(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
1 mai 2014 (01.05.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/064234 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01F 5/14 (2006.01) *C01F 11/02* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/072350

(22) Date de dépôt international :
25 octobre 2013 (25.10.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2012/0719 25 octobre 2012 (25.10.2012) BE
61/756,091 24 janvier 2013 (24.01.2013) US

(71) Déposant : **S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT** [BE/BE]; Rue Charles Dubois, 28, B-1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve (BE).

(72) Inventeur : **LAURENT, Bernard**; Rue Saint Léger, 1, B-5170 Lustin (BE).

(74) Mandataires : **COULON, Ludivine** et al.; Gevers Patents SA, 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

WO 2014/064234 A1

(54) **Title** : HANDLEABLE CALCO-MAGNESIAN SUSPENSION

(54) **Titre** : SUSPENSION CALCO-MAGNESIENNE MANIABLE

(57) **Abstract** : A calco-magnesian aqueous suspension comprising solid particles of general formula a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO in an aqueous phase at a concentration greater than or equal to 200 g/kg, in which a, b and c represent mass fractions of which the sum is between 90 and 100% and an additive that simultaneously reduces viscosity and moderates the increase in viscosity, in which said additive is a phosphonate or a phosphonic acid.

(57) **Abrégé** : Suspension aqueuse calco-magnésienne comprenant des particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO dans une phase aqueuse à une concentration supérieure ou égale à 200 g/kg, où a, b et c représentent des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100 % et un additif simultanément réducteur de viscosité et modérateur de l'augmentation de la viscosité, dans laquelle ledit additif est un phosphonate ou un acide phosphonique.

"SUSPENSION CALCO-MAGNESIENNE MANIABLE"

La présente invention se rapporte à une suspension aqueuse calco-magnésienne, comprenant des particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO dans une phase aqueuse à une concentration supérieure ou égale à 200 g/kg, où a, b et c représentent des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100 %, et un additif simultanément réducteur de viscosité et modérateur de l'augmentation de la viscosité.

Depuis de nombreuses années, diverses tentatives ont été mises en œuvre pour réduire la quantité d'eau utilisée dans les suspensions aqueuses calco-magnésiennes à l'aide de dispersants.

Au sens de la présente invention, on entend par les termes « suspension aqueuse calco-magnésienne », une suspension de particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO dans une phase aqueuse à une concentration supérieure ou égale à 200 g/kg, où a, b et c représentent des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100 %. Les particules contiennent en outre de 0 à 10% en fraction massique de matière I, laquelle peut évidemment contenir des impuretés, à savoir des phases dérivées de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, P_2O_5 et/ou SO_3, représentant globalement quelques dizaines de grammes par kilogramme. Ces particules solides peuvent aussi contenir en tant que matière I de l'oxyde de calcium qui n'aurait pas été hydraté au cours de l'extinction, tout comme du carbonate de calcium $CaCO_3$ et/ou de magnésium $MgCO_3$, éventuellement combiné sous la forme de dolomie. Les laits de chaux constitueront donc un cas particulier d'application lorsqu'il s'agit d'une suspension de chaux éteinte, c'est-à-dire, un cas particulier de la formule générale, où les teneurs en $Mg(OH)_2$ ou MgO sont faibles et considérées comme impuretés. La formule générale ci-dessus peut

donc également être indiquée a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO. d I (où d vaut de 0 à 10% en fraction massique).

Une suspension aqueuse calco-magnésienne de ce type peut être obtenue par extinction de chaux vive, de chaux vive dolomitique, de dolomie vive ou d'un mélange de celles-ci avec une quantité d'eau largement supérieure à la quantité d'eau stoechiométrique, c'est-à-dire à celle nécessaire pour obtenir des chaux (calciques ou dolomitiques) éteintes pulvérulentes ou par mélange des particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO dans une phase aqueuse, où a, b et c représentent des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100 %.

Divers paramètres couramment utilisés permettent de caractériser les suspensions aqueuses calco-magnésiennes, les principaux étant la viscosité, la teneur en particules solides, la granulométrie de ces particules et la réactivité des particules solides (à savoir la vitesse de dissolution).

La viscosité est une propriété déterminante quant à la mise en œuvre et la manipulation (pompage, transport en conduite,...) de la suspension. A cette fin, l'expérience a permis d'établir que la viscosité dynamique de la suspension doit être inférieure à 2000 mPa.s (US 5616283) et qu'il est souhaitable de ne pas dépasser une viscosité dynamique de 1500 mPa. s (WO 2007110401).

D'une manière générale, la viscosité augmente lorsque la concentration en matière solide augmente et lorsque la taille des particules en suspension diminue.

La réactivité d'une suspension aqueuse calco-magnésienne est déterminée par la vitesse de dissolution des particules. Elle peut être mesurée par injection d'une petite quantité de la suspension dans un volume important d'eau déminéralisée. Cette mesure, basée sur l'enregistrement de l'évolution de la conductivité de la phase liquide résultante, a été mise au point pour le contrôle de la réactivité des laits de chaux destinés

à l'adoucissement des eaux potables (v. Van Eckeren et cons. Improved milk-of-lime for softening of drinking water : the answer to the carry-over problem, in Aqua, 1994, 43 (1), p. 1-10). Plus de détails sur la procédure de mesure de cette réactivité des laits de chaux sont disponibles au § 6.11. « Détermination de l'index de solubilité par conductivité » de la norme EN 12485 : 2010.

La réactivité d'une suspension aqueuse calco-magnésienne est également déterminante pour toute opération de neutralisation ou précipitation.

Il est connu que la vitesse de solubilisation des particules solide d'une suspension aqueuse calco-magnésienne est d'autant plus rapide que la taille des particules est faible. De plus, une grande finesse des particules réduit généralement la sédimentation de la phase solide de la suspension.

D'une manière générale, il est économiquement avantageux de pouvoir augmenter la concentration du lait de chaux, afin de réduire les coûts de transport et la taille des équipements (réservoirs de stockage, pompes...).

On comprend la difficulté de concilier faible viscosité, concentration élevée et réduction de la taille des particules en suspension.

Malheureusement, même si une suspension aqueuse calco-magnésienne présente à un moment donné une viscosité dynamique inférieure à 1500 mPa.s, il n'en reste pas moins que la viscosité de telles suspensions est connue pour ne pas être stable et donc augmenter au cours du temps, ce qui représente un inconvénient majeur pour les utilisations dès lors que leur agitation devient problématique, et qu'elles sont difficilement transportables puisqu'elles ne restent pas pompables et risquent donc de bloquer et d'endommager les équipements de stockage et de transport.

Pour résoudre ces problèmes de stabilité, la littérature renseigne par exemple des suspensions aqueuses calco-magnésiennes

concentrées, auxquelles un additif est ajouté ou dont les particules solides sont spécifiquement sélectionnées.

Il est connu d'améliorer la concentration du lait de chaux par ajout d'un agent dispersant, en présence d'une faible quantité d'un hydroxyde de métal alcalin [US 5616283]. Ce mode de préparation permet d'atteindre des concentrations supérieures à 40% de matière sèche, avec une viscosité dynamique inférieure à 2000 voire 1000 mPa s. Toutefois, l'utilisation de dispersant est coûteuse et incompatible avec certaines applications.

Il est également connu d'augmenter la concentration en phase solide dans la suspension, tout en limitant l'augmentation de viscosité, par incorporation d'une chaux éteinte présentant une taille des particules plus grossière ou par extinction de la chaux vive dans des conditions favorables à la croissance des grains, par exemple par limitation de l'augmentation de température lors de l'extinction, par ajout d'additifs tels que des sulfates, etc. [BE-1006655, US4464353]. De tels laits de chaux sont moins réactifs, ce qui en limite les utilisations. Par ailleurs, ces suspensions sédimentent plus rapidement, si aucun dispersant n'est ajouté.

On connait également du document EP1663869 une suspension aqueuse à base de chaux ou d'un composé de chaux à viscosité contrôlée, de préférence faible, afin de pouvoir en augmenter la concentration en matière solide et/ou réduire la taille des particules en suspension qui présente des particules de matière solide ayant, avant mise en suspension, une surface spécifique, déterminée selon la méthode BET, qui est inférieure ou égale à 10 m^2/g.

D'autres familles de dispersants ont été décrits, comme des dérivés de polysaccharides solubles, de polyacrylates, des polyamines et des polymères de type chlorure de diallyl ammonium (US4849128, US4610801).

D'autres polymères dispersants sont également connus des documents EP594332, EP592169 ou encore US4375526.

Plus particulièrement, le document WO2007110401 divulgue la possibilité de rendre stable des laits de chaux en maintenant au cours du temps des caractéristiques rhéologiques (comme la viscosité dynamique, le seuil de cisaillement ou la viscosité plastique) à des niveaux compatibles avec leur utilisation, leur mise en œuvre, leur manipulation optimale au cours du temps. Selon l'enseignement de ce document, ce résultat est atteint par l'addition d'un ou plusieurs additifs sélectionnés parmi les glucides ou certains de leurs dérivés, comme ceux obtenus par oxydation de ces glucides ou par hydrogénation de ces glucides.

Les additifs décrits dans ce document sont plus particulièrement les monosaccharides, les disaccharides, les oligosaccharides et les polysaccharides.

On connait aussi du document WO2006050567 des suspensions aqueuses de chaux éteinte à faible viscosité, stable durant la période de stockage, par combinaison de dispersant à base de glucose et d'un polycarboxylate.

Malheureusement, ces enseignements , soit requièrent une combinaison d'additifs ou une chaux spécifique, soit font appel à des additifs en quantité importante et/ou incompatible avec certaines applications des laits de chaux, soit ceux-ci ne présentent pas la stabilité attendue de la viscosité au cours d'une période suffisamment longue (un à plusieurs jours).

Pour résoudre ce problème, il est prévu selon la présente invention une suspension aqueuse calco-magnésienne telle que mentionnée au début qui comprend donc un additif simultanément réducteur de viscosité et modérateur de l'augmentation de la viscosité, c'est-à-dire d'un additif qui permet d'atteindre à la fabrication une viscosité acceptable inférieure à 1500 mPa.s, de préférence inférieure à 1200 mPa.s et qui permettra de freiner son augmentation au cours du temps à l'entreposage de la suspension aqueuse calco-magnésienne et tout en impliquant une teneur réduite en additif,

simultanément réducteur de viscosité et modérateur de l'augmentation de la viscosité.

A cette fin, la suspension aqueuse calco-magnésienne selon la présente invention est caractérisée en ce que ledit additif est un phosphonate ou un acide phosphonique choisi parmi les acides organophosphoniques, azotés ou non, ou leurs sels, plus particulièrement dans le groupe constitué des acides aminoalkylène polyphosphoniques, où le radical alkylène contient de 1 à 20 atomes de carbone, des acides hydroxyalkylidène polyphosphoniques, où le radical alkylidène contient de 2 à 50 atomes de carbone, des acides phosphono-alcanepolycarboxyliques, où le groupement alcane contient de 3 à 12 atomes de carbone et où le rapport molaire du radical acide alkylphosphonique au radical acide carboxylique est dans la plage de 1:2 à 1:4, leurs dérivés, tels que leurs sels, et leurs mélanges.

La suspension aqueuse calco-magnésienne selon la présente invention permet donc d'obtenir des concentrations en particules solides plus élevées que celles que l'on peut obtenir par une méthode conventionnelle tout en maintenant la viscosité à une valeur acceptable pour obtenir ainsi un lait de chaux plus facile à manipuler et à stocker. La suspension aqueuse calco-magnésienne selon la présente invention est donc fluide à haute concentration en particules solides, avec un apport moindre en matières organiques que celles apportées par les solutions actuelles. La fluidité est déterminée par la mesure de viscosité. Le terme fluide signifie que la viscosité est modérée, inférieure à 1500 mPa.s, en particulier inférieure ou égale à 1200 mPa.s, de préférence inférieure ou égale à 1000 mPa.s, plus préférentiellement inférieure ou égale à 800 mPa.s, avantageusement inférieure ou égale à 500 mPa.s.

Le phosphonate ou acide phosphonique présent dans la suspension aqueuse calco-magnésienne selon la présente invention permet non seulement de modérer la viscosité de la suspension aqueuse calco-

magnésienne fraichement produite mais également d'agir comme un frein à l'augmentation de la viscosité au cours de la période de stockage.

Par conséquent, selon la présente invention, une suspension aqueuse calco-magnésienne hautement concentrée en particules solides peut être formulée suite à l'ajout du phosphonate ou de l'acide phosphonique en bénéficiant des deux effets suivants à savoir en agissant comme réducteur de viscosité et comme modérateur de l'augmentation de viscosité au cours du temps.

Au sens de la présente invention, on entend par les termes « modérateur de l'augmentation de la viscosité » que la viscosité reste inférieure ou égale à 1500 mPa.s, de préférence inférieure ou égale à 1200 mPa.s et plus préférentiellement inférieure ou égale à 1000 mPa.s, avantageusement inférieure ou égale à 800 mPa.s, encore plus avantageusement inférieure à 500 mPa.s, après au moins 2 semaines de stockage avec ou sans agitation, de préférence après 1 mois ou plus.

Les phosphonates ou acides phosphoniques sont typiquement des complexants, des chelatants, des agents polyfonctionnels actifs vis-à-vis d'ions métalliques.

Par définition, ils comportent au moins un groupement fonctionnel PO_3^{2-} , sous forme acide ou de son sel correspondant, lié à un atome de carbone. Les propriétés des phosphonates résultent notamment de la liaison carbone-phosphore. Ces propriétés sont une forte charge anionique (négative), une grande solubilité dans l'eau, la stabilité dans les systèmes aqueux dans des conditions de température et de pH extrêmes et la multiplicité des sites de liaison. Les phosphonates présentent donc plusieurs fonctionnalités qui améliorent la performance des systèmes aqueux à savoir :

- une inhibition de la formation de tartre par effet de seuil,
- la séquestration (complexation/chélation des ions métalliques),
- la dispersion des particules solides en suspension, notamment la réduction des dépôts incrustant de tartre,

- une inhibition de la corrosion électrochimique.

Leurs propriétés fonctionnelles permettent d'employer ces agents dans de nombreux domaines.

Au sens de la présente invention, les termes « acide phosphonique » ou « phosphonate » englobent l'acide en tant que tel ou les sels conjugués ou leurs mélanges, l'acide pouvant être présent sous une forme partiellement ou totalement neutralisée, notamment par un composé alcalin comme le NaOH ou KOH. Les concentrations en phosphonate ou acide phosphonique, que l'additif soit sous forme acide, partiellement ou totalement neutralisé, sont exprimées en « acide actif ».

Il a été montré selon la présente invention que l'utilisation de phosphonate ou d'acide phosphonique dans des suspensions calco-magnésiennes permet une teneur en additif réduite par rapport aux additifs typiquement utilisés dans l'état de la technique, ce qui permet d'une part de maintenir les propriétés de la suspension calco-magnésienne et son efficacité, et d'autre part de réduire la DCO (demande chimique en oxygène) et le COT (carbone organique total) et donc l'impact environnemental des suspensions calco-magnésiennes utilisées dans certaines applications, où des contraintes réglementaires limitent l'utilisation de suspensions stabilisées avec des additifs principalement organiques et donc riches en carbone, tels que le sucre et/ou les polymères, comme c'est le cas pour le traitement de certains effluents liquides. De plus, la propension de l'additif à s'adsorber sur un support, réduit encore la DCO dans les applications où est effectuée une étape de séparation liquide/solide par rétention de l'essentiel de l'additif dans la phase solide.

De plus, suivant la présente invention, la présence du phosphonate ou de l'acide phosphonique dans des suspensions calco-magnésiennes permet à celui-ci de jouer son rôle d'inhibiteur d'entartrage (effet de seuil – « treshold effect »), conduisant à la réduction de la précipitation de carbonate ou de sulfate de calcium. Cet effet permet d'augmenter la concentration maximale de calcium à partir de laquelle un

entartrage des équipements apparait lors de l'application de la suspension calco-magnésienne au traitement des effluents liquides.

Selon la présente invention, il a été observé de manière surprenante, que l'additif phosphonate ou acide phosphonique permet de produire des suspensions calco-magnésiennes de viscosité limitée et surtout de modérer l'augmentation de cette viscosité au cours du temps, voire même de réduire la viscosité durant une certaine période, lors du phénomène de maturation, des suspensions calco-magnésiennes. Une explication selon la présente invention réside dans le fait que les phosphonates sont totalement adsorbés sur les particules de $Ca(OH)_2$ et/ou de $Mg(OH)_2$ ce qui réduit la maturation de la suspension calco-magnésienne. Les particules d'hydrates sont chargées positivement. Les phosphonates présentent de fortes charges anioniques (négatives). Après neutralisation des particules de $Ca(OH)_2$, des quantités supplémentaires de phosphonates vont inverser la charge. Les charges négatives des groupes phosphonates vont se repousser les unes les autres; ce qui conduit les particules à se repousser également entre elles, réduisant par conséquent la décantation et la possibilité d'établissement d'interaction entre elles. Un autre avantage des suspensions selon l'invention est donc de présenter une moindre propension à la décantation. Enfin, lorsque la fluidité de la suspension calco-magnésienne est améliorée, la quantité d'eau peut être réduite et sa concentration et/ou sa finesse ainsi augmentée.

Bien entendu, selon l'invention, il est préférable d'avoir la décantation la plus réduite au cours du temps, afin de conserver une suspension la plus homogène possible sans nécessité d'agitation ultérieure qui contraint souvent de stocker la suspension calco-magnésienne dans un réservoir muni d'un agitateur.

On connait enfin du document JP57196748 la préparation de lait de chaux à partir de chaux vive avec une extinction à l'eau ou à l'aide d'une solution alcaline. Selon ce document, un additif à base d'acide carboxylique est ajouté, lequel peut être parmi d'autres additifs cités, de l'acide

2-phosphonobutane-1,2,4 tricarboxylique à raison de 1 à 30 g/tonne de chaux vive. Toutefois, aucune information réelle ne peut être déduite de ce document quant à la modération éventuelle de l'augmentation de la viscosité. Les très faibles quantités d'additifs mises en œuvre sont, en effet, a priori insuffisantes pour obtenir des suspensions calco-magnésiennes de viscosité modérée selon la présente invention.

Dans une forme de réalisation préférée de l'invention, ledit phosphonate ou acide phosphonique comprend, sous forme acide, de 2 à 8, de préférence de 2 à 6 groupes caractéristiques « acide phosphonique ».

Plus particulièrement, ledit phosphonate ou acide phosphonique est choisi dans le groupe constitué de l'acide aminotris(méthylènephosphonique) (ATMP), de l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide éthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (EDTMP), de l'acide hexaméthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (HDTMP), de l'acide diéthylènetriamine pentakis(méthylènephosphonique) (DTPMP), de l'acide (2-hydroxy)éthylamino-N,N-bis(méthylènephosphonique) (HEMPA), de l'acide 2-phosphono-1,2,4-butanetricarboxylique (PBTC), de l'acide 6-amino-1-hydroxyhexylène-N,N-diphosphonique (acide néridronique), de l'acide N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènediamine hexakis(méthylènephosphonique), de l'acide bis(hexaméthylènetriamine) pentakis(méthylènephosphonique), de l'oxyde de l'acide aminotris(méthylènephosphonique),leurs dérivés tels que leurs sels et leurs mélanges

Selon la présente invention, ledit phosphonate ou acide phosphonique est présent à une teneur en acide actif supérieure ou égale à 0,05 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 0,1 % en poids, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 0,5 % en poids et en particulier supérieure ou égale à 0,8 % en poids, par rapport au poids total desdites particules solides.

Egalement, selon la présente invention, ledit phosphonate ou acide phosphonique est présent à une teneur en acide actif inférieure ou égale à 5 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 3 % en poids, de manière plus préférentielle inférieure ou égale à 2 % en poids et en particulier inférieure ou égale à 1,5 % en poids, par rapport au poids total desdites particules solides.

Ces concentrations en additifs se sont en effet révélées optimales. En effet, d'une part, en dessous de ces concentrations, l'effet modérateur de l'augmentation de la viscosité n'est pas suffisant. D'autre part, au-dessus de ces concentrations, une diminution de la viscosité est toujours observée mais l'impact est réduit par rapport au surcout de l'ajout d'une teneur supérieure en additif. Rappelons que les suspensions calco-magnésiennes selon la présente invention doivent rester économiquement compétitives et qu'elles ne font typiquement pas partie des réactifs chimiques à très haute valeur ajoutée.

Avantageusement, la concentration desdites particules solides dans la phase aqueuse est supérieure ou égale à 300 g/kg et de préférence supérieure ou égale à 350 g/kg, plus préférentiellement supérieure ou égale à 400 g/kg, en particulier supérieure ou égale à 450 g/kg.

Dans une forme de réalisation préférentielle de la présente invention, lesdites particules solides sont des particules de chaux éteintes répondant à la formule a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO dans laquelle a est supérieure ou égale à 90%, de préférence, supérieure ou égale à 92 %, et de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 94% en poids.

Dans un mode avantageux selon la présente invention, lesdites particules solides présentent une surface spécifique calculée selon la méthode BET comprise entre 4 et 25 m^2/g.

Dans un autre mode de réalisation tout aussi avantageux, lesdites particules solides présentent un d_{50} mesuré par granulométrie laser compris entre 1 et 20 µm.

Dans la présente invention, la dimension d_x (ci-dessus d_{50}) représente le diamètre des particules tel que x%, (ci-dessus 50%) des particules de la distribution sont de taille inférieure.

Il est préférable d'avoir une suspension calco-magnésienne, en particulier un lait de chaux, caractérisé par une fine distribution granulométrique pour favoriser un maintien en suspension le plus longtemps possible et obtenir simultanément une meilleure réactivité chimique. Afin d'assurer la granulométrie décrite, dans certaines formes de réalisations, les suspensions aqueuses calco-magnésiennes selon la présente invention seront soumises à une étape de broyage et éventuellement à une étape de tamisage.

D'autres formes de réalisations de la suspension aqueuse calco-magnésienne sont mentionnées dans les revendications annexées.

La présente invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'une suspension aqueuse calco-magnésienne comprenant une formation de la suspension de particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100% dans une première phase aqueuse, à une concentration supérieure ou égale à 200 g/kg de particules solides par rapport au poids de la suspension et une addition d'un additif simultanément réducteur de viscosité et modérateur de l'augmentation de la viscosité.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que ledit additif est un phosphonate ou acide phosphonique, choisi parmi les acides organophosphoniques, azotés ou non, ou leurs sels, plus particulièrement dans le groupe constitué des acides aminoalkylène polyphosphoniques, où le radical alkylène contient de 1 à 20 atomes de carbone, des acides hydroxyalkylidène polyphosphoniques, où le radical alkylidène contient de 2 à 50 atomes de carbone, des acides phosphono-alcanepolycarboxyliques, où le groupement alcane contient de 3 à 12 atomes de carbone et où le rapport

molaire du radical acide alkylphosphonique au radical acide carboxylique est dans la plage de 1:2 à 1:4, leurs dérivés, tels que leurs sels, et leurs mélanges.

Dans une forme de réalisation particulière selon la présente invention, ladite étape de formation de la suspension de particules solides comprend un mélange des particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100% avec ladite première phase aqueuse et correspond donc par exemple à une mise en suspension de particules solides de chaux éteinte pulvérulente avec une phase aqueuse ou à un mélange d'une phase solide pulvérulente comprenant les particules de chaux éteinte avec une phase aqueuse.

Dans une variante du procédé selon l'invention, ladite étape de formation de la suspension de particules solides comprend une étape de dilution d'une suspension concentrée desdites particules solides ou pâte concentrée desdites particules solides par ladite première phase aqueuse et correspond donc par exemple au cas de figure où un lait de chaux calcique ou dolomitique serait utilisé pour former la suspension calco-magnésienne selon l'invention.

Dans encore une variante selon la présente invention, ladite étape de formation de la suspension de particules solides comprend une étape d'extinction de chaux vive éventuellement dolomitique ou de dolomie vive par ladite première phase aqueuse avec obtention de la suspension aqueuse calco magnésienne de particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100%. Dans ce cas précis, la suspension calco-magnésienne selon la présente invention est le résultat direct d'une extinction d'un composé vif, par exemple de la chaux vive par une phase aqueuse

Avantageusement, ladite addition dudit phosphonate ou acide phosphonique a lieu à ladite première phase aqueuse, avant, pendant ou après la formation de ladite suspension de particules solides.

Ledit additif simultanément réducteur de viscosité et modérateur de l'augmentation de la viscosité sous la forme d'un phosphonate ou d'un acide phosphonique est donc, dans une forme de réalisation préférentielle, ajouté à la première phase aqueuse à laquelle seront ajoutées les particules de chaux éteintes, à la première phase aqueuse d'extinction, à la première phase aqueuse de dilution ou encore à la suspension calco-magnésienne formée selon la présente invention.

Dans une variante selon la présente invention, ledit phosphonate ou acide phosphonique est ajouté à la chaux ou dolomie vive, aux particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100 % ou encore à ladite suspension concentrée ou pâte concentrée desdites particules solides.

Dans une forme particulière de réalisation du procédé selon la présente invention, le pH de la première phase aqueuse est ajusté préalablement à l'addition de phosphonate ou acide phosphonique, de façon à garantir la solubilité totale de celui-ci.

Dans une autre forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, ledit phosphonate ou acide phosphonique est ajouté sous la forme d'une solution ou suspension dans une deuxième phase aqueuse.

Avantageusement, le pH de la deuxième phase aqueuse est ajusté préalablement à l'addition de phosphonate ou acide phosphonique, de façon à garantir la solubilité totale de celui-ci, en particulier à l'aide d'un additif basique, en particulier NaOH, KOH, NH_4OH et analogues.

Dans une autre variante selon la présente invention, ledit phosphonate est ajouté sous forme solide, en particulier sous forme acide ou sous forme de sel.

Avantageusement, selon l'invention, ledit phosphonate ou acide phosphonique comprend, sous forme acide, de 2 à 8, de préférence de 2 à 6 groupes caractéristiques « acide phosphonique ».

Plus particulièrement, ledit phosphonate ou acide phosphonique est choisi dans le groupe constitué de l'acide aminotris(méthylènephosphonique) (ATMP), de l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide éthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (EDTMP), de l'acide hexaméthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (HDTMP), de l'acide diéthylènetriamine pentakis(méthylènephosphonique) (DTPMP), de l'acide (2-hydroxy)éthylamino-N,N-bis(méthylènephosphonique) (HEMPA), de l'acide 2-phosphono-1,2,4-butanetricarboxylique (PBTC), de l'acide 6-amino-1-hydroxyhexylène-N,N-diphosphonique (acide néridronique), de l'acide N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènediamine hexakis(méthylènephosphonique), de l'acide bis(hexaméthylènetriamine) pentakis(méthylènephosphonique), de l'oxyde de l'acide aminotris(méthylènephosphonique),leurs dérivés tels que leurs sels et leurs mélanges

Plus particulièrement, ledit phosphonate ou acide phosphonique est un acide aminoalkylène polyphosphonique où le radical d'alkylène contient de 1 à 12 atomes de carbone, un acide hydroxyalkylène phosphonique où le radical d'alkylène contient de 2 à 12 atomes de carbone et 2 groupes d'acides phosphoniques ou encore un ou plusieurs acides phosphono-alcane polycarboxyliques où le groupement alkane contient de 4 à 8 atomes de carbone et où le rapport molaire du radical méthylphosphonique acide au radical acide carboxylique est dans la plage de 1:2 à 1:4."

Dans une forme de réalisation préférentielle, ledit phosphonate ou acide phosphonique est ajouté à une teneur en acide actif supérieure ou égale à 0,05 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 0,1 % en poids, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 0,5 % en

poids et en particulier supérieure ou égale à 0,8 % en poids, par rapport au poids total des particules solides.

Egalement, ledit phosphonate ou acide phosphonique est présent à une teneur en acide actif inférieure ou égale à 5 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 3 % en poids, de manière plus préférentielle inférieure ou égale à 2 % en poids et en particulier inférieure ou égale à 1,5 % en poids, par rapport au poids total des particules solides.

Avantageusement, la concentration des particules solides dans la phase aqueuse est supérieure ou égale à 300 g/kg et de préférence supérieure ou égale à 350 g/kg, plus préférentiellement supérieure ou égale à 400g/kg, en particulier supérieure ou égale à 450g/kg.

Dans un aspect particulier de la présente invention, la suspension calco-magnésienne obtenue est désagglomérée dans un broyeur en voie humide afin d'atteindre la granulométrie souhaitée. Il a été également observé de manière surprenante que selon la présente invention, l'additif n'a pas uniquement vocation de réduire la viscosité et freiner l'augmentation de viscosité au cours du temps, mais il présente un avantage supplémentaire en ce qu'il améliore en outre l'incorporation d'hydrate (mouillage de l'hydrate) lors de la préparation de la suspension calco-magnésienne par mélange avec la phase aqueuse et agit comme agent de broyage lors du broyage humide

D'autres formes de réalisation du procédé selon la présente invention sont mentionnées dans les revendications annexées.

La présente invention se rapporte également à une utilisation d'un phosphonate ou d'acide phosphonique comme agent simultanément réducteur de viscosité et modérateur de l'augmentation de la viscosité d'une suspension aqueuse calco-magnésienne comprenant des particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100% , en suspension dans une phase aqueuse à une concentration supérieure ou égale à 200 g de particules solides/kg de suspension, ledit

phosphonate ou acide phosphonique étant choisi parmi les acides organophosphoniques, azotés ou non, ou leurs sels, plus particulièrement dans le groupe constitué des acides aminoalkylène polyphosphoniques, où le radical alkylène contient de 1 à 20 atomes de carbone, des acides hydroxyalkylidène polyphosphoniques, où le radical alkylidène contient de 2 à 50 atomes de carbone, des acides phosphono-alcanepolycarboxyliques, où le groupement alcane contient de 3 à 12 atomes de carbone et où le rapport molaire du radical acide alkylphosphonique au radical acide carboxylique est dans la plage de 1:2 à 1:4, leurs dérivés, tels que leurs sels, et leurs mélanges.

De préférence, ledit phosphonate ou acide phosphonique comprend, sous forme acide, de 2 à 8, de préférence de 2 à 6 groupes caractéristiques « acide phosphonique ».

Plus particulièrement, ledit phosphonate ou acide phosphonique est choisi dans le groupe constitué de l'acide aminotris(méthylènephosphonique) (ATMP), de l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide éthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (EDTMP), de l'acide hexaméthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (HDTMP), de l'acide diéthylènetriamine pentakis(méthylènephosphonique) (DTPMP), de l'acide (2-hydroxy)éthylamino-N,N-bis(méthylènephosphonique) (HEMPA), de l'acide 2-phosphono-1,2,4-butanetricarboxylique (PBTC), de l'acide 6-amino-1-hydroxyhexylène-N,N-diphosphonique (acide néridronique), de l'acide N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènediamine hexakis(méthylènephosphonique), de l'acide bis(hexaméthylènetriamine) pentakis(méthylènephosphonique), de l'oxyde de l'acide aminotris(méthylènephosphonique),leurs dérivés tels que leurs sels et leurs mélanges

Dans une utilisation préférentielle selon l'invention, ledit phosphonate ou acide phosphonique est présent à une teneur en acide actif supérieure ou égale à 0,05 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 0,1 % en poids, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 0,5 % en

poids et en particulier supérieure ou égale à 0,8 % en poids, par rapport au poids total des particules solides.

Egalement, ledit phosphonate ou acide phosphonique est présent à une teneur en acide actif inférieure ou égale à 5 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 3 % en poids, de manière plus préférentielle inférieure ou égale à 2 % en poids et en particulier inférieure ou égale à 1,5 % en poids, par rapport au poids total des particules solides.

Avantageusement, la concentration de particules solides dans la phase aqueuse est supérieure ou égale à 300 g/kg et de préférence supérieure ou égale à 350 g/kg, plus préférentiellement supérieure ou égale à 400 g/kg, en particulier supérieure ou égale à 450g/kg.

La présente invention se rapporte également à une utilisation d'un phosphonate ou acide phosphonique comme additif réducteur de la décantation d'une suspension aqueuse calco-magnésienne comprenant des particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100%, en suspension dans une phase aqueuse à une concentration supérieure ou égale à 200 g/kg.

L'invention sera mieux décrite et comprise à la lumière des exemples donnés ci-après, à titre non limitatif. Dans les exemples 1 à 3 et 6 à 9, les laits de chaux sont préparés au laboratoire. Aux exemples 4, 5 et 11, les laits de chaux sont fabriqués industriellement.

Exemple 1.- Utilisation de phosphonates pour améliorer la stabilité des suspensions de lait de chaux

Des suspensions de lait de chaux (LDC) sont préparées selon le processus suivant lors d'un essai à l'échelle du laboratoire.

Le phosphonate est d'abord dilué dans un récipient d'1 dm^3 rempli avec de l'eau de distribution et équipé d'un agitateur muni d'un mobile à 4 pales. Toute l'eau nécessaire pour réaliser le LDC est ainsi traitée par le phosphonate ajouté.

Un hydrate sec provenant d'un site de production industriel (chaux éteinte) contenant 95,9 % d'hydroxyde de calcium est ensuite ajouté progressivement au mélange en agitant à 300 rpm. Après 10 minutes d'agitation, le LDC est transféré dans un récipient et stocké à 20°C pendant une période de temps prédéterminée allant jusqu'à 1 mois.

La concentration en hydrate (en matière solide) dans la suspension est de 45 % en poids et la surface spécifique mesurée selon la méthode BET en utilisant un appareil de marque Micromeritics Tristar après dégazage à 190°C, est de 8 m^2/g.

La courbe granulométrique, mesurée par granulométrie au laser par l'appareil Beckman Coulter LS 13 320 conduit aux données suivantes

d_{100} = 92 µm

d_{98} = 54 µm

d_{95} = 42 µm

d_{90} = 27 µm

d_{50} = 2,1 µm

d_{25} = 1,3 µm.

Les différents phosphonates testés sont les suivants :

1. acide amino-tris-phosphonique méthylénique connu sous l'abréviation ATMP et commercialisé par Zschimmer and Schwarz , sous la forme d'une solution à 50 % d'acide actif, dénommée AP5.

2. acide diéthylènetriamine penta phosphonique méthylénique connu sous l'abréviation DTPMP et commercialisé par Zschimmer and Schwarz sous la forme d'une solution partiellement neutralisée sous forme de sel sodique à 52 % d'acide actif, dénommée D5012.

3. acide phosphonobutane-tricarboxylique connu sous l'abréviation PBTC et commercialisé par Zschimmer and Schwarz sous la forme d'une solution à 50 % d'acide actif, dénommée P50.

4. acide 6-amino-1-hydroxyhexylidène diphosphonique connu sous la dénomination acide néridronique commercialisé par Rhodia sous forme de poudre.

5. acide N,N'bis-(3aminopropyl)-éthylène diamine hexaméthyl-phosphonique commercialisé par Thermphos sous la forme d'une solution à 30 % d'acide actif, dénommée D2086.

Dans cet exemple, la proportion de phosphonates varie de 0,15 à 1 %, exprimé en acide actif par rapport au poids de l'hydrate (chaux éteinte). La viscosité exprimée en mPa·s est mesurée à 20°C avec un rhéomètre Brookfield DV III Ultra en utilisant un mobile LV tournant à 100 rpm. Le mobile n° 61 est utilisé pour une viscosité allant jusqu'à 60 mPa.s ; le mobile n° 62 pour des viscosités entre 60 et 300 mPa.s, le mobile n° 63 jusqu'à 1200 mPa.s. Le mobile n° 64 permet des mesures jusqu'à 6000 mPa.s. Cependant, au-delà d'une certaine valeur, la mesure est souvent instable. Pour cette raison, la mesure n'a pas été systématiquement réalisée pour des viscosités supérieures à 1200 mPa.s. La viscosité est mesurée sur la suspension de lait de chaux 1 heure après production (produit frais) et après 1-2-3 et 4 semaines. Avant chaque mesure, le LDC est homogénéisé par agitation mécanique. En l'absence d'additif, la viscosité d'un tel LDC à 45 % de matière solide est supérieure 3000 mPa.s, ce qui est une valeur de viscosité trop élevée pour être mesurée avec précision. Les résultats avec les additifs selon l'invention sont indiqués au tableau 1.

Tableau 1.- Viscosité de LDC à 450g/kg de matière solide, traités avec différents additifs selon l'invention

	Acide actif en %	**Viscosité en mPa.s**				
		frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
ATMP	0,25	1500				
	0,5	1380				

	1	440	880	1500		
DTPMP	0,26	1900	>1200			
	0,52	750	>1200			
	1,04	150	140	140	200	200
PBTC	0,25	2070				
	0,5	1500				
	1	410	480	540	630	660
Acide néridronique	0,15	400	1150	1590	1650	1900
	0,25	190	880	1140	1280	1400
	0,5	22	660	650	640	650
	1	65	60	55	50	55
Acide N,N'bis-(3-aminopropyl) éthylène diamine hexaméthyl-phosphonique	0,15	570	795	910	950	1100
	0,3	470	670	770	840	870
	0,6	200	415	610	600	600

Comme on peut le constater du tableau ci-dessus, la viscosité initiale (LDC frais) des LDC selon l'invention est inférieure ou égale à 1500 mPa.s dans tous les cas dès qu'un ajout de 0,5 % d'acide actif est opéré. Pour la plupart des phosphonates, un ajout plus faible est même suffisant. Sauf pour l'ATMP, la viscosité augmente peu au cours du temps dès un dosage de 1% d'acide actif, voire inférieur. Avec 1% d'additif, dans certains cas moins, il est possible d'obtenir une viscosité à 2 semaines inférieure ou égale à 1500 mPa.s, parfois largement plus basse. Certains additifs ajoutés à 1% permettent de ne pas dépasser 200 mPa.s après 4 semaines.

L'efficacité des phosphonates est ensuite comparée avec le saccharose et un polymère (Tech 646 disponible auprès de la société Chryso) ainsi que leurs combinaisons selon l'art antérieur. Ces additifs sont typiquement connus de l'homme de l'art pour fluidifier les LDC. Le saccharose est ajouté de la même manière que le phosphonate alors que le polymère est ajouté sur la suspension broyée. Lorsque le saccharose est combiné à un polymère, la quantité d'additifs à ajouter est réduite.

Étonnamment, le phosphonate seul comme dans le cas du DTPMP permet d'obtenir un LDC plus fluide à de plus faibles doses que les additifs de l'art antérieur mais aussi avec une moindre augmentation de viscosité au cours du temps. Ainsi les propriétés rhéologiques du LDC obtenu en ajoutant 1% de DTPMP sont comparées notamment à celles d'un LDC obtenu avec 1,5% de saccharose. Les résultats sont indiqués au tableau 2.

Tableau 2.- Viscosité de LDC à 450g/kg de matière solide, traités avec différents additifs selon l'art antérieur

Saccha-rose %	Tech 646 %	Viscosité en mPa.s				
		frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
0,75		450	570	590	590	600
1,5		330	370	360	350	345
	0,4	850	1750			
	0,8	165	410	790	950	>1000
0,75	**0,4**	**100**	**235**	**370**	**360**	**320**

Exemple 2.- Utilisation de DTPMP et/ou de l'acide néridronique pour améliorer la stabilité des suspensions de lait de chaux - cas d'un broyage humide

Des suspensions de lait de chaux ont été préparées selon le processus suivant lors d'un essai pilote. Le phosphonate est d'abord dilué dans un récipient de 10 dm^3 rempli avec de l'eau de distribution et équipé d'un agitateur de type ancre. Toute l'eau nécessaire pour réaliser le LDC est ainsi additionnée de phosphonate.

Un hydrate sec d'origine industrielle (chaux éteinte) contenant environ 95 % d'hydroxyde de calcium est ensuite ajouté progressivement au mélange en remuant à 150 rpm. Après 30 minutes d'agitation, le LDC est transféré dans un broyeur humide équipé de billes de verre.

Après désagglomération, le LDC est mélangé à 150 rpm pendant 10 min puis versé dans un récipient et stocké pendant une période de temps prédéterminée allant jusqu'à 1 mois à 20°C. La teneur en hydrate (matière sèche) dans le lait de chaux est de 45 % en poids.

La courbe granulométrique de la chaux éteinte originale, mesurée par granulométrie au laser par l'appareil Beckman Coulter LS 13 320 conduit aux données suivantes

d_{100} = 257 µm

d_{98} = 121 µm

d_{95} = 81 µm

d_{90} = 58 µm

d_{50} = 9,3 µm

d_{25} = 2,8 µm.

La surface spécifique de l'hydrate, analysé par adsorption d'azote selon la méthode BET en utilisant un Micromeritics TRISTAR, est de 6 m^2/g. Le débit du broyeur est ajusté pour obtenir un d_{50} de 2,5 à 2,7 µm. La granulométrie typique après broyage humide est la suivante :

d_{100} = 31 µm

d_{98} = 11 µm

d_{95} = 8,7 µm

d_{90} = 7,3 µm

d_{50} = 2,5 µm

d_{25} = 1,4 µm.

Il n'est pas possible de produire un lait de chaux à 45% de matière solide avec un diamètre moyen de 2,5 µm sans additif. Le LDC engorgerait le broyeur humide.

La cinétique de décantation est mesurée en % de liquide surnageant (eau de chaux) par rapport au volume total après repos à 20°C pendant 1, 2, 3 et 4 semaines. Le surnageant est délimité par la frontière entre la suspension et la solution d'eau de chaux.

Les résultats de viscosité et décantation sont présentés respectivement aux tableaux 3 et 3bis.

Tableau 3.- Viscosité de LDC à 450g/kg de solide, traités avec des additifs selon l'invention après broyage humide

Acide actif en %		Viscosité en mPa.s				
		frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
DTPMP	0,52	950	1050	1150	1200	1200
	0,78	590	420	400	385	395
	1,04	365	260	245	240	230
Acide néridronique	0,25	2100	2500	2750	3000	2850
	0,75	78	56	62	68	80

Tableau 3 bis.- Décantation de LDC à 450g/kg de solide, traités avec le DTMP selon l'invention après broyage humide

Acide actif en %		Décantation (% de liquide surnageant au repos)			
		1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
DTPMP	0,52	11	16	18	19
	0,78	7	14	18	18
	1,04	2	3	4	7

Dès que la dose d'additif est supérieure ou égale à 0,5 % en acide actif, la viscosité est inférieure ou égale à 1200 mPa.s même après 4 semaines et augmente peu voire diminue au cours du temps par rapport à la viscosité initiale. Dès 0,75 % d'acide actif, la viscosité à 4 semaines est inférieure ou égale à 400 mPa.s, voire largement plus basse. On peut même obtenir avec 0,75% d'acide néridronique une valeur de 78 mPa.s sur produit frais sans que celle-ci ne change significativement après 1 mois de stockage.

L'efficacité des phosphonates est comparée avec le saccharose et un polymère (Tech 646 de Chryso) ainsi que leurs combinaisons, comme à l'exemple 1 et les résultats sont présentés respectivement aux tableaux 4 et 4 bis.

Tableau 4.- Viscosité de LDC à 450g/kg de solide, traités avec des additifs selon l'art antérieur après broyage humide

Saccharose %	Tech 646 %	Viscosité en mPa.s				
		frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
0,7	0,26	360	1980	2130	2200	2400
0,7	0,40	290	1600	1700	1890	2000
1	0,40	190	480	820	860	880
1	0,66	135	340	560	620	625

Tableau 4 bis.- Décantation de LDC à 450g/kg de solide, traités selon l'art antérieur après broyage humide

Saccharose %	Tech 646 %	Décantation (% de liquide surnageant au repos)			
		1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
0,7	0,26	4	4	4	4
0,7	0,40	4	4	5	5
1	0,40	7	9	10	11
1	0,66	9	9	11	11

De façon surprenante, les phosphonates sont de bien meilleurs modérateurs de l'augmentation de la viscosité au cours du temps que les combinaisons connues à ce jour. On constate que l'acide néridronique à une teneur de 0,75 % est nettement meilleur que la combinaison 1 % saccharose + 0,66 % Tech 646. Il en va de même pour le DTPMP après une semaine de stockage ou plus.

Concernant la décantation, la comparaison des tableaux 3, 3bis d'une part et 4, 4bis, d'autre part, montre :

- qu'avec le saccharose + polymère tech 646 (art antérieur), toute augmentation de dosage d'additifs s'accompagne d'une réduction de

viscosité mais entraine à contrario une *augmentation* indésirable de la décantation.

- qu'avec le DTPMP (selon l'invention), toute augmentation de dosage d'additif s'accompagne d'une réduction de viscosité et d'une *réduction* favorable de la décantation

Exemple 3.- Utilisation de DTPMP (sous la forme de D5012 de Zschimmer et Schwarz) pour améliorer la fluidité de suspensions de lait de chaux – cas de chaux éteintes de différentes distribution de tailles de particules.

L'exemple 1 est reproduit à l'exception du fait que les trois hydrates testés, également d'origine industrielle (chaux éteintes) ont les caractéristiques suivantes.

La surface spécifique analysée par adsorption d'azote selon la méthode BET utilisant un Micromeritics Tristar est de 18 m2/g.

La courbe granulométrique, mesurée par granulométrie au laser par l'appareil Beckman Coulter LS 13 320 conduit aux données présentées au tableau 5.

Tableau 5.- Distribution granulométrique des 3 chaux éteintes industrielles utilisées pour prépare le LDC

Taille des particules	Hydrate 1 (fin)	Hydrate 2 (moyen)	Hydrate 3 (grossier)
d_{100}	194 µm	257 µm	257 µm
d_{98}	73 µm	129 µm	137 µm
d_{95}	53 µm	92 µm	113 µm
d_{90}	29,7	68 µm	89 µm
d_{50}	5,3 µm	6,5 µm	12,2 µm
d_{25}	2,8 µm	2,8 µm	2,8 µm

L'hydrate sec contient environ 95 % d'hydroxyde de calcium. Les quantités de D5012 sont respectivement de 0,25 ; 0,5 ; 1 et 4,5 % exprimé en produit commercial, ce qui signifie que la quantité d'ingrédient actif exprimé en acide actif est 0,13 ; 0,26 ; 0,52 et 2,34 % exprimé par rapport au poids de l'hydrate. La teneur en hydrate est de 40 % en poids. Les résultats de propriétés rhéologiques sont indiquées au tableau 6 pour des teneurs variables en DTPMP.

Tableau 6.- Viscosité de LDC à 400g/kg de chaux 1,2 ou 3 du tableau 5, traités avec du DTMP selon l'invention

Hydrate	Acide actif en %	**Viscosité en mPa.s**				
		frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
1	0	1100	2200	2500	2600	3000
1	0,13	370	600	650	860	1200
1	0,26	310	560	600	550	630
1	0,52	260	425	470	475	505
2	0	370	970	1150	1250	1350
2	0,13	150	225	240	285	330
2	0,26	115	190	200	215	240
2	0,52	85	135	150	165	200
3	0	265	540	725	860	1300
3	0,13	125	190	210	220	235
3	0,26	90	140	160	170	190
3	0,52	65	100	115	125	150

Pour les 3 chaux éteintes, les suspensions présentent des viscosités acceptables même après 4 semaines dès un dosage de 0,13 % en acide actif. Des viscosités inférieures à 400 mPa.s, parfois largement, sont

obtenues dans le cas des deux dernières chaux éteintes, quasiment sans évolution dans le temps.

L'efficacité du D5012 est ensuite comparée avec le saccharose. Les données rhéologiques obtenues sont présentées au tableau 7.

Tableau 7.- Viscosité de LDC à 400g/kg de chaux 1,2 ou 3 du tableau 5, traités selon l'art antérieur

Hydrate	Saccha-rose en %	Viscosité en mPa.S				
		frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
1	0,25	300	1200	> 1200	> 1200	> 1200
1	0,5	240	750	650	710	820
1	1	220	435	390	405	540
2	0,25	100	270	295	340	380
2	0,5	80	140	140	160	180
2	1	65	100	100	105	120
3	0,25	83	110	120	135	160
3	0,5	70	90	95	110	120
3	1	50	65	70	75	80

On constate que le DTMP permet d'obtenir un LDC plus fluide à des doses plus faibles qu'avec la saccharose.

L'efficacité du DTPMP est ensuite testée dans le cas de suspensions (LDC) plus concentrées (450g/kg et 500g/kg) à partir de l'hydrate n°2. Les données rhéologiques obtenues sont présentées au tableau 8.

Tableau 8.- Viscosité de LDC à 450g/kg et 500g/kg de chaux 2 du tableau 5, traités selon l'invention

Teneur en solide %	Acide actif %	Viscosité en mPa.S				
		frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
45	0,26	360	585	710	730	860
45	0,52	280	450	615	645	770
50	2,34	680	1050	1280	1300	1380

La teneur en hydrate varie de 45 à 50 % en poids. Comme on peut le constater, le D5012 à 0,26 % en matière active permet de maintenir fluide un LDC à 45 % en poids.

Des LDC à 50 % sont même envisageables tout en conservant une viscosité inférieure à 1500 mPa.s après 4 semaines.

Exemple 4.- Utilisation de DTPMP pour améliorer la stabilité d'une suspension broyée de lait de chaux produite à l'échelle industrielle.

Une suspension de lait de chaux suivant l'invention est préparée industriellement selon le processus suivant .

225 kg de D5012 (DTPMP commercialisé par Zschimmer and Schwarz) sont dissous dans une cuve agitée contenant 13,5 m^3 d'eau.

Après homogénéisation, on ajoute progressivement pendant ½ heure 11,3 tonnes d'hydrate à basse surface spécifique (8 m^2/g) ayant 6,7 µm de diamètre moyen d_{50}.

La suspension ainsi obtenue à 45% de matière solide (hydrate) est ensuite désagglomérée dans un broyeur humide jusqu'à atteindre un d_{50} de 3,2 µm et un d_{98} inférieur à 10 µm. Les résultats des mesures de viscosité sont présentés au tableau 9.

Tableau 9.- Viscosité d'un LDC industriel à 450 g/kg de solide, traité au DTMP selon l'invention

Acide actif	% d'acide actif	Viscosité en mPa.s					
		Frais	1 jour	2 jours	3 jours	5 jours	11 jours
DTPMP	1,04	520	410	390	375	350	350

On constate tout comme dans les essais à l'échelle du laboratoire (exemple 2, tableau 3) que la viscosité chute au cours du temps. Les valeurs de viscosité sont cohérentes avec l'échelle du laboratoire même si les niveaux de viscosité sont un peu plus élevés qu'à l'exemple 2 pour le même traitement.

L'efficacité du DTPMP est comparée à une suspension de l'art antérieur préparée de façon analogue mais avec le saccharose et un polymère (Tech 646 de Chryso). Les résultats des mesures de viscosité sont présentés au tableau 10.

Tableau 10.- Viscosité de LDC industriel à 450 g/kg de solide, traité selon l'art antérieur

Saccha-rose %	Tech 646 %	Viscosité en mPa.s					
		Frais	1 jour	2 jours	3 jours	5 jours	11 jours
0,75	0,4	270	490	500	510	560	605

On observe que la viscosité d'une suspension formulée avec 0,75% de saccharose et 0,4% de polymère augmente après 11 jours de 270 à 605 mPa.s.

La même suspension réalisée avec 1,04% de DTPMP voit au cours de la même période sa viscosité décroître de 520 à 330 mPa.s.

En freinant l'augmentation de viscosité, voire même en diminuant la viscosité, le DTPMP présente l'avantage supplémentaire de pouvoir tolérer une viscosité de départ plus élevée. Ceci a pour effet de réduire la tendance à la décantation.

En effet, dans l'état de l'art actuel, celle-ci se produit généralement dans les premiers jours après production, soit lorsque la viscosité est la plus basse.

La diminution de la viscosité du lait de chaux au cours du temps produit avec le DTPMP présente donc l'avantage supplémentaire de réduire la tendance à la décantation. Sur produit frais, la suspension préparée avec du DTPMP possède une viscosité initiale plus élevée que celle de l'art antérieur, ce qui va ralentir la cinétique de décantation.

Exemple 5. Utilisation de DTPMP pour améliorer la stabilité d'une suspension de granulométrie moyenne de lait de chaux produite à l'échelle industrielle.

40 tonnes de lait de chaux (LDC) à 40 % de matière solide avec 0,25 % (exprimé par rapport à l'hydrate) de D5012 commercialisé par Zschimmer and Schwarz sont produites à partir d'un mélange d'eau et de l'hydrate 2 de granulométrie moyenne de l'exemple 3 tableau 5.

Contrairement à l'essai du laboratoire correspondant, le lait de chaux industriel est maintenu sous agitation permanente dans sa cuve de préparation. Les résultats de viscosités sont présentés au tableau 11.

Tableau 11.- Viscosité de LDC à 400g/kg de chaux 2 du tableau 5

Acide actif	% d'acide actif	Viscosité en mPa.s				
		Frais	3 jours	10 jours	17 jours	35 jours
DTPMP	0,13	200	200	260	330	450

On constate que seulement 0,13% de DTPMP exprimé sur l'hydrate sec permet de maintenir la viscosité à 450 mPa.s après plus d'un mois sous agitation permanente.

Un échantillon laissé au repos pendant cette même période possède une viscosité de 310 mPa.s ; soit une valeur analogue à celle obtenue dans l'exemple 3 tableau 6 lors des essais à l'échelle du laboratoire.

Exemple 6. Utilisation de DTPMP pour réduire la cinétique de décantation d'une suspension grossière de lait de chaux.

Les essais de l'exemple 2 sont reproduits dans le but de mesurer la cinétique de décantation dans le cas du LDC après broyage humide à 450g/kg de matière solide.

La courbe granulométrique mesurée par granulométrie au laser par l'appareil Beckman coulter LS 13320 conduit aux données suivantes :

D_{100} = 41 µm

D_{98}= 13 µm

D_{95}= 10 µm

D_{90}= 8 µm

D_{50}= 2,6 µm

D_{25}= 1,3 µm.

La cinétique de décantation est mesurée en % de liquide surnageant par rapport au volume total après repos à 20°C pendant 1 jour, 1,2,3 et 4 semaines. Les résultats de viscosité et décantation des laits de chaux selon l'invention, préparés avec du DTPMP, sont présentés aux tableaux 12 A et 12 B. Le tableau 12A présente les résultats de viscosité qui sont cohérents avec ceux du tableau 3.

Tableau 12 A.- Viscosité de LDC à 450g/kg de matière solide traités avec du DTMP selon l'invention après broyage humide

Acide actif	% d'acide actif	Viscosité en mPa.s				
		Frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 Semaines
DTPMP	0,52	790	650	695	755	760
	0,78	515	360	345	320	335
	1,04	450	350	345	350	340
	1,56	380	295	290	290	280

Tableau 12 B.- Décantation de LDC à 450g/kg de solide traités avec le DTMP selon l'invention après broyage humide

Acide actif	% d'acide actif	Décantation (% eau de chaux au repos)				
		1 jour	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
DTPMP	0,52	4	9	12	13	14
	0,78	3	7	7	8	9
	1,04	3	7	8	8	9
	1,56	2	7	7	7	7

On constate tout comme dans l'exemple 2 tableau 3 que l'augmentation du dosage de DTPMP réduit significativement la viscosité mais de façon surprenante réduit également la cinétique de décantation.

Ce phénomène est inattendu en ce sens qu'une viscosité faible est connue par l'homme de l'art comme facteur augmentant la décantation.

Toute réduction de décantation est appréciée de l'utilisateur final en ce sens qu'elle réduit les besoins d'agitation, permet davantage le stockage

en petits conditionnements, facilite la remise en suspension et entraine moins de bouchage de tuyauteries.

L'efficacité du DTPMP est comparée à un lait de chaux selon l'art antérieur, préparé avec du saccharose et un polymère (Tech 646 de Chryso). Les résultats sont présentés aux tableaux 13 A et B.

Tableau 13 A.- Viscosité de LDC à 450g/kg de matière solide préparés selon l'art antérieur

Saccha-rose	Tech 646	Viscosité en mPa.s				
%	%	Frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
1	0,66	105	250	435	505	500

Tableau 13 B.- Décantation de LDC à 450g/kg de solide préparés selon l'art antérieur

Saccha-rose	Tech 646	Décantation (% eau de chaux au repos)				
%	%	1 jour	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
1	0,66	5	14	15	15	15

On constate que le lait de chaux produit au départ de DTPMP entraine moins de décantation que celui de l'art antérieur.

Exemple 7. Utilisation de DTPMP pour améliorer la stabilité d'une suspension de lait de chaux de granulométrie moyenne maintenue à 45°C.

Des suspensions de lait de chaux à 40% sont réalisées à partir de l'hydrate 2 du tableau 5, comme décrit dans l'exemple 3 au tableau 6. Ces suspensions sont stockées sans agitation à 4, 20 et 45°C dans le but de

mesurer leur maturation, dont il est connu de l'homme de l'art qu'elle est accélérée par la température.

Les résultats sont présentés au tableau 14.

Tableau 14. Influence du DTPMP sur la maturation d'un LDC à 40% stocké à 45°C.

Acide actif	% d'acide actif	Température en C°	Viscosité en mPa.s	
			Frais	4 semaines
	0	4	330	635
	0	20		1150
	0	45		1500
DTPMP	0,26	4	130	305
	0,26	20		195
	0,26	45		260

On constate que 0,26% de DTPMP permet de maintenir la viscosité de la suspension ayant maturé à 45°C bien en dessous de 500 mPa.s après 4 semaines alors que la même suspension sans additif ne possède plus une viscosité acceptable.

Exemple 8. Utilisation de DTPMP pour améliorer la stabilité d'une suspension broyée de lait de chaux maintenue à 45°C.

Les échantillons de l'exemple 6 sont soumis au même test que ceux décrits dans l'exemple 7. L'efficacité du DTPMP est comparée à un lait de chaux selon l'art antérieur préparé avec du saccharose et un polymère (tech 646 de Chryso).

Tableau 15. Influence du DTPMP sur la maturation d'un LDC broyé à 45% stocké à 45°C.

Acide actif	% d'acide actif	Température en C°	Viscosité en mPa.s	
			Frais	4 semaines
DTPMP	0,52	4		665
	0,52	20	725	765
	0,52	45		1010
	1,04	4		300
	1,04	20	320	320
	1,04	45		340
	1,56	4		105
	1,56	20	105	110
	1,56	45		125

On constate que le lait de chaux formulé au départ de 1,04% ou 1,56% de DTPMP ne vieillit pas à 45°C ; ce qui n'est pas le cas avec 1% de saccharose et 0,6% de Tech 646 (tableau 16).

Tableau 16. Influence du saccharose+polymère sur la maturation d'un LDC broyé à 45% stocké à 45°C.

Saccharose %	Tech 646 %	Température en C°	Viscosité en mPa.s	
			Frais	4 semaines
1	0,66	4		400
1	0,66	20	410	455
1	0,66	45		610

Exemple 9. Utilisation d'ATMP et de PBTC pour supprimer la décantation d'une suspension broyée de lait de chaux à 45%.

Des suspensions de lait de chaux ont été préparées selon le processus de l'exemple 2 en utilisant du DTPMP, de l'ATMP et du PBTC.

Les résultats de viscosité sont présentés au tableau 17.

Comme déjà illustré dans l'exemple 1 tableau 1, l'ATMP et le PBTC ne sont pas les phosphonates les plus performants en terme d'efficacité pour réduire la viscosité.

Par contre, à un dosage adapté, ils arrivent tout comme le DTPMP à freiner l'augmentation de viscosité voire à la réduire au cours du temps.

Tableau 17 : Influence de l'ATMP et du PBTC sur la viscosité d'une suspension de lait de chaux finement broyée à 45% de matières solides.

Acide actif en %		Viscosité en mPa.s				
		frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
DTPMP	1,04	380	310	300	305	280
	1,56	410	325	310	310	315
ATMP	1	870	765	740	730	735
	1,75	1000	1015	965	955	925
PBTC	1	910	810	810	855	860
	1,25	1060	975	960	975	970
ATMP+PBTC	0,5% chacun	840	810	795	800	810
	0,62% chacun	860	825	830	820	830

En ciblant une viscosité autour de 700 à 800 mPa.s, parfaitement acceptable pour la manipulation de la suspension, il est possible de la maintenir à ce niveau au cours du temps et d'empêcher toute décantation pour des laits traités à l'ATMP ou au PBTC, comme le montre le tableau 18.

Tableau 18. : Influence de l'ATMP et du PBTC sur la décantation d'une suspension de lait de chaux finement broyée à 45% de matières solides.

Acide actif en %		Décantation (%de liquide surnageant au repos)			
		1 jour	1 semaine	2 semaines	3 semaines
DTPMP	1,04	0,7	3,5	6,0	7,8
	1,56	0,8	2,8	4	4,8
ATMP	1	0,1	0,3	0,3	0,5
	1,75	0,1	0,1	0,5	0,8
PBTC	1	0,3	0,3	0,3	0,3
	1,25	0,1	0,1	0,3	0,3
ATMP+PBTC	0,5% chacun	0,5	0,5	0,5	0,5
	0,62% chacun	0,5	0,5	0,5	0,5

Ici encore, on constate que le lait de chaux formulé au départ de phosphonates ne vieillit pas; ce qui n'est pas le cas avec 1% de saccharose et 0,6% de Tech 646 (tableau 19 et 20).

Tableau 19 : influence du saccharose + polymère sur la viscosité d'une suspension de lait de chaux finement broyée à 45% de matières solides.

Saccharose %	Tech 646 %	Viscosité en mPa.s				
		Frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
1	0,66	95	145	200	250	275
1	0,26	240	455	725	820	860

On observe que la suspension formulée au départ de saccharose + polymère décante plus rapidement, surtout lors des premiers jours.

Tableau 20. : influence du saccharose + polymère sur la décantation d'une suspension de lait de chaux finement broyée à 45% de matières solides.

Saccharose %	Tech 646 %	Décantation (% de liquide surnageant au repos)			
		1 jour	1 semaine	2 semaines	3 semaines
1	0,66	8,0	19	19	19
1	0,26	0,5	5	5	5

De façon surprenante, alors que l'homme de l'art s'accorde à considérer qu'il est impossible d'empêcher un lait de chaux de décanter, l'ATMP et le PBTC suppriment quasiment toute décantation d'un LDC à 45% broyé finement.

La suspension a été introduite dans des cylindres gradués de 35 cm de hauteur, diamètre 6,5 cm. A intervalles réguliers, la colonne de lait de chaux a été séparée en 3 (fraction haute, moyenne et basse). Chacune des fractions a été caractérisée en termes de granulométrie, viscosité et extrait sec. Les résultats de la caractérisation des laits des tableaux 17 et 18 traité avec ATMP + PBTC à 0,5% d'acide actif chacun sont présentés dans le tableau 21.

On constate que la suspension reste homogène en termes de concentration, granulométrie et viscosité au travers de toute la colonne de 35 cm de hauteur après 3 semaines de stockage au repos.

Tableau 21 : caractérisation des fractions de suspensions collectées à différentes hauteurs après ajout de 0,5% d'ATMP et 0,5% de PBTC

Produit Frais	Granulométrie laser						Extrait Sec (%)	Viscosité (mPa.s)
	d_{100} (µm)	d_{98} (µm)	d_{95} (µm)	d_{90} (µm)	d_{50} (µm)	d_{25} (µm)		
	43,7	24,6	12,0	9,7	2,9	1,5	44,9	840
Après 1 semaine								
Fraction haute	43,7	23,9	11,5	9,3	2,8	1,4	44,6	740
Fraction centrale	43,7	24,8	12,5	9,8	2,9	1,4	45,1	840
Fraction basse	43,7	24,4	12,2	9,7	2,9	1,4	45,3	830
Après 3 semaines								
Fraction haute	43,7	25,0	12,5	9,8	2,9	1,4	44,6	790
Fraction centrale	43,7	24,8	12,1	9,7	2,9	1,4	45,0	865
Fraction basse	43,7	27,3	14,1	10,1	2,9	1,4	45,1	880

A titre de comparaison, on constate que la suspension avec ajout de 1% de saccharose et 0,26% de polymère Tech 646 n'est plus homogène déjà après 1 semaine.

Tableau 22 : caractérisation des fractions de suspensions collectées à différentes hauteurs après ajout de 1% de saccharose et 0,66% de polymère Tech 646.

Produit Frais	Granulométrie laser						Extrait Sec (%)	Viscosité (mPa.s)
	d_{100} (µm)	d_{98} (µm)	d_{95} (µm)	d_{90} (µm)	d_{50} (µm)	d_{25} (µm)		
	83,9	28,7	22,9	11,5	3,3	1,5	45,2	95
Après 1 semaine								
Fraction haute	83,9	30,4	23,4	10,9	2,9	1,4	26,2	20
Fraction centrale	92,1	34,1	25,2	12,7	3,4	1,5	52,7	560
Fraction basse	92,1	32,9	25,1	12,3	3,3	1,5	53,3	635
Après 3 semaines								
Fraction haute	83,9	27,97	21,24	10,33	2,96	1,516	27,57	30
Fraction centrale	83,9	29,46	23,54	11,48	3,211	1,498	51,89	970
Fraction basse	83,9	33,32	24,73	12,3	3,309	1,512	53,16	1170

Exemple 9. Influence de la finesse de la suspension et du dosage d'additifs sur la viscosité et de la décantation

Les essais de l'exemple 2 sont reproduits avec des suspensions selon l'art antérieur à l'exception du fait que le débit du broyeur est ajusté pour obtenir un d_{50} de 2,4 ou 2,7µm.

La cinétique de décantation est mesurée selon l'exemple 6.

Tableau 23.: Influence de la granulométrie sur la viscosité d'une suspension de lait de chaux à 45% de matière solide, finement broyée de l'art antérieur

Saccha-rose %	Tech 646 %	d_{50} en µm	viscosité en mPa.s				
			Frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
1	0,4	2,4	235	800	875	970	935
1	0,4	2,7	145	480	560	590	580

Tableau 24.: Influence de la teneur en polymère Chryso Tech 646 sur la viscosité d'une suspension de lait de chaux à 45% de matière solide, finement broyée de l'art antérieur (d_{50} = 2.9 µm)

Saccha-rose %	Tech 646 %	viscosité en mPa.s				
		Frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
1	0,4	145	480	560	590	580
1	0,5	40	90	110	130	130
1	0,6	35	98	110	112	112
1	0,7	59	193	200	205	220

Avec la composition de l'art antérieur, saccharose + polymère Tech 646, on constate qu'une variation de d_{50} de 2,7 à 2,4 µm induit une forte variation de viscosité.

Augmenter la teneur en polymère de 0,4 à 0,5% entraine également une forte variation de viscosité.

Tableau 25.: Influence de la teneur en polymère Chryso Tech 646 sur la décantation d'une suspension de lait de chaux à 45% de matière solide, finement broyée de l'art antérieur (d_{50} = 2.9 µm)

Saccha-rose %	Tech 646 %	décantation (% de liquide surnageant au repos)			
		1 jour	1 semaine	2 semaines	3 semaines
1	0,4	1,0	2,0	2,0	2,0
1	0,5	8,6	8,6	8,6	8,6
1	0,6	5,6	10,1	10,1	10,1
1	0,7	12,3	14,0	14,0	14,0

Les variations de la granulométrie et du dosage en polymère, couramment rencontrées à l'échelle industrielle, entrainent dès lors de fortes perturbations sur la décantation, dans le cas d'une suspension selon l'art antérieur.

A contrario, selon la présente invention, des variations importantes de dosage en DTPM, de l'ordre de 3 fois plus que la dose recommandée (1%) pour obtenir une suspension de viscosité acceptable, n'entraine pas de modification sensible de viscosité (voir tableau 26).

Les décantations sont faibles et de façon inattendue d'autant plus faible que le dosage en DTPMP est élevé (voir tableau 27).

En conséquence, le DTPMP permet de s'affranchir des variations de production; un surdosage n'entrainant pas d'augmentation de décantation.

Tableau 26.: Influence de la teneur en DTPMP sur la viscosité d'une suspension de lait de chaux à 45% de matière solide, finement broyée selon l'invention (d_{50} = 2.4 µm)

Acide actif % DTPMP	viscosité en mPa.s				
	Frais	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
0,52	1580	3600	4400	4400	4400
1,04	710	590	550	530	525
1,56	580	520	480	480	460
3,12	680	560	581	587	590

Tableau 27.: Influence de la teneur en DTPMP sur la décantation d'une suspension de lait de chaux à 45% de matière solide, finement broyée selon l'invention (d_{50} = 2.4 µm)

Acide actif % DTPMP	décantation (% de liquide surnageant au repos)			
	1 jour	1 semaine	2 semaines	3 semaines
0,52	0,5	1,5	1,5	1,5
1,04	0,5	2,5	2,5	3,0
1,56	1,0	2,2	2,5	2,5
3,12	0,0	1,0	1,0	1,0

Exemple 11. Utilisation du DTPMP selon l'invention afin d'obtenir un produit fini de caractéristique plus constante - Cas d'un lait de chaux broyé de production industrielle.

20 tonnes de lait de chaux selon l'invention à 45% de matière solide avec 3% (exprimé par rapport à l'hydrate) de D5012 commercialisés par Zschimmer and Schwartz sont produits en suivant le même principe de préparation que dans l'exemple 2.

La granulométrie du lait de chaux est ajustée en modifiant le débit de passage (4,6 à 5,2 m³/h) dans le broyeur ainsi que la vitesse de rotation du broyeur (450 à 650 tpm).

Tableau 28: Influence de la granulométrie sur la viscosité d'une suspension de lait de chaux à 45% de matière solide, finement broyée selon l'invention

Acide actif en % DTPMP	Allure de pro-duction	Vitesse rotation broyeur	d_{50} en µm	viscosité en mPa.s						
	m³/h	tpm		frais	1 jour	1 sem	2 sem	3 sem	4 sem	12 sem
1,56	5,2	450 (70%)	3,2	350	340	300	290	310	310	350
1,56	5,1	550 (85%)	3,0	430	390	355	340	350	340	415
1,56	4,6	650 (100%)	2,8	590	490	450	420	430	425	505

Sem= semaines

On constate qu'une modification du d_{50} de 2,8 à 3,2 µm ne modifie la viscosité après 4 semaines que de 425 à 310 mPa.s. Même après 12 semaines, la viscosité n'est pas significativement plus élevée dans le premier cas que dans le second.

La décantation quant à elle est faible par comparaison du tableau 29 aux résultats du tableau 25. Par ailleurs, cette décantation augmente très peu avec le temps et reste limitée, même avec des suspensions plus grossières (d_{50} de 3.2 µm).

Tableau 29.: Influence de la teneur en DTPMP sur la décantation d'une suspension de lait de chaux à 45% de matière solide, finement broyée selon l'invention

Acide actif en % DTPMP	d_{50} en µm	décantation (% de liquide surnageant au repos)					
		1 jour	1 Sem	2 Sem	3 Sem	4 Sem	12 Sem
1,56	3,2	1,0	5,5	7,0	7,2	7,2	7,5
1,56	3,1	1,0	4,0	5,0	5,0	5,0	5,5
1,56	2,8	1,0	2,0	2,5	2,8	3,0	3,0

Sem = semaines

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.

REVENDICATIONS

1. Suspension aqueuse calco-magnésienne comprenant des particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO dans une phase aqueuse à une concentration supérieure ou égale à 200 g/kg, où a, b et c représentent des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100 % et un additif simultanément réducteur de viscosité et modérateur de l'augmentation de la viscosité, caractérisée en ce que ledit additif est un phosphonate ou un acide phosphonique, choisi parmi les acides organophosphoniques, azotés ou non, ou leurs sels, plus particulièrement dans le groupe constitué des acides aminoalkylène polyphosphoniques, où le radical alkylène contient de 1 à 20 atomes de carbone, des acides hydroxyalkylidène polyphosphoniques, où le radical alkylidène contient de 2 à 50 atomes de carbone, des acides phosphono-alcanepolycarboxyliques, où le groupement alcane contient de 3 à 12 atomes de carbone et où le rapport molaire du radical acide alkylphosphonique au radical acide carboxylique est dans la plage de 1:2 à 1:4, leurs dérivés, tels que leurs sels, et leurs mélanges.

2. Suspension aqueuse calco-magnésienne selon la revendication 1, dans laquelle ledit phosphonate ou acide phosphonique comprend, sous forme acide, de 2 à 8, de préférence de 2 à 6 groupes caractéristiques « acide phosphonique ».

3. Suspension aqueuse calco-magnésienne selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle ledit phosphonate ou acide phosphonique est choisi dans le groupe constitué de l'acide aminotris(méthylènephosphonique) (ATMP), de l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide éthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (EDTMP), de l'acide hexaméthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (HDTMP), de l'acide diéthylènetriamine pentakis(méthylènephosphonique) (DTPMP), de l'acide (2-hydroxy)éthylamino-N,N-bis(méthylènephosphonique) (HEMPA), de l'acide 2-phosphono-1,2,4-butanetricarboxylique (PBTC), de l'acide 6-amino-1-hydroxyhexylène-N,N-

diphosphonique (acide néridronique), de l'acide N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènediamine hexakis(méthylènephosphonique), de l'acide bis(hexaméthylènetriamine) pentakis(méthylènephosphonique), de l'oxyde de l'acide aminotris(méthylènephosphonique),leurs dérivés tels que leurs sels et leurs mélanges

4. Suspension aqueuse calco-magnésienne selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ledit phosphonate ou acide phosphonique est présent à une teneur en acide actif supérieure ou égale à 0,05 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 0,1 % en poids, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 0,5 % en poids et en particulier supérieure ou égale à 0,8 % en poids, par rapport au poids total desdites particules solides.

5. Suspension aqueuse calco-magnésienne selon l'un quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle ledit phosphonate ou acide phosphonique est présent à une teneur en acide actif inférieure ou égale à 5 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 3 % en poids, de manière plus préférentielle inférieure ou égale à 2 % en poids et en particulier inférieure ou égale à 1,5 % en poids, par rapport au poids total desdites particules solides.

6. Suspension aqueuse calco-magnésienne selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la concentration desdites particules solides dans la phase aqueuse est supérieure ou égale à 300 g/kg et de préférence supérieure ou égale à 350 g/kg, plus préférentiellement supérieure ou égale à 400 g/kg, en particulier supérieure ou égale à 450 g/kg.

7. Suspension aqueuse calco-magnésienne selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle lesdites particules solides sont des particules de chaux éteintes répondant à la formule a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO dans laquelle a est supérieure ou égale à 90%, de préférence, supérieure ou égale à 92 %, et de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 94% en poids.

8. Suspension aqueuse calco-magnésienne selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle lesdites particules solides présentent une surface spécifique calculée selon la méthode BET comprise entre 4 et 25 m^2/g.

9. Suspension aqueuse calco-magnésienne selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle lesdites particules solides présentent un d_{50} mesuré par granulométrie laser compris entre 1 et 20 µm.

10. Suspension aqueuse calco-magnésienne selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une viscosité inférieure ou égale à 1500 mPa.s, préférentiellement inférieure ou égale à 1200 mPa.s, plus préférentiellement inférieure ou égale à 1000 mPa.s, avantageusement inférieure ou égale à 800 mPa.s, encore plus avantageusement inférieure à 500 mPa.s, après au moins 2 semaines de stockage, de préférence après 1 mois ou plus.

11. Procédé de fabrication d'une suspension aqueuse calco-magnésienne comprenant une formation de la suspension de particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100% dans une première phase aqueuse, à une concentration supérieure ou égale à 200 g/kg de particules solides par rapport au poids de la suspension et une addition d'un additif simultanément réducteur de viscosité et modérateur de l'augmentation de la viscosité, caractérisé en ce que ledit additif est un phosphonate ou acide phosphonique choisi parmi les acides organophosphoniques, azotés ou non, ou leurs sels, plus particulièrement dans le groupe constitué des acides aminoalkylène polyphosphoniques, où le radical alkylène contient de 1 à 20 atomes de carbone, des acides hydroxyalkylidène polyphosphoniques, où le radical alkylidène contient de 2 à 50 atomes de carbone, des acides phosphono-alcanepolycarboxyliques, où le groupement alcane contient de 3 à 12 atomes de carbone et où le rapport

molaire du radical acide alkylphosphonique au radical acide carboxylique est dans la plage de 1:2 à 1:4, leurs dérivés, tels que leurs sels, et leurs mélanges.

12. .Procédé de fabrication d'une suspension aqueuse calco-magnésienne selon la revendication 11, dans lequel ladite étape de formation de la suspension de particules solides comprend un mélange des particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100% avec ladite première phase aqueuse.

13. Procédé de fabrication d'une suspension aqueuse calco-magnésienne selon la revendication 11, dans lequel ladite étape de formation de la suspension de particules solides comprend une étape d'extinction de chaux ou de dolomie vive par ladite première phase aqueuse avec obtention de la suspension aqueuse calco magnésienne de particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100%.

14. Procédé de fabrication d'une suspension aqueuse calco-magnésienne selon la revendication 11, dans lequel ladite étape de formation de la suspension de particules solides comprend une étape de dilution d'une suspension concentrée desdites particules solides ou pâte concentrée desdites particules solides par ladite première phase aqueuse.

15. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans lequel ladite addition dudit phosphonate ou acide phosphonique a lieu à ladite première phase aqueuse, avant, pendant ou après la formation de ladite suspension de particules solides.

16. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, dans lequel ledit phosphonate ou acide phosphonique est ajouté à la chaux ou dolomie vive, aux particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100% ou encore à ladite suspension concentrée ou pâte concentrée desdites particules solides.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, dans lequel le pH de la première phase aqueuse est ajusté préalablement à l'addition de phosphonate ou acide phosphonique, de façon à garantir la solubilité totale de celui-ci.

18. Procédé de fabrication selon la revendication 11 à 16, dans lequel ledit phosphonate ou acide phosphonique est ajouté sous la forme d'une solution ou suspension dans une deuxième phase aqueuse.

19. Procédé de fabrication selon la revendication 18, dans lequel le pH de la deuxième phase aqueuse est ajusté préalablement à l'addition de phosphonate ou acide phosphonique, de façon à garantir la solubilité totale de celui-ci, en particulier à l'aide d'un additif basique, notamment NaOH, KOH, NH_4OH et analogues.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, dans lequel ledit phosphonate est ajouté sous forme solide, en particulier sous forme acide ou sous forme de sel.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 20, dans lequel ledit phosphonate ou acide phosphonique comprend, sous forme acide, de 2 à 8, de préférence de 2 à 6 groupes caractéristiques « acide phosphonique ».

22. Procédé selon Leund quelconque des revendications 11 à 21, dans lequel ledit phosphonate ou acide phosphonique est choisi dans le groupe constitué de l'acide aminotris(méthylènephosphonique) (ATMP), de l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide éthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (EDTMP), de l'acide hexaméthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (HDTMP), de l'acide diéthylènetriamine pentakis(méthylènephosphonique) (DTPMP), de l'acide (2-hydroxy)éthylamino-N,N-bis(méthylènephosphonique) (HEMPA), de l'acide 2-phosphono-1,2,4-butanetricarboxylique (PBTC), de l'acide 6-amino-1-hydroxyhexylène-N,N-diphosphonique (acide néridronique), de l'acide N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènediamine hexakis(méthylènephosphonique), de

l'acide bis(hexaméthylènetriamine) pentakis(méthylènephosphonique), de l'oxyde de l'acide aminotris(méthylènephosphonique),leurs dérivés tels que leurs sels et leurs mélanges

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 22, dans lequel ledit phosphonate ou acide phosphonique est ajouté à une teneur en acide actif supérieure ou égale à 0,05 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 0,1 % en poids, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 0,5 % en poids et en particulier supérieure ou égale à 0,8 % en poids, par rapport au poids total des particules solides.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 23, dans lequel ledit phosphonate ou acide phosphonique est présent à une teneur en acide actif inférieure ou égale à 5 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 3 % en poids, de manière plus préférentielle inférieure ou égale à 2 % en poids et en particulier inférieure ou égale à 1,5 % en poids, par rapport au poids total des particules solides.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 24, dans lequel la concentration des particules solides dans la phase aqueuse est supérieure ou égale à 300 g/kg et de préférence supérieure ou égale à 350 g/kg, plus préférentiellement supérieure ou égale à 400 g/kg, en particulier supérieure ou égale à 450 g/kg.

26. Utilisation d'un phosphonate ou d'acide phosphonique comme agent simultanément réducteur de viscosité et modérateur de l'augmentation de la viscosité d'une suspension aqueuse calco-magnésienne comprenant des particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100%, en suspension dans une phase aqueuse à une concentration supérieure ou égale à 200 g/kg, ledit phosphonate ou acide phosphonique étant choisi parmi les acides organophosphoniques, azotés ou non, ou leurs sels, plus particulièrement dans le groupe constitué des acides aminoalkylène polyphosphoniques, où le radical alkylène contient de 1 à 20

atomes de carbone, des acides hydroxyalkylidène polyphosphoniques, où le radical alkylidène contient de 2 à 50 atomes de carbone, des acides phosphono-alcanepolycarboxyliques, où le groupement alcane contient de 3 à 12 atomes de carbone et où le rapport molaire du radical acide alkylphosphonique au radical acide carboxylique est dans la plage de 1:2 à 1:4, leurs dérivés, tels que leurs sels, et leurs mélanges.

27. Utilisation selon la revendication 26, dans laquelle ledit phosphonate ou acide phosphonique comprend, sous forme acide, de 2 à 8, de préférence de 2 à 6 groupes caractéristiques « acide phosphonique ».

28. Utilisation selon la revendication 26 ou 27, dans laquelle ledit phosphonate ou acide phosphonique est choisi dans le groupe constitué de l'acide aminotris(méthylènephosphonique) (ATMP), de l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP), de l'acide éthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (EDTMP), de l'acide hexaméthylènediamine tetrakis(méthylènephosphonique) (HDTMP), de l'acide diéthylènetriamine pentakis(méthylènephosphonique) (DTPMP), de l'acide (2-hydroxy)éthylamino-N,N-bis(méthylènephosphonique) (HEMPA), de l'acide 2-phosphono-1,2,4-butanetricarboxylique (PBTC), de l'acide 6-amino-1-hydroxyhexylène-N,N-diphosphonique (acide néridronique), de l'acide N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènediamine hexakis(méthylènephosphonique), de l'acide bis(hexaméthylènetriamine) pentakis(méthylènephosphonique), de l'oxyde de l'acide aminotris(méthylènephosphonique),leurs dérivés tels que leurs sels et leurs mélanges

29. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, dans laquelle ledit phosphonate ou acide phosphonique est présent à une teneur en acide actif supérieure ou égale à 0,05 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 0,1 % en poids, de manière plus préférentielle supérieure ou égale à 0,5 % en poids et en particulier supérieure ou égale à 0,8 % en poids, par rapport au poids total des particules solides.

30. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, dans laquelle ledit phosphonate ou acide phosphonique est présent à une teneur en acide actif inférieure ou égale à 5 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 3 % en poids, de manière plus préférentielle inférieure ou égale à 2 % en poids et en particulier inférieure ou égale à 1,5 % en poids, par rapport au poids total des particules solides.

31. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 26 à 30, dans laquelle la concentration de particules solides dans la phase aqueuse est supérieure ou égale à 300 g/kg et de préférence supérieure ou égale à 350 g/kg, plus préférentiellement supérieure ou égale à 400 g/kg, en particulier supérieure ou égale à 450 g/kg.

32. Utilisation d'un phosphonate ou d'un acide phosphonique comme additif réducteur de la capacité de décantation d'une suspension aqueuse calco-magnésienne comprenant des particules solides répondant à la formule générale a $Ca(OH)_2$.b $Mg(OH)_2$.c MgO où a, b et c sont des fractions massiques dont la somme vaut de 90 à 100%, en suspension dans une phase aqueuse à une concentration supérieure ou égale à 200 g/kg.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/072350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01F5/14 C01F11/02
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)
C01F

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data, 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	EP 0 594 332 A1 (ROHM & HAAS [US]) 27 April 1994 (1994-04-27) the whole document	1-32
X	EP 0 592 169 A1 (ROHM & HAAS [US]) 13 April 1994 (1994-04-13) the whole document	1-32
X	US 4 375 526 A (ZUPANOVICH JOHN D ET AL) 1 March 1983 (1983-03-01) the whole document	1-32
A	EP 0 061 354 A1 (BLUE CIRCLE IND PLC [GB]) 29 September 1982 (1982-09-29) cited in the application	1-32

-/--

[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 application or patent 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
4 February 2014	10/02/2014

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	Gumann, Sina

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/072350

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/050567 A1 (ULTIMATE NOMINEES PTY LTD [AU]; STRACHAN GRAHAM GEORGE [AU]) 18 May 2006 (2006-05-18) cited in the application -----	1-32

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/072350

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0594332 A1	27-04-1994	AT 149475 T	15-03-1997
		AU 674877 B2	16-01-1997
		AU 4907793 A	05-05-1994
		CA 2108322 A1	21-04-1994
		CN 1087603 A	08-06-1994
		DE 69308461 D1	10-04-1997
		DE 69308461 T2	16-10-1997
		EP 0594332 A1	27-04-1994
		ES 2101240 T3	01-07-1997
		JP H06206741 A	26-07-1994
		NO 933682 A	21-04-1994
EP 0592169 A1	13-04-1994	AT 193696 T	15-06-2000
		AU 672625 B2	10-10-1996
		AU 4878593 A	21-04-1994
		CA 2107410 A1	06-04-1994
		CN 1086233 A	04-05-1994
		DE 69328810 D1	13-07-2000
		DE 69328810 T2	16-11-2000
		EP 0592169 A1	13-04-1994
		JP H06115930 A	26-04-1994
		NZ 248855 A	26-05-1995
		US 5877247 A	02-03-1999
US 4375526 A	01-03-1983	NONE	
EP 0061354 A1	29-09-1982	AU 551364 B2	24-04-1986
		AU 6040386 A	15-01-1987
		AU 8271482 A	19-10-1982
		BR 8207234 A	01-03-1983
		CA 1181653 A1	29-01-1985
		DE 3261901 D1	28-02-1985
		DK 519282 A	22-11-1982
		EG 15705 A	30-06-1986
		EP 0061354 A1	29-09-1982
		EP 0129260 A2	27-12-1984
		ES 8305662 A1	16-07-1983
		GB 2095226 A	29-09-1982
		JP S6128361 B2	30-06-1986
		JP S58500358 A	10-03-1983
		NO 861511 A	16-11-1982
		US 4849128 A	18-07-1989
		WO 8203382 A1	14-10-1982
		ZA 8201949 A	23-02-1983
WO 2006050567 A1	18-05-2006	US 2008011201 A1	17-01-2008
		WO 2006050567 A1	18-05-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2013/072350

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01F5/14 C01F11/02
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)
C01F

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, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data, 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	EP 0 594 332 A1 (ROHM & HAAS [US]) 27 avril 1994 (1994-04-27) le document en entier	1-32
X	EP 0 592 169 A1 (ROHM & HAAS [US]) 13 avril 1994 (1994-04-13) le document en entier	1-32
X	US 4 375 526 A (ZUPANOVICH JOHN D ET AL) 1 mars 1983 (1983-03-01) le document en entier	1-32
A	EP 0 061 354 A1 (BLUE CIRCLE IND PLC [GB]) 29 septembre 1982 (1982-09-29) cité dans la demande	1-32

-/--

[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'appartenant 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
4 février 2014	10/02/2014

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	Gumann, Sina

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2013/072350

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2006/050567 A1 (ULTIMATE NOMINEES PTY LTD [AU]; STRACHAN GRAHAM GEORGE [AU]) 18 mai 2006 (2006-05-18) cité dans la demande -----	1-32

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2013/072350

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0594332 A1	27-04-1994	AT 149475 T	15-03-1997
		AU 674877 B2	16-01-1997
		AU 4907793 A	05-05-1994
		CA 2108322 A1	21-04-1994
		CN 1087603 A	08-06-1994
		DE 69308461 D1	10-04-1997
		DE 69308461 T2	16-10-1997
		EP 0594332 A1	27-04-1994
		ES 2101240 T3	01-07-1997
		JP H06206741 A	26-07-1994
		NO 933682 A	21-04-1994
EP 0592169 A1	13-04-1994	AT 193696 T	15-06-2000
		AU 672625 B2	10-10-1996
		AU 4878593 A	21-04-1994
		CA 2107410 A1	06-04-1994
		CN 1086233 A	04-05-1994
		DE 69328810 D1	13-07-2000
		DE 69328810 T2	16-11-2000
		EP 0592169 A1	13-04-1994
		JP H06115930 A	26-04-1994
		NZ 248855 A	26-05-1995
		US 5877247 A	02-03-1999
US 4375526 A	01-03-1983	AUCUN	
EP 0061354 A1	29-09-1982	AU 551364 B2	24-04-1986
		AU 6040386 A	15-01-1987
		AU 8271482 A	19-10-1982
		BR 8207234 A	01-03-1983
		CA 1181653 A1	29-01-1985
		DE 3261901 D1	28-02-1985
		DK 519282 A	22-11-1982
		EG 15705 A	30-06-1986
		EP 0061354 A1	29-09-1982
		EP 0129260 A2	27-12-1984
		ES 8305662 A1	16-07-1983
		GB 2095226 A	29-09-1982
		JP S6128361 B2	30-06-1986
		JP S58500358 A	10-03-1983
		NO 861511 A	16-11-1982
		US 4849128 A	18-07-1989
		WO 8203382 A1	14-10-1982
		ZA 8201949 A	23-02-1983
WO 2006050567 A1	18-05-2006	US 2008011201 A1	17-01-2008
		WO 2006050567 A1	18-05-2006