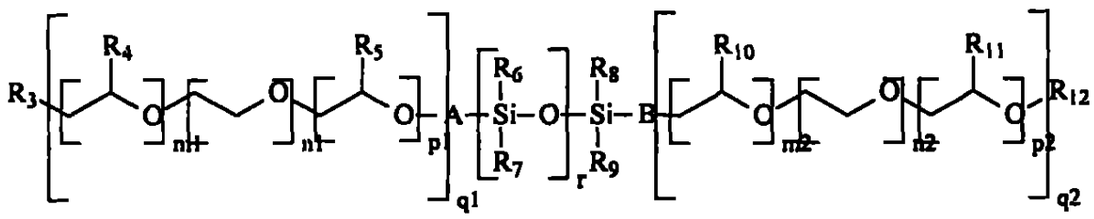
- m y p representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n representa un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q representa un número entero al menos igual a 1 y tal que $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$, y representa preferentemente un número entero como $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$,
- R_1 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_2 representa el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R' representa el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, y representa preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y muy preferentemente un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

o mezcla de varios monómeros de fórmula (I),

c) de 0,1 % a 50 %, preferentemente de 0,2 % a 10 % y muy preferentemente de 0,3 % a 5 % de al menos un monómero organofluorado u organosilicado,

elegido preferentemente entre las moléculas de fórmulas (IIa) o (IIb) o (IIc) o sus mezclas:

con fórmula (IIa)



en la cual:

- m1, p1, m2 y p2 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n1 y n2 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q1 y q2 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ y $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$,
- r representa un número tal que $1 \leq r \leq 200$,
- R_3 representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_4, R_5, R_{10} y R_{11}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_6, R_7, R_8 y R_9, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- R_{12} representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 40 átomos de carbono,
- A y B son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

225

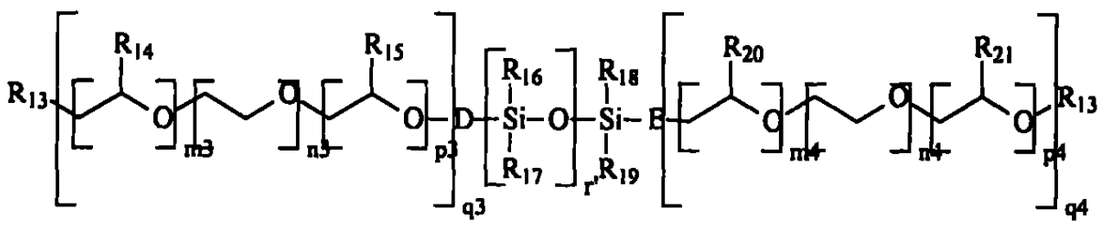
con fórmula (IIb)

$$R - A - Si(OB)_3$$

en la cual:

- R representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- A es un grupo eventualmente presente, que representa entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- B representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con fórmula (IIc):



en la cual:

- m3, p3, m4 y p4 representan un número de meros de óxido de alquileno inferior o igual a 150,
- n3 y n4 representan un número de meros de óxido de etileno inferior o igual a 150,
- q3 y q4 representan un número entero al menos igual a 1 y tal que $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ y $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$,

- r' representa un número tal que $1 \leq r' \leq 200$,
- R_{13} representa un radical que contiene una función insaturada polimerizable, perteneciente al grupo de los vinílicos así como al grupo de los ésteres acrílico, metacrílico, maléico, itacónico, crotónico, vinilftálico así como al grupo de los insaturados uretanos como los acriluretano, metacriluretano, α-α' dimetilo-isopropenil-benciluretano, aliluretano, así como al grupo de los éteres alílicos o vinílicos sustituidos o no, o incluso al grupo de las amidas o de las imidas etilénicamente insaturadas,
- R_{14}, R_{15}, R_{20} y R_{21}, representan el hidrógeno o el radical metilo o etilo,
- R_{16}, R_{17}, R_{18} y R_{19}, representan agrupamientos lineales o ramificados alquil, o aril, o alquilaril, o arilalquil que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o su mezcla,
- D y E son agrupamientos eventualmente presentes, que representan entonces un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

d) de 0 % a 50 %, preferentemente de 0 % a 10 % y muy preferentemente de 0 % a 5 % de al menos un monómero del tipo acrilamida o metacrilamida o sus derivados y sus mezclas como el N-[3-(dimetilamino) propilo] acrilamida o el N-[3-(dimetilamino) propilo] metacrilamida, y sus mezclas, o bien incluso de al menos un monómero no hidrosoluble como los acrilatos o metacrilatos de alquil o sus mezclas, los ésteres insaturados como el metacrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo], o el acrilato de N-[2-(dimetilamino) etilo] o sus mezclas, los vinílicos como el acetato de vinilo, la vinilpirrolidona, el estireno, el alfametilestireno y sus derivados o sus mezclas, o de al menos un monómero catiónico o amonio cuaternario como el cloruro o sulfato de [2-(metacriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [2-(acriloiloxi) etilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(acrilamido) propilo] trimetil amonio, el cloruro o sulfato de dimetil dialil amonio, el cloruro o sulfato de [3-(metacrilamido) propilo] trimetil amonio, o sus mezclas,

e) de 0 % a 5 %, preferentemente de 0 % a 3 % de al menos un monómero reticulante elegido en el grupo constituido por el dimetacrilato de etilenglicol, el trimetilolpropanetriacrilato, el acrilato de alil, los maleatos de alil, el metileno-bis-acrilamida, el metileno-bis-metacrilamida, el tetraliloxietano, los

trialilcianuratos, los éteres alílicos obtenidos a partir de polioles como el pentaeritritol, el sorbitol o la sucrosa,

siendo la suma de los componentes a), b), c), d) y e) igual a 100%,

y en que tiene una viscosidad intrínseca inferior o igual a 100 ml/g determinada según el método denominado "método de visco. intrínseca".

19- Agente de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 17 ó 18 caracterizado en que dicho agente es un copolímero en su forma ácida o parcial o totalmente neutralizado por uno o varios agentes de neutralización que disponen de una función neutralizante monovalente o que disponen de una función neutralizante polivalente tales y como para la función monovalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes alcalinos, en particular el sodio, el potasio, el litio, el amonio o las aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas y/o cíclicas tales como la estearilamina, las etanolaminas (mono-, di-, trietanolamina), la mono y dietilamina, la ciclohexilamina, la metilciclohexilamina, el amino metil propanol, la morfolina, o bien incluso para la función polivalente los elegidos en el grupo constituido por los cationes divalentes alcalinotérreos, en particular el magnesio y el calcio, o incluso el cinc, al igual que por los cationes trivalentes, entre los cuales en particular el aluminio, o incluso por algunos cationes de valencia más elevada.

20- Agente de ayuda a la molienda de materias minerales en suspensión acuosa según la reivindicación 19 caracterizado en que dicho copolímero procedente de la reacción de copolimerización puede eventualmente antes o después de la reacción de neutralización total o parcial, ser tratado y separado en varias fases, según procedimientos estáticos o dinámicos por uno o varios disolventes polares pertenecientes al grupo constituido por el agua, el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, los butanoles, la acetona, el tetrahidrofurano o sus mezclas.

228

21- Procedimiento de molienda de materias minerales en suspensión acuosa que consiste en afinar en partículas muy finas una suspensión acuosa de estos materiales minerales caracterizado en que se utiliza, como agente de ayuda a la molienda antes y/o durante la etapa de molienda, 0,05% a 10 % en peso seco, con respecto al peso seco de materias minerales, del copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, y en que se utiliza eventualmente al menos otro dispersante o agente de ayuda a la molienda antes y/o durante la etapa de molienda.

22- Procedimiento de molienda en suspensión acuosa según la reivindicación 21 caracterizado en que este otro dispersante o agente de ayuda a la molienda se elige entre los dispersantes o agentes de ayuda a la molienda como los homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico bajo sus formas ácidas, o parcial o totalmente neutralizados por uno o varios agentes de neutralización o entre los dispersantes o agentes de ayuda a la molienda como los donantes de iones H_3O^+ elegidos preferentemente entre el ácido fosfórico y/o sus sales con bases mono y/o divalentes tales como la sosa o la cal.

23- Procedimiento de molienda en suspensión acuosa según la reivindicación 22 caracterizado en que se utiliza de 0,05 % a 1,0 %, en peso seco con respecto al peso seco de sustancias minerales, de dicho otro dispersante o agente de ayuda a la molienda.

24- Procedimiento de molienda en suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23 caracterizado en que la temperatura durante la etapa de molienda y para todas las variantes del procedimiento de molienda según la invención está incluida entre 15°C y 150°C, preferentemente entre 50°C y 105°C y muy preferentemente entre 60°C y 98°C.

229

25- Procedimiento de molienda en suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24 caracterizado en que para materias minerales que contienen carbonato, el pH durante la etapa de molienda está incluido entre 6 y 13, preferentemente entre 7,5 y 12 y muy preferentemente entre 8 y 10.

26- Procedimiento de molienda en suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24 caracterizado en que para materias minerales que no contienen carbonato, el pH durante la etapa de molienda está incluido entre 2 y 13, preferentemente entre 7,5 y 12 y muy preferentemente entre 8 y 10.

27- Uso de la suspensión acuosa de materias minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el ámbito del papel, de la pintura y de las materias plásticas.

28- Uso de la suspensión acuosa de materias minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 antes o después secado o redispersión después de secado en el ámbito del papel, de la pintura y después de secado en el campo de las materias plásticas.

29- Uso de la suspensión acuosa de materias minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en un procedimiento de secado después de molienda.

30- Uso de la suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 27 a 29 en el ámbito papelero y más especialmente uso para el estucado del papel y/o el tratamiento de superficie del papel.

31- Uso de la suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 27 a 29 en el ámbito papelero y más especialmente uso como carga de masa directa durante la fabricación de las hojas de papel, cartón o similar o como carga

230

de masa indirecta durante la fabricación de las hojas de papel, cartón o similar implantando un reciclado de los rotos de estucado.

32- Hojas de papel o cartón que contienen la suspensión acuosa de materias minerales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

33- Uso de la suspensión acuosa de materias minerales según una de las reivindicaciones 27 a 29 en el ámbito de las materias plásticas como las poliolefinas como las bajas densidades (LLDPE) y alta densidad (HMW-HDPE), o las membranas respirables, o aún como los cloruros de polivinilo (PVC) y más especialmente en el ámbito de los PVC como los PVC rígidos o flexibles.

235
231

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION [x] MODELO DE UTILIDAD [ ]

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente [ ] 1
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ] 1
- Descripción de la invención [ ] 110
- Dibujos de ser estos pertinentes [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ] 2

COMPLETA [X] INCOMPLETA [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ]

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial [ ]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ]
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

ESQUEMA DE TRAZADO [ ]

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado [ ]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ]
- Representación gráfica del esquema trazado [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

Firma Responsable

Fecha_

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 05354343 05308208 Folios: 234
Fecha (AMD): 2005-06-03 16:49:16
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS OPERACIONES

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

PC 232

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Folio 236

2020
Bogotá, D.C.,

Doctor(a)
ALICIA LLOREDA RICAURTE
Representante y/o Apoderado
OMYA AG

Oficio Nº 05974

ASUNTO:	Radicación Nº	05-54343
	Solicitud internacional	PCT/IB2003/005063
	Fecha límite inicio fase nacional	08/06/2005
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.

- La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única Nº 10 de 2001.

ALIX CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 22 JUL. 2005

202027

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 51 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia