(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
23 septembre 2010 (23.09.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/106118 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C02F 1/52 (2006.01) *C02F 11/14* (2006.01)
C02F 1/56 (2006.01) *C08J 3/05* (2006.01)
C02F 1/68 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/053487

(22) Date de dépôt international :
17 mars 2010 (17.03.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2009/0161 17 mars 2009 (17.03.2009) BE

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **S.A. LHOIST RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT** [BE/BE]; Rue Charles Dubois 28, B-1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve (BE). **S.N.F. SAS** [FR/FR]; Rue de L'innovation 20, F-42000 Saint-Etienne (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BIOTTEAU, Laurent** [FR/FR]; Rue du Planil 3, F-42320 Saint Christo en Jarez (FR). **BLANDIN, Gaétan** [FR/FR]; Rue de la Vendée 15, F-49360 Maulevrier (FR). **CHARBONNIER, Hubert** [FR/FR]; Chemin des Fournières 16, F-49390 Vourles (FR). **OZTURK, Tamer** [BE/BE]; Rue Camille Lemonnier 17, B-7100 La Louvière (BE).

(74) Mandataires : **CLAEYS, Pierre** et al.; Gevers & Vander Haeghen, Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).

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

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

Publiée :

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

WO 2010/106118 A1

(54) **Title** : COMPOSITIONS FOR THE CONDITIONING OF MUD

(54) **Titre** : COMPOSITIONS POUR LE CONDITIONNEMENT DE BOUES

(57) **Abstract** : The invention relates to a composition for conditioning mud, said composition comprising a mineral compound of calcium hydroxide and an organic compound which is a cationic organic coagulant having an average ponderal molecular weight less than or equal to 5 million g/mol and higher than or equal to 20,000 g/mol, said cationic organic coagulant being selected from the group of linear or branched polymers based on diallyldialkyl ammonium salts.

(57) **Abrégé** : Composition de conditionnement de boues comprenant un composé minéral qui est de la chaux et un composé organique qui est un coagulant organique cationique présentant un poids moléculaire moyen pondéral inférieur ou égal à 5 millions g/mol et supérieure ou égale à 20.000 g/mol, ledit coagulant organique cationique étant choisi dans le groupe des polymères linéaires ou ramifiés à base de sels de diallyldialkyl ammonium.

" COMPOSITIONS POUR LE CONDITIONNEMENT DE BOUES "

La présente invention se rapporte à une composition de traitement de boues comprenant un composé minéral et un composé organique.

On connait de telles compositions notamment du document EP 0 104 904 (US 4 711 727) qui divulgue l'utilisation de différents composés minéraux, en association avec divers polymères organiques. Toutefois, selon l'enseignement de ce document, le polymère organique a une action dispersante permettant de produire des suspensions concentrées de composés minéraux ayant une viscosité acceptable en vue de pomper la composition susdite.

Le document US 4,675,114 divulgue en outre un procédé de traitement de boues par un ajout séquentiel d'un composé minéral et un composé organique parmi de multiples étapes successives.

.Les villes, notamment les grandes métropoles, et les industries, produisent ou rejettent des volumes très importants d'eaux usées. Le traitement de ces eaux, avant leur rejet dans le milieu naturel, a pour résultat la formation de très grosses quantités de boues. Une étape de déshydratation mécanique est généralement nécessaire afin de réduire au maximum le volume occupé par les boues, quelles que soient leurs origines, et d'accroître leur siccité avant leur valorisation agricole ou par incinération ou par compostage ou encore avant leur élimination par stockage en décharge. Cette déshydratation, c'est-à-dire la séparation solide/liquide, est réalisée dans la plupart des cas au moyen d'un filtre à bandes, d'un filtre-

presse ou d'un décanteur centrifuge qui combinent le plus souvent un conditionnement chimique appliqué en amont d'une action mécanique. Outre la réduction de volume, l'objet de ce traitement est de faciliter la manipulation, le transport et le stockage de ces boues.

La présente invention concerne particulièrement le conditionnement des boues à l'aide d'un composé minéral et organique. Par les termes « boues » au sens de l'invention, on entend un résidu présentant un taux de matière sèche d'au moins 0,5%, souvent supérieur ou égal à 1%. Les boues peuvent être minérales ou organiques ou huileuses.

La notion de conditionnement, en particulier de conditionnement chimique, doit être comprise au sens de la présente invention comme défini par Degrémont dans « Mémento Technique de l'eau, Edition du Cinquantenaire 1989, 9ème édition » au chapitre 19, en particulier au pages 949 à 959.

Pour que la boue soit filtrable, il faut préalablement casser la cohésion colloïdale de la boue et augmenter artificiellement la taille des particules qui la constituent. C'est l'objet du conditionnement. Un conditionnement adéquat de la boue est la base du bon fonctionnement de l'atelier de déshydratation. Le conditionnement devra donc être optimisé pour être adapté à la fois à la nature des boues à traiter mais aussi au type d'outil de déshydratation.

Le conditionnement des boues est donc en réalité un traitement dans lequel les caractéristiques des boues sont modifiées pour faciliter la séparation de la phase solide et de la phase liquide.

Contrairement à un procédé de traitement de l'eau (voir par exemple le document US 4,711,727) dont le principe consiste à provoquer, par l'ajout de floculant et/ou coagulant, l'agglomération et la décantation des particules colloïdales, le conditionnement des boues vise à préparer ces dernières pour permettre le bon fonctionnement des appareils de déshydratation mécanique en éliminant notamment les problèmes de fluage, de colmatage des toiles et de collage des gâteaux. Le conditionnement des

boues consiste donc en une application particulière de la coagulation-floculation. Il a pour but d'augmenter sa siccité (teneur en matière sèche) en accélérant la séparation solide/liquide.

D'ailleurs, le document US 4,711,727 divulgue l'utilisation conjointe de suspensions minérales pouvant contenir de la chaux et, de manière indifférente, de floculant et/ou coagulant, pour floculer des eaux usées, chargées à hauteur d'environ 300 mg/l (0,03%) de matière en suspension et enseigne notamment d'effectuer des dilutions préalables des suspensions minérales précitées.

Trois technologies sont le plus fréquemment utilisées comme systèmes de déshydratation mécanique dans les installations de conditionnement de boues.

Les filtres à bandes presseuses

Sur ce type de filtre, la boue conditionnée est d'abord égouttée puis compressée entre deux toiles filtrantes. Le système d'avancement et de compression des toiles est assuré par des rouleaux. Ce type d'outil nécessite un floc consistant et bien dissocié, favorisant une libération d'eau rapide lors de l'étape d'égouttage.

Les décanteurs centrifuges ou centrifugeuses

Ces systèmes utilisent la force centrifuge pour engendrer une décantation accélérée. Une bonne séparation supposera de former un floc volumineux et lourd, résistant au cisaillement.

Les filtres-presses (ou filtres à plateaux)

Contrairement aux systèmes précédents, cet outil fonctionne de façon discontinue, par batch. Un filtre-presse est constitué de plateaux recouverts de toiles filtrantes, disposés en batterie, chambrés et/ou à membrane. Les chambres aménagées entre chaque plateau sont alimentées avec de la boue conditionnée par l'intermédiaire d'une pompe. Cette pompe à boue alimente les chambres (opération de gavage) jusqu'à l'obtention d'une pression élevée, généralement comprise entre 10 et 15 bars. En fin de cycle, les plateaux sont séparés afin d'évacuer les

gâteaux formés (“ débâtissage ”). Il est très souhaitable que les gâteaux ainsi formés restent relativement fermes et surtout se décollent bien des plaques et toiles ; dans le cas contraire, une intervention manuelle et des nettoyages et lavages sont nécessaires. Dans le cas du filtre-presse, on recherchera un conditionnement robuste aux contraintes (notamment de pression).

Parmi les différents conditionnements chimiques visant à préparer la boue, on distingue notamment le conditionnement organique et le conditionnement minéral.

Le conditionnement dit organique : utilisation de polymère organique comme seul floculant (dosage-type 2 à 20 kg par tonne de matières sèches). Seuls les polyélectrolytes de synthèse à longues chaînes (masses moléculaires élevées, notamment à base d’acrylamide) sont efficaces ; ils forment des flocs volumineux et bien différenciés dans une eau interstitielle clarifiée. Ce conditionnement est surtout utilisé lors de la déshydratation sur centrifugeuse et filtre à bandes presseuses. Il est peu utilisé lors d’une déshydratation mécanique par filtration sous pression (filtre-presse mécanisé) car il conduit à un temps de pressée plus long, en raison de la résistance spécifique élevée, à des lavages fréquents des toiles et à un moins bon décollement du gâteau.

Le conditionnement dit minéral : utilisation conjointe d’un sel de fer ou d’aluminium, comme le chlorure ferrique (dosage-type : 3 à 10 % en poids par rapport à la matière sèche traitée) et de la chaux (dosage-type : 10 à 40 % en poids par rapport à la matière sèche traitée). Ce mode de conditionnement produit un floc fin mais très robuste aux contraintes ; il sera donc tout particulièrement adapté à la filtration sur filtre presse. Néanmoins l’utilisation de sels de fer n’est pas sans poser de problème d’exploitation tels que : corrosion des canalisations et des filtres en acier ou fonte, présence de chlorures en forte proportion, présence de fer qui, lors de l’incinération des boues, est à l’origine de la production de mâchefer, risque de brûlures pour le personnel.

Il existe également des conditionnements mixtes (minéral et organique) afin d'optimiser les performances de déshydratation.

Comme on le voit, toutes les méthodes de conditionnement ci-dessus présentent des inconvénients. Le conditionnement organique n'est pas le mieux adapté à certains systèmes de déshydratation comme les filtres-presses ; les autres conditionnements évoqués font notamment appel aux sels de fer qui posent les nombreux problèmes précités.

Une autre possibilité encore de conditionnement mixte est divulguée dans le document EP 1 154 958. Le procédé divulgué enseigne une addition de chaux à des boues industrielles, choisie pour éviter que le pH de la boue à laquelle la chaux a été ajoutée ne s'élève trop rapidement. Le procédé prévoit également l'addition de composants organiques floculants à longue chaîne (anionique, cationique ou non ionique, de manière indifférente) pour faciliter la floculation de la boue ainsi traitée. Puisque le pH de la boue augmente de façon contrôlée , le composant organique floculant peut exercer son activité floculante sans être dégradé par une augmentation trop rapide de pH.

Dans le document WO2008/058973, un procédé de traitement de boues par de la chaux est décrit, selon lequel un floculant organique *anionique* est ajouté à la boue, puisque les polymères *cationiques* se dégradent en général rapidement à partir d'un pH valant 9 ou 10. Puisque le floculant anionique présente un optimum d'activité à des pH au-delà de 10 à 12, il est donc préférable d'effectuer une montée de pH rapide ce que permet parfaitement l'addition de chaux à la boue.

Quels que soient le mode de conditionnement et les réactifs mis en jeu, un bon conditionnement des boues suppose la maitrise des mécanismes de coagulation/floculation, l'objectif étant de permettre la bonne dispersion des réactifs dans la boue sans déstructurer la boue floculée. Un soin tout particulier doit donc être apporté à l'intégration des réactifs (mode et ordre d'intégration), aux temps de contact et de maturation ainsi qu'aux contraintes appliquées sur la boue floculée.

L'obtention de bons résultats nécessite fréquemment, entre autres :

- la préparation des réactifs (mise en solution du/des polymère(s), fabrication de lait de chaux) pour favoriser leur dispersion et accroître leur efficacité à conditionner la boue ;
- des bassins de conditionnements successifs
- et/ou des mélangeurs en ligne.

Peuvent également être critiques l'ordre d'injection des réactifs (le chlorure ferrique doit être ajouté avant la chaux et le polymère souvent en dernier lieu) et certaines interactions entre réactifs (risque de floculation de la chaux par le polymère).

Dès lors, comme on peut le constater, les réactifs de conditionnement de boues existants présentent tous des contraintes laborieuses comme de tenir compte de l'ordre d'addition des réactifs, de l'instabilité des composants si ajoutés ensembles, nécessitant un isolement (stockage, amenée séparée) et/ou des précautions d'addition ou encore la sélection de chaux spécifique, comme par exemple pour conférer à la boue les propriétés optimales pour que le polymère puisse avoir son action floculante .

La présente invention vise à pallier les inconvénients précités de l'art antérieur lors du conditionnement des boues avant déshydratation, en offrant une solution simple, sûre et efficace aux problèmes rencontrés précédemment. Simple par une réduction des opérations (réduction des coûts d'entreposage des composés, réduction des coûts de mise en œuvre); sûre par l'absence ou la limitation du recours aux sels de fer et efficace, notamment par l'obtention de flocs résistants, compatibles avec l'usage de filtres-presses permettant donc un rendement de filtration élevé (augmentation de la siccité (teneur en matière sèche) du gâteau obtenu, accélération de l'étape de séparation mécanique solide/liquide et réduction des problèmes de fluage, de colmatage des toiles et de collage des gâteaux).

Selon l'invention, il a été trouvé de manière surprenante qu'une composition caractérisée en ce que ledit composé minéral est de la chaux et en ce que ledit composé organique est un coagulant organique cationique présentant un poids moléculaire moyen pondéral inférieur ou égal à 5 millions g/mol, avantageusement inférieur ou égal à 3 millions g/mol et supérieur ou égal à 20 000 g/mol, avantageusement supérieur ou égal à 50 000 g/mol, en particulier supérieur ou égal à 200 000 g/mol, préférentiellement supérieur ou égal à 500 000 g/mol, ledit coagulant organique cationique étant choisi dans le groupe des polymères linéaires ou ramifiés à base de sels de diallyldialkyl ammonium, permet d'effectuer un conditionnement des boues optimum avant que celles-ci ne subissent une opération de déshydratation mécanique. Ce conditionnement se caractérise par une simplification de la mise en œuvre, tout en permettant une amélioration des performances de filtration.

En effet, selon la présente invention, il a été trouvé de manière surprenante que l'association d'un composé minéral particulier avec un polymère organique particulier dans une composition permet une utilisation pour le traitement des boues, et plus particulièrement pour le conditionnement des boues, notamment urbaines et industrielles, avant que celles-ci ne subissent une opération de déshydratation mécanique, c'est-à-dire une composition qui est d'une part stable et homogène pour faciliter son entreposage et son utilisation et qui permet d'autre part de réduire les coûts de mise en œuvre, tout en obtenant un rendement de filtration élevé. La composition selon l'invention permet donc notamment d'augmenter la siccité (teneur en matière sèche) du gâteau obtenu lors de l'étape de séparation mécanique solide/liquide.

Au sens de l'invention, un *coagulant* est un composé qui permet de déstabiliser les constituants présents dans une eau ou boue donnée et dès lors la formation de *microflocs*, au contraire d'un *floculant* qui permet d'agglomérer en *agrégats* les particules formées pendant la déstabilisation.

Lors de la coagulation par un coagulant cationique, c'est-à-dire chargé positivement, il va se produire un phénomène d'équilibrage des charges des particules dans la boue (chargée négativement). En effet, d'une manière générale, les particules dans la boue portant une charge négative vont voir leurs charges être contrebalancées par les charges positives des coagulants cationiques. Les coagulants cationiques vont interagir avec plusieurs particules de la boue et former ainsi des microflocs.

La présente invention a donc pour objet des compositions comprenant à la fois de la chaux et au moins un polymère, encore appelé coagulant, organique cationique à base de sels de diallyldialkyl ammonium pour le conditionnement des boues avant leur déshydratation.

De préférence, les compositions selon l'invention sont préalablement fabriquées et livrées sous la forme d'un mélange homogène et stable dudit au moins un coagulant et de chaux, avant d'être introduits simultanément pour le conditionnement des boues.

Une telle fabrication industrielle préalable des compositions selon l'invention est rendue possible grâce à la bonne stabilité dans le temps du mélange, sous forme de poudre ou liquide ; les compositions peuvent dès lors être stockées durant plusieurs semaines avant leur utilisation, sans risque d'altération de leur efficacité pour le conditionnement des boues, comme il apparait dans les exemples 3, 4 et 6 ci-dessous.

Comme signalé plus haut, l'ajout de chaux engendre un pH élevé qui provoque, dans la plupart des cas, l'inactivation ou la destruction par hydrolyse alcaline des polymères organiques lors d'une utilisation mixte. De plus, la présence conjointe de chaux et de polymère organique peut conduire à une consommation de ce dernier pour floculer la chaux, ce qui est inutile et rend le polymère indisponible (voir exemple 1). L'homme du métier n'est donc pas incité à utiliser ce type de polymère conjointement à la chaux, en particulier sous la forme d'une réelle composition (mélange), pour pallier les déficiences de l'art antérieur pour le conditionnement des boues.

En outre, rien ne laisse penser qu'une simple association comprenant à la fois de la chaux et au moins un coagulant organique pour le conditionnement des boues puisse être suffisante, à la sortie de l'étape de déshydratation mécanique, pour obtenir des flocs résistants et un degré de siccité supérieur à celui réalisé par la mise en œuvre des procédés classiques et de permettre des économies énergétiques et/ou en agents de conditionnement (coagulant, chaux), comme le montre l'exemple 5.

Avantageusement, ledit coagulant organique cationique présente une charge cationique supérieure ou égale à 4, de préférence supérieure ou égale à 4,5 et en particulier supérieure ou égale à 5 meq/g, la charge cationique étant avantageusement inférieure ou égale à 10, de préférence inférieure ou égale à 9 meq/g, en particulier inférieure ou égale à 7,5 meq/g

Avantageusement, ledit polymère à base de sels de diallyldialkyl ammonium est un polymère à base de composés de formule générale :

$$(CH2=CH-CH2)_2N^+R_1R_2, X^-$$

Dans laquelle

X^- représente un halogénure ou un autre contre-ion de charge négative,

R_1 et R_2 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle en C_1 à C_{10}.

Dans une forme de réalisation avantageuse, ledit polymère est un polymère à base de chlorure de diallyl diméthyl ammonium, encore appelé DADMAC.

Ledit polymère linéaire ou ramifié à base de sels de diallyldialkyl ammonium peut être un copolymère et comprendre un ou plusieurs autres monomères choisi dans le groupe constitué des monomères non ioniques, tel que l'acrylamide, le méthacrylamide, la N-vinyl pyrrolidone, le vinylacétate, l'alcool vinylique, les esters acrylate, l'alcool allylique, le N-vinyl acétamide ou la N-vinylformamide, et des monomères

cationiques tels que le dialkylaminoalkyl (méth)acrylate, le dialkylaminoalkyl (méth)acrylamide, leurs sels d'ammonium quaternaire ou leurs sels d'acides comme par exemple l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME), du méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME), quaternisés ou salifiés, du chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC) et du chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium (MAPTAC).

Dans une variante selon l'invention, ledit coagulant organique cationique comporte, en association aux charges cationiques, des charges anioniques portées par des monomères anioniques, tels que, par exemple, l'acide (méth)acrylique, l'acide acrylamidométhylpropane sulfonique, l'acide itaconique, l'anhydride maléique, l'acide maléique, l'acide vinyl-sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique et leurs sels. De cette façon, ledit coagulant organique peut-être de nature très légèrement amphotère.

Ce polymère ne nécessite pas le développement de procédé de polymérisation particulier. Il peut être obtenu par toutes les techniques de polymérisation bien connues par l'homme de métier : polymérisation en gel, polymérisation par précipitation, polymérisation en émulsion (aqueuse ou inverse) suivie ou non d'une étape distillation, polymérisation en suspension, polymérisation en solution, ces polymérisations étant suivies ou non d'une étape permettant d'isoler une forme sèche du (co)polymère par tous types de moyens bien connus de l'homme de métier.

De manière avantageuse, dans la composition selon l'invention, ledit coagulant organique cationique est présent en une quantité allant de 3 g à 100 g (exprimée en matière active, à savoir en polymère), de préférence de 5 à 80 g et plus préférentiellement de 10 à 65 g pour 1 kg de chaux (exprimés en équivalent de chaux éteinte $Ca(OH)_2$).

Dans une forme de réalisation préférentielle de l'invention, ladite chaux est de la chaux éteinte et/ou de la chaux vive, toutes deux sous forme pulvérulente, et dans laquelle ledit coagulant organique cationique est également sous forme solide.

Dans une variante selon l'invention, ladite chaux est de la chaux sous forme de lait de chaux et forme avec ledit coagulant organique cationique une suspension stable. La taille des particules de chaux n'est pas critique. Elles seront en général de taille majoritairement (plus de 90%) supérieure à 0,5 µm et majoritairement inférieure à 2 mm, voire 1 mm, de préférence inférieure à 500 µm.

On entend par chaux vive, une matière solide minérale dont la composition chimique est principalement de l'oxyde de calcium CaO. La chaux vive est communément obtenue par cuisson de calcaire, principalement constitué de $CaCO_3$, dont il peut subsister quelques pour cents dans la chaux. La chaux vive peut également contenir des impuretés telles que de l'oxyde de magnésium MgO, de la silice SiO_2, des silicates ou encore de l'alumine Al_2O_3, voire un agent retardateur d'hydratation, à hauteur de quelques pourcents. Il est entendu que les impuretés sont exprimées sous les formes précitées mais peuvent en réalité apparaître sous des phases différentes.

On entend par chaux éteinte ou chaux hydratée, un ensemble de particules solides, principalement sous forme d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, obtenu par "extinction", parfois appelée "hydratation", de chaux vive avec de l'eau. Cette chaux éteinte peut évidemment contenir les impuretés précitées, issues de la chaux vive.

La chaux éteinte peut se présenter sous forme pulvérulente ou sous forme de suspension.

On entend par lait de chaux, une suspension aqueuse, fabriquée au départ de chaux vive ou de chaux hydratée. Les formes de réalisation liquide de la composition selon l'invention sont réalisées au départ de laits de chaux.

Comme mentionné précédemment, le coagulant organique cationique utilisé peut également être ramifié voir réticulé de préférence durant (et/ou éventuellement après) la polymérisation, en présence d'un agent ramifiant et éventuellement d'un agent de transfert.

D'autres formes de réalisation de la composition suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention a aussi pour objet une utilisation de la composition susdite pour le conditionnement de boues

De plus, l'invention se rapporte à une utilisation de la composition susdite pour le préchaulage des boues.

On entend par préchaulage l'ajout de composé calcique à une boue avant déshydratation.

D'autres formes de réalisation de l'utilisation suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

L'invention se rapporte également à un procédé de déshydratation de boues, comprenant

- une addition d'une composition telle que décrite précédemment, à des boues, notamment urbaines ou industrielles à traiter, avant déshydratation de cette dernière,
- un conditionnement de ladite boue à laquelle ladite composition a été ajoutée,
- une séparation solide/liquide de la boue conditionnée et
- une collecte du solide issu de ladite séparation.

Particulièrement, selon l'invention, ladite filtration est réalisée au moyen d'un filtre à bandes, d'un filtre-presse ou d'un décanteur centrifuge, de préférence un filtre-presse.

Généralement, la siccité du solide issu de la déshydratation est comprise dans la plage allant de 10% à 80%, notamment de 10% à 50%, en particulier entre 20% et 50% en poids.

En général, la composition selon l'invention sera ajoutée à la boue avec un dosage qui correspond à des taux de chaulage (exprimé en $Ca(OH)_2$) de 5% à 100%, en particulier de 10% à 80%, notamment de 15% à 60% par rapport à la matière sèche de la boue.

D'autres formes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre non limitatif et en faisant référence aux exemples.

Les coagulants organiques cationiques selon l'invention utilisés sont de poids moléculaire moyen pondéral inférieur à 5 millions g/mol et supérieur ou égal à 20 000 g/mol, de préférence de poids moléculaire moyen pondéral inférieur à 3 millions g/mol et supérieur ou égal à 50 000 g/mol.

De préférence, les coagulants organiques au sens de l'invention présentent une charge cationique supérieure ou égale à 4 meq/g, notamment à 4,5 meq/g, avantageusement supérieure ou égale à 5 meq/g et inférieure ou égale à 10, de préférence inférieure ou égale à 9 meq/g, en particulier inférieure ou égale à 7,5 meq/g

Ces caractéristiques des « coagulants » les distinguent des polymères organiques cationiques, souvent qualifiés de « floculants » et qui possèdent des poids moléculaires moyen pondéraux souvent largement supérieurs à 5 millions g/mol et qui sont dits à longue chaîne. Leur chaîne dite longue leur permet de ponter d'autres molécules, ce qui leur confère leur caractère floculant.

De même, ces caractéristiques des « coagulants » les distinguent des polymères organiques dispersants qui présentent généralement une charge anionique (en tout cas lors d'une utilisation en association avec de la chaux) et qui ont pour but de permettre la dispersion d'une substance ou d'une particule au sein d'un liquide dans lequel elle n'est pas soluble. La nature dispersante est principalement due à la répulsion entre charges portées par le dispersant (négative) et les particules de la boue (également négative) qui empêche toute agglomération et maintient la dispersion entre particules.

De par leur nature, les coagulants permettent une déstabilisation des particules (colloïdes) en suspension en neutralisant leur charge (annulation du potentiel ZETA) en comparaison des floculants qui

forment de réels ponts entre particules pour réaliser des flocs, à savoir des agglomérats de particules déstabilisées.

EXEMPLE 1

Formulation de composition poly-DADMAC/chaux selon l'invention vis-à-vis d'autres associations de polymères et de chaux

Trois familles de polymères sont comparées. Dans chaque famille le polymère le plus performant à mettre en œuvre est déterminé. Des formulations sont préparées par intégration sous agitation des polymères testés, à des suspensions de chaux formulées à 300 g/dm³. Pour chaque formulation des dosages de 5% ont été réalisés, dosages exprimés en pourcentage de matière active de polymère par rapport à l'équivalent sous forme d'oxyde CaO contenu dans la suspension de chaux.

Tableau 1

Type de polymère	Nom commercial (forme)	Nature	Poids moléculaire (g/mole)	Cationicité (meq/g)	Dosage (% en poids MA/CaO)
Floculant cationique	EM 840MBL (émulsion)	copolymère acrylamide ADAME chlorométhylé	8 millions	4,73	5 %
Floculant anionique	EM 630 (émulsion)	copolymère acrylamide acrylate de sodium	20 millions	NA	5 %
Coagulant cationique selon l'invention	FL4820 (émulsion)	homopolymère de DADMAC	1 million	6,2	5 %

Pour chaque essai réalisé, l'aspect de la formulation a été noté. Les résultats sont présentés au tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

N° essai	1	2	3
Polymère organique	EM 840 MBL	EN 630	FL4820
Type	Floculant cationique	Floculant anionique	Coagulant cationique
Aspect de la suspension	Prise en masse / non utilisable	Prise en masse / non utilisable	Peu de modification de l'aspect de la suspension

Comme on peut le constater, la composition coagulant cationique type poly-DADMAC/lait de chaux selon l'invention est la seule combinaison polymère/lait de chaux qui permette d'obtenir une suspension (pas de prise en masse).

EXEMPLE 2

Intérêt d'une composition selon l'invention comprenant de la chaux et du poly-DADMAC/chaux vis-à-vis d'autres associations de polymères et de chaux

Les essais sont réalisés sur une installation de filtration pilote. L'installation comprend une cuve de préparation agitée de 200 dm³, une pompe de transfert et chargement ainsi qu'un filtre-presse de type Netzsch composé de 11 plateaux pour une surface filtrante totale de 1 m².

La boue, issue de traitement biologique, a subi un traitement préalable de concentration sur table d'égouttage. La concentration en matière sèche de la boue est de 50 g/dm³.

Trois familles de polymères sont comparées. Dans chaque famille le polymère le plus performant et la dose préférentielle à mettre

en œuvre sont préalablement déterminés; la dose est exprimée en pourcentage en poids de matière active (MA) par rapport au poids de matière sèche de boue (MS) (voir tableau 3).

Tableau 3

Type de polymère	Nom commercial (forme)	Nature	Poids moléculaire (g/mole)	Cationicité (meq/g)	Dosage (% en poids MA/MS)
Floculant cationique	EM 840MBL (émulsion)	copolymère acrylamide ADAME chlorométhylé	8 millions	4,73	0,7 %
Floculant anionique	EM 630 (émulsion)	copolymère acrylamide acrylate de sodium	20 millions	NA	0,3 %
Coagulant cationique	TS45SH (poudre)	homopolymère de DADMAC	1 million	6,2	1,5 %

Pour les trois polymères testés, on prépare 20 dm^3 d'une solution de polymère concentrée à 10g /dm^3 dans un bac agité.

Dans une cuve de 200 dm^3 agitée, on prépare 100 dm^3 de boue et on y ajoute, sous agitation la quantité de chaux éteinte nécessaire afin d'obtenir un taux de traitement de 34%. Le dosage exprimé représente en % la quantité de réactif en équivalent sec (en $Ca(OH_2)$ par rapport à la concentration en matière sèche de la boue. Pour les 2 premiers polymères (essais 1 et 2), la chaux est ajoutée à la boue sous la forme d'un lait de chaux concentré à 160 g/dm^3. Après la dispersion de la chaux dans la boue, on ajoute la quantité prédéterminée de polymère en faisant référence aux concentrations illustrées au tableau 3 de chaque solution préparée de polymère. Pour le dernier polymère (essai n°3), la solution à 10 g/dm^3 est incorporée au lait de chaux (concentré à 160 g/dm^3 comme pour les essais 1 et 2), afin

d'obtenir une composition (suspension) selon l'invention qui est ajoutée à la boue.

On commence ensuite le cycle de filtration. Celui-ci est considéré comme terminé quand le débit spécifique devient inférieur à 10 $dm^3/h/m^2$ de surface filtrante. Le cycle de filtration est stoppé après 2 heures de filtration dans tous les cas si le débit spécifique minimum n'est pas atteint. Pour chacun des polymères testés, on note l'aptitude au débâtissage des gâteaux formés. On effectue également une mesure de siccité (% matière sèche) sur les gâteaux prélevés après 24 heures à l'étuve à 105°C.

Les résultats sont présentés au tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

N° essai	1	2	3
Polymère organique	EM 840 MBL	EN 630	
			Composition lait de chaux-TS 45SH
type	Floculant cationique	Floculant anionique	Coagulant cationique
Siccité du gâteau (% MS)	27 %	28 %	31 %
Débâtissage	Gâteau collant	Gâteau collant	OK

Comme on peut le constater, la composition coagulant cationique type poly-DADMAC/lait de chaux selon l'invention (essai 3) est la seule combinaison polymère/lait de chaux qui permette d'obtenir une siccité de gâteau de filtration optimisée ainsi que de bonnes propriétés de débâtissage.

EXEMPLE 3

Préparation d'une composition pulvérulente et stabilité à court terme

On reproduit les conditions opératoires de l'exemple 2, mais seul le coagulant cationique (TS45SH, type poly-DADMAC) est utilisé, à un dosage de 2% dans cet exemple (au lieu de 1,5% dans l'exemple 2).

Pour les 2 essais de cet exemple, on utilise comme composant minéral, une chaux vive fine (<90 µm), partiellement éteinte telle que divulguée dans le brevet EP 1 154 958, que l'on ajoute sous forme pulvérulente et à un dosage de 26% (de CaO p/r MS boue, soit le même dosage en équivalent $Ca(OH)_2$ que dans l'exemple 2).

Les variables suivantes de préparation et d'injection sont testées

- *Essai 1*: Mélange du coagulant sous forme sèche et de la chaux sous forme pulvérulente puis injection du mélange dans la cuve de maturation
- *Essai 2*: Mélange du coagulant sous forme sèche et de la chaux sous forme pulvérulente, stockage du mélange durant 48 heures puis injection du mélange dans la cuve de maturation

Les résultats de ces essais sont présentés au tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

N° essai	1	2
Siccité du gâteau (% MS)	35%	36%
Débatissage	OK	OK

Comme on peut le constater, les 2 essais permettent d'obtenir des siccités de gâteaux très élevées et un débâtissage aisé. L'essai 2 montre en outre que la composition pulvérulente prête à l'emploi est stable durant au moins 48h et conserve son efficacité pour le conditionnement.

EXEMPLE 4

Stabilité de la composition à long terme

La boue, analogue à celle de l'exemple 2, est conditionnée en laboratoire par une composition pulvérulente selon l'invention contenant un coagulant cationique organique (poly-DADMAC) et de la chaux, la composition étant soit fraichement formulée soit utilisée après une période de stockage de 2 mois suivant sa formulation.

La boue est traitée dans une cellule de filtration Faure qui simule une filtration industrielle sur filtre-presse. Le conditionnement est effectué en introduisant 2,5 dm^3 de boue dans la cellule de filtration et la filtration se déroule pendant 2 heures, en observant une montée progressive de la pression jusqu'à 15 bars en 30 minutes puis un maintien de la pression pendant 1 heure à 15 bars. On mesure ensuite la matière sèche sur les gâteaux formés après 24 heures à l'étuve à 105°C.

La composition pulvérulente selon l'invention est préparée de la manière suivante. Dans un malaxeur asynchrone (type Hobart), on introduit 1 kg de chaux pulvérulente du type de l'exemple 3, puis 50 g de coagulant en poudre TS45SH. Le tout est mélangé durant 10 minutes. Les résultats des traitements sont présentés au tableau 6.

Tableau 6

N° essai	1	2
Forme de la composition	Pulvérulente	Pulvérulente
Stockage de la composition selon l'invention	Non	2 mois
Siccité du gâteau (% MS)	33 %	32 %
Débatissage	OK	OK

Le tableau 6 montre que le réactif formulé même après 2 mois de stockage garde une très bonne efficacité.

EXEMPLE 5

Comparaison des performances de compositions selon l'invention par rapport à une association de $FeCl_3$ et de chaux.

Trois types de boues

≈ une boue biologique

≈ une boue industrielle et

≈ une boue biologique digérée

sont conditionnées en laboratoire au moyen

- d'une part, de combinaisons optimisées de $FeCl_3$ et de chaux et,

- d'autre part de compositions de poly-DADMAC et de chaux, selon l'invention

Les boues sont conditionnées puis filtrées dans une cellule de filtration Faure, selon le protocole opératoire décrit à l'exemple 4.

On calcule ensuite les quantités de boue produites. En effet, la limitation des coûts d'exploitation et d'élimination des boues incite à produire le moins de boue possible et à trouver le meilleur compromis entre la siccité finale et les quantités de réactifs de conditionnement à mettre en jeu.

Dans la boue déshydratée, on retrouve la matière sèche de produit à traiter, l'eau résiduelle et les agents de conditionnement.

Pour comparer les performances de différents conditionnements, outre la siccité, on cherchera à estimer la quantité de boues produites. On définit donc le rapport suivant:

Q= Quantité de boue déshydratée/quantité de matière sèche initialement présente dans la boue à traiter

Les résultats sont illustrés au tableau 7.

Tableau 7

Type de boues	Boue biologique		Boue industrielle		Boue digérée	
N° essai	1	2	3	4	5	6
Conditionnement	$FeCl_3$ et lait de chaux	Composition poly-DADMAC et chaux	$FeCl_3$ et chaux pulvérulente	Composition poly-DADMAC et lait de chaux	$FeCl_3$ et chaux	Composition poly-DADMAC et chaux
Forme de la composition		Suspension		Pulvérulente		Suspension
Dosage de coagulant (% en poids)	8	1,5	8	1,5	5	1,0
Dosage de chaux (% en poids)	30	30	20	15	26	26
Siccité obtenue (% MS)	35	36	46	47	35	37
Débatissage	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Quantité de boue produite (Q)	3,9	3,7	2,9	2,6	3,7	3,4

Comme on peut le constater, les compositions selon l'invention montrent dans tous les cas de meilleures performances (voir essais 2, 4 et 6 par rapport à la combinaison de $FeCl_3$ avec de la chaux – essais comparatifs: 1,3 et 5.

Les siccités des gâteaux sont systématiquement supérieures et la quantité de coagulant à mettre en œuvre est très largement diminuée, de même, il est parfois possible également de diminuer la dose de chaux (que ce soit sous forme pulvérulente ou sous forme lait de chaux).

Les quantités de boue produite sont diminuées (diminution des doses de réactifs + augmentation de la siccité), ce qui procure un avantage d'exploitation important et diminue les couts d'élimination des boues.

EXEMPLE 6

Comparaison des performances de la composition selon l'invention par rapport à une composition contenant un floculant cationique

On soumet une boue digérée à trois types de conditionnement qui sont présentés au tableau 8 ci-dessous.

Cette boue est ensuite filtrée via une cellule de filtration Faure, selon un protocole opératoire identique à celui présenté à l'exemple 4.

La composition pulvérulente de poly-DADMAC et de chaux selon l'invention est préparée selon un protocole opératoire identique à celui présenté à l'exemple 4. Le mélange est stocké pendant une semaine avant son utilisation.

La composition selon l'invention de poly-DADMAC et de chaux sous forme liquide est obtenue de la manière suivante. Dans un bécher agité, on introduit 1 kg de lait de chaux concentré à 40% de matière sèche, puis on a ajouté 76,9 g de coagulant poly-DADMAC sous forme liquide et concentré à 20% de matière active. Le tout a été mélangé durant 10 minutes puis stocké durant une semaine. La suspension formulée a une

concentration de 38,6% en chaux. Après 1 semaine, le mélange liquide a peu décanté et conserve son caractère pompable.

Les résultats sont présentés au tableau 8.

Tableau 8

N° essai	1	2	3
conditionnement	Floculant cationique	Coagulant poly-DADMAC et chaux	Coagulant poly-DADMAC et chaux
Forme	Liquide	Pulvérulente	Liquide
Dosage de l'agent de conditionnement (% en poids)	1 %	20 %	26 %
Siccité obtenue (% en poids MS)	19	30	37
Débatissage	Collant	OK	OK
Quantité de boue produite (Q)	5,4	4,2	3,4

Comme on peut le constater, les essais réalisés avec les compositions selon l'invention (poly-DADMAC et chaux) permettent d'améliorer grandement les performances de déshydratation ainsi que le débâtissage du gâteau. Aussi bien le mélange pulvérulent que le mélange liquide montrent une bonne stabilité de formulation après une semaine. On ne note aucune altération des performances par rapport à un mélange fraichement réalisé. Par rapport à un conditionnement organique, le couple poly-DADMAC/chaux permet une réduction de la quantité de boues produites. Il y a autant de chaux et poly-DADMAC dans l'essai 2 que l'essai 3 car le dosage est exprimé en $Ca(OH)_2$ dans l'essai 3

EXEMPLE 7

Intérêt sur centrifugeuse

On soumet une boue biologique à deux types de conditionnement avant déshydratation sur centrifugeuse. Le premier conditionnement comprend une addition d'un floculant cationique et de chaux pulvérulente tandis que le second conditionnement comprend une addition d'un floculant cationique et d'une composition pulvérulente selon l'invention contenant du poly-DADMAC et de la chaux.

Pour chaque conditionnement la dose optimale de floculant est optimisée et la chaux pulvérulente utilisée est analogue à celle de l'exemple 3. La composition pulvérulente de poly-DADMAC et de chaux est un mélange pulvérulent préparé tel qu'indiqué à l'exemple 5.

On ajoute à la boue, soit la chaux (essai 1) soit la composition selon l'invention, contenant le poly-DADMAC et la chaux (essai 2) et on mélange avant l'ajout du floculant cationique. La boue floculée est déshydratée suivant une procédure simulant une déshydratation sur centrifugeuse. Les résultats sont présentés au tableau 9.

Tableau 9

N° essai	1	2
Dosage de floculant (% en poids)	0,55	0,08
Réactif ajouté	Chaux	(poly-DADMAC et chaux)
Forme du réactif	pulvérulent	pulvérulent
Quantité de réactif (% en poids)	30	30
Siccité obtenue	36	35

Comme on peut le constater, en association avec un floculant, le réactif formulé permet d'obtenir des performances de filtration similaires à un conditionnement floculant/chaux, mais la composition selon l'invention permet de diminuer de 85% la dose de floculant à mettre en œuvre. La composition selon l'invention peut donc être mise en œuvre en combinaison avec d'autres agents de conditionnements minéraux ou organiques.

Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des revendications annexées.

Par exemple, la composition selon l'invention est fournie en mélange prêt à l'emploi sur le site où elle doit être utilisée. Elle est ajoutée en une seule étape à la boue à conditionner à partir d'un réservoir unique. La chaux et ledit au moins un coagulant organique peuvent également être introduits conjointement en deux points d'injection, notamment prémélangés avant leur introduction dans la boue.. Le vocable " composition " employé ici, couvre donc par simplicité cette variante, mais en tout état de cause, le conditionnement selon l'invention ne requiert donc pas nécessairement plusieurs étapes puisque comme susdit, la composition est ajoutée de préférence en une seule étape.

REVENDICATIONS

1. Composition de traitement de boues comprenant un composé minéral et un composé organique, caractérisée en ce qu'elle est une composition de conditionnement de boues dans laquelle ledit composé minéral est de la chaux et en ce que ledit composé organique est un coagulant organique cationique présentant un poids moléculaire moyen pondéral inférieur ou égal à 5 millions g/mol et supérieur ou égal à 20.000 g/mol, ledit coagulant organique cationique étant choisi dans le groupe des polymères linéaires ou ramifiés à base de sels de diallyldialkyl ammonium.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit coagulant organique cationique présente une charge cationique supérieure ou égale à 4 meq/g et inférieure ou égale à 10 meq/g, de préférence supérieure ou égale à 4,5 meq/g et inférieure ou égale à 9 meq/g et de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 5 meq/g et inférieure ou égale à 7,5 meq/g.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit polymère à base de sels de diallyldialkyl ammonium est un polymère à base de composés de formule générale :

$$(CH2=CH-CH2)_2N^+R_1R_2, X^-$$

dans laquelle

X^- représente un halogénure ou un autre contre-ion de charge négative,

R_1 et R_2 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle en C_1 à C_{10}.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle ledit polymère est un polymère de chlorure de diallyl diméthyl ammonium.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle ledit polymère linéaire ou ramifié à base de sels de diallyldialkyl ammonium est un copolymère et comprend un ou plusieurs autres monomères choisi dans le groupe constitué des monomères non ioniques, tel que l'acrylamide, le méthacrylamide, la N-vinyl pyrrolidone, le

vinylacétate, l'alcool vinylique, les esters acrylate, l'alcool allylique, le N-vinyl acétamide ou la N-vinylformamide, des monomères cationiques tels que le dialkylaminoalkyl (méth)acrylate, le dialkylaminoalkyl (méth)acrylamide, leurs sels d'ammonium quaternaire ou leurs sels d'acides, comme par exemple l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME), du méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME), quaternisés ou salifiés, du chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC) et du chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium (MAPTAC).

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit coagulant organique cationique comporte, en association aux charges cationiques, des charges anioniques portées par des monomères anioniques, tels que, par exemple, l'acide (méth)acrylique, l'acide acrylamidométhylpropane sulfonique, l'acide itaconique, l'anhydride maléique, l'acide maléique, l'acide vinyl-sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique et leurs sels.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit coagulant organique cationique est présent en une quantité allant de 3 g à 100 g, de préférence de 5 à 80 g et plus préférentiellement de 10 à 65 g pour 1 kg de chaux (exprimés en équivalent de chaux éteinte $Ca(OH)_2$).

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite chaux est de la chaux éteinte et/ou de la chaux vive, toutes deux sous forme pulvérulente, et dans laquelle ledit coagulant organique cationique est également sous forme solide.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle ladite chaux est de la chaux éteinte sous forme de lait de chaux et forme avec ledit coagulant organique cationique une suspension stable.

10. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour le conditionnement de boues.

11. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour le préchaulage des boues.

12. Procédé de déshydratation de boues, comprenant:

- une addition d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 à des boues, notamment urbaines ou industrielles à traiter avant déshydratation de cette dernière,
- un conditionnement de ladite boue à laquelle ladite composition a été ajoutée,
- une filtration de la boue ainsi conditionnée et une collecte du solide issu de ladite séparation.

13. Procédé selon la revendication 12, dans laquelle ladite filtration est réalisée au moyen d'un filtre à bandes, d'un filtre-presse ou d'un décanteur centrifuge et de préférence un filtre-presse.

14. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, dans lequel la siccité du solide issu de ladite séparation est comprise dans la plage allant de 10 à 80%, notamment de 10 à 50 % et en particulier de 20 à 50 % en poids.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/053487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C02F1/52 C02F1/56 C02F1/68 C02F11/14 C08J3/05
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C02F C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 00/47527 A1 (LHOIST RECH & DEV SA [BE]; REMY MARC JOSEPH HENRI [BE]; POISSON REGIS) 17 August 2000 (2000-08-17) page 8, line 17 - page 10, line 28; claims; examples	1,4-14 2,3
X Y	US 4 675 114 A (ZAGYVAI ISTVAN [HU] ET AL) 23 June 1987 (1987-06-23) column 3, line 27 - column 5, line 17; claims	1,5,6, 8-14 2-4,7
X Y	US 4 711 727 A (MATTHEWS KENNETH B [GB] ET AL) 8 December 1987 (1987-12-08) column 2, lines 44-51 column 3, line 44 - column 5, line 2 column 5, line 65 - column 6, line 35; claims; examples	1,4-8, 10-14 2,3

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 June 2010	01/07/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kurtulan Dogan, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/053487

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 128 046 A (MARBLE ROBERT A [US] ET AL) 7 July 1992 (1992-07-07) the whole document	1-6, 10-12
Y	US 6 042 732 A (JANKOWSKI JEFFREY A [US] ET AL) 28 March 2000 (2000-03-28) claims	1-14
Y	US 4 010 135 A (TUTEIN THOMAS R) 1 March 1977 (1977-03-01) the whole document	1-14
Y	GB 1 159 819 A (DOW CHEMICAL CO [US]) 30 July 1969 (1969-07-30) the whole document	1-14
Y	GB 842 910 A (ROHM & HAAS) 27 July 1960 (1960-07-27) the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/053487

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0047527 A1	17-08-2000	AT 263123 T	15-04-2004
		AU 2425700 A	29-08-2000
		BE 1012467 A3	07-11-2000
		CZ 20012788 A3	17-07-2002
		DE 60009466 D1	06-05-2004
		DE 60009466 T2	24-03-2005
		DK 1154958 T3	02-08-2004
		EP 1154958 A1	21-11-2001
		ES 2216855 T3	01-11-2004
		PL 350025 A1	21-10-2002
		PT 1154958 E	31-08-2004
		SK 10812001 A3	05-03-2002
US 4675114 A	23-06-1987	DE 3565669 D1	24-11-1988
		EP 0173731 A1	12-03-1986
		HU 189058 B	30-06-1986
		WO 8503927 A1	12-09-1985
		IT 1183486 B	22-10-1987
US 4711727 A	08-12-1987	AU 552818 B2	19-06-1986
		AU 2070483 A	04-04-1984
		CA 1216781 A1	20-01-1987
		DE 3371196 D1	04-06-1987
		DK 250884 A	22-05-1984
		EG 16544 A	30-12-1990
		EP 0104904 A1	04-04-1984
		ES 8603352 A1	16-04-1986
		FI 842056 A	23-05-1984
		WO 8401145 A1	29-03-1984
		GB 2127395 A	11-04-1984
		GR 79057 A1	02-10-1984
		IE 55674 B1	19-12-1990
		JP 59501658 T	04-10-1984
		JP 61050643 B	05-11-1986
		MA 19904 A1	01-04-1984
		NZ 205718 A	31-03-1987
		PT 77379 A	01-10-1983
		TR 22551 A	22-10-1987
		US 4610801 A	09-09-1986
		ZA 8307103 A	29-05-1985
US 5128046 A	07-07-1992	NONE	
US 6042732 A	28-03-2000	AU 739878 B2	25-10-2001
		AU 8715398 A	15-04-1999
		CA 2248479 A1	29-03-1999
US 6042732 A		EP 0905091 A1	31-03-1999
		ZA 9808880 A	28-04-1999
US 4010135 A	01-03-1977	CA 1064182 A1	09-10-1979
		DE 2639085 A1	17-03-1977
		ES 451166 A1	16-08-1977
		FR 2322832 A1	01-04-1977
		GB 1510930 A	17-05-1978
		IT 1065119 B	25-02-1985
		JP 52032039 A	10-03-1977
		SE 7609716 A	04-03-1977

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/053487

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1159819 A	30-07-1969	NONE	
GB 842910 A	27-07-1960	AU 223531 A	
		CA 640426 A	24-04-1962
		FR 1182261 A	24-06-1959
		IT 571740 A	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2010/053487

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C02F1/52 C02F1/56 C02F1/68 C02F11/14 C08J3/05
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C02F C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X Y	WO 00/47527 A1 (LHOIST RECH & DEV SA [BE]; REMY MARC JOSEPH HENRI [BE]; POISSON REGIS) 17 août 2000 (2000-08-17) page 8, ligne 17 - page 10, ligne 28; revendications; exemples	1,4-14 2,3
X Y	US 4 675 114 A (ZAGYVAI ISTVAN [HU] ET AL) 23 juin 1987 (1987-06-23) colonne 3, ligne 27 - colonne 5, ligne 17; revendications	1,5,6, 8-14 2-4,7
X Y	US 4 711 727 A (MATTHEWS KENNETH B [GB] ET AL) 8 décembre 1987 (1987-12-08) colonne 2, ligne 44-51 colonne 3, ligne 44 - colonne 5, ligne 2 colonne 5, ligne 65 - colonne 6, ligne 35; revendications; exemples	1,4-8, 10-14 2,3

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 juin 2010	01/07/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kurtulan Dogan, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2010/053487

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 128 046 A (MARBLE ROBERT A [US] ET AL) 7 juillet 1992 (1992-07-07) le document en entier	1-6, 10-12
Y	US 6 042 732 A (JANKOWSKI JEFFREY A [US] ET AL) 28 mars 2000 (2000-03-28) revendications	1-14
Y	US 4 010 135 A (TUTEIN THOMAS R) 1 mars 1977 (1977-03-01) le document en entier	1-14
Y	GB 1 159 819 A (DOW CHEMICAL CO [US]) 30 juillet 1969 (1969-07-30) le document en entier	1-14
Y	GB 842 910 A (ROHM & HAAS) 27 juillet 1960 (1960-07-27) le document en entier	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2010/053487

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0047527	A1	17-08-2000	AT	263123 T	15-04-2004
			AU	2425700 A	29-08-2000
			BE	1012467 A3	07-11-2000
			CZ	20012788 A3	17-07-2002
			DE	60009466 D1	06-05-2004
			DE	60009466 T2	24-03-2005
			DK	1154958 T3	02-08-2004
			EP	1154958 A1	21-11-2001
			ES	2216855 T3	01-11-2004
			PL	350025 A1	21-10-2002
			PT	1154958 E	31-08-2004
			SK	10812001 A3	05-03-2002
US 4675114	A	23-06-1987	DE	3565669 D1	24-11-1988
			EP	0173731 A1	12-03-1986
			HU	189058 B	30-06-1986
			WO	8503927 A1	12-09-1985
			IT	1183486 B	22-10-1987
US 4711727	A	08-12-1987	AU	552818 B2	19-06-1986
			AU	2070483 A	04-04-1984
			CA	1216781 A1	20-01-1987
			DE	3371196 D1	04-06-1987
			DK	250884 A	22-05-1984
			EG	16544 A	30-12-1990
			EP	0104904 A1	04-04-1984
			ES	8603352 A1	16-04-1986
			FI	842056 A	23-05-1984
			WO	8401145 A1	29-03-1984
			GB	2127395 A	11-04-1984
			GR	79057 A1	02-10-1984
			IE	55674 B1	19-12-1990
			JP	59501658 T	04-10-1984
			JP	61050643 B	05-11-1986
			MA	19904 A1	01-04-1984
			NZ	205718 A	31-03-1987
			PT	77379 A	01-10-1983
			TR	22551 A	22-10-1987
			US	4610801 A	09-09-1986
			ZA	8307103 A	29-05-1985
US 5128046	A	07-07-1992	AUCUN		
US 6042732	A	28-03-2000	AU	739878 B2	25-10-2001
			AU	8715398 A	15-04-1999
			CA	2248479 A1	29-03-1999
US 6042732	A		EP	0905091 A1	31-03-1999
			ZA	9808880 A	28-04-1999
US 4010135	A	01-03-1977	CA	1064182 A1	09-10-1979
			DE	2639085 A1	17-03-1977
			ES	451166 A1	16-08-1977
			FR	2322832 A1	01-04-1977
			GB	1510930 A	17-05-1978
			IT	1065119 B	25-02-1985
			JP	52032039 A	10-03-1977
			SE	7609716 A	04-03-1977

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2010/053487

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB 1159819	A	30-07-1969	AUCUN		
GB 842910	A	27-07-1960	AU	223531 A	
			CA	640426 A	24-04-1962
			FR	1182261 A	24-06-1959
			IT	571740 A	