



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 577 525 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **93420238.3**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C11D 3/12, C01B 33/34**

(22) Date de dépôt : **11.06.93**

(30) Priorité : **01.07.92 FR 9208398**

(43) Date de publication de la demande :  
**05.01.94 Bulletin 94/01**

(84) Etats contractants désignés :  
**BE CH DE ES GB IT LI**

(71) Demandeur : **COATEX S.A.**  
**35, rue Ampère**  
**F-69730 Genay (FR)**

(72) Inventeur : **Egraz, Jean-Bernard**  
**Impasse Moulin Carron**  
**F-69130 Ecully (FR)**  
Inventeur : **Grondin, Henri**  
**10bis, rue Henry Gorjus**  
**F-69004 Lyon (FR)**  
Inventeur : **Sau, Jean-Marc**  
**249 La Duchère Plateau**  
**F-69009 Lyon (FR)**

(54) **Suspensions aqueuses stables de zéolithes, leurs procédés d'obtention et leurs utilisations.**

(57) Suspensions aqueuses stables de zéolithes contenant comme agent stabilisant un copolymère constitué d'au moins un monomère acrylique à fonction carboxylique, d'au moins un monomère acrylique et/ou vinylique sans fonction carboxylique et d'au moins un monomère à insaturation éthylénique oxyalkylé et terminé par une chaîne grasse hydrophobe possédant 12 à 40 atomes de carbone.

Procédés de préparation de ces suspensions par mélange ou par réaction au cours du procédé de fabrication de zéolithes.

Utilisation de ces suspensions aqueuses de zéolithes en détergence et comme agent séquestrant.

EP 0 577 525 A1

La présente invention concerne des suspensions aqueuses fluides et stables de silico-aluminates encore appelées zéolithes.

Les zéolithes sont aujourd'hui de plus en plus utilisées dans les formulations de compositions détergentes pour remplacer les polyphosphates qui sont responsables, lors de leur rejet dans le milieu naturel, des phénomènes d'eutrophisation des lacs et des rivières.

Or, pour faciliter leur mise en oeuvre au moment de la fabrication des compositions détergentes, ces zéolithes sont de plus en plus employées sous forme de suspension aqueuse à environ 50% en zéolithe anhydre. Ces suspensions doivent alors être utilisables industriellement c'est-à-dire pompables après leur transport du lieu de production au lieu d'utilisation et/ou après leur stockage pendant plusieurs jours avant utilisation.

Ainsi, un des objets de l'invention est une suspension aqueuse fluide et stable dans le temps contenant, outre une ou plusieurs zéolithes, naturelles ou synthétiques et de l'eau, un agent de stabilisation hydrosoluble non réticulé, copolymère acrylique comprenant comme motif monomérique au moins un monomère acrylique à fonction carboxylique, au moins un monomère acrylique et/ou vinylique sans fonction carboxylique et au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne grasse hydrophobe.

Un autre objet de l'invention est un procédé d'obtention desdites suspensions aqueuses de zéolithes, fluides et stables dans le temps, au moyen d'un ajout dudit agent de stabilisation hydrosoluble non réticulé ainsi que l'utilisation comme stabilisant dudit copolymère hydrosoluble non réticulé.

Un autre but de l'invention est également l'utilisation de ces suspensions aqueuses de zéolithes, comprenant ledit agent de stabilisation, dans le domaine de la détergence et comme agent séquestrant.

Depuis longtemps déjà, l'homme de l'art propose des adjutants permettant d'obtenir des suspensions stables de zéolithes. C'est ainsi que les brevets FR 2 287 504 et EP 0 294 694 décrivent la préparation de suspensions de zéolithes stabilisées avec des tensio-actifs appartenant notamment à la famille des alcools gras en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> éthoxylés avec 1 à 8 moles d'oxyde d'éthylène. Cette solution présente l'inconvénient de mettre en oeuvre des quantités très importantes d'agent stabilisant, de l'ordre de 0,5% à 6% en poids par rapport au poids total de la suspension.

Dans le brevet FR 2 512 690, les agents stabilisants évoqués sont des polymères hydroxylés issus de l'amidon qui se révèlent efficaces mais doivent être utilisés en quantité importante comprise entre 0,4% et 2,5% en poids par rapport à la masse totale de la suspension.

Le brevet DE 3 021 295 décrit une composition stable de zéolithes contenant 15% d'acide nitrilotriacétique sous forme salifiée, produit dont les rejets sont aujourd'hui fortement réglementés, voire interdits dans certains pays.

Les brevets FR 2 455 479 et FR 2 461 516 revendent comme agent stabilisant des polymères qui présentent l'inconvénient, soit de provoquer des dégagements d'ammoniac dans le milieu fortement alcalin (pH 10 à 13) des zéolithes dans le cas du brevet FR 2 455 479, soit de ne pas assurer une bonne stabilité au cours de la préparation, du stockage et du transport des suspensions de zéolithes à des températures situées entre 50°C et 60°C (FR 2 461 516).

Un autre brevet français, FR 2 658 095, révèle l'utilisation comme agent stabilisant des copolymères acryliques réticulés.

Cette autre solution a également l'inconvénient d'utiliser des quantités trop importantes d'agent stabilisant de l'ordre de 0,4% en poids sec par rapport au poids total de la suspension.

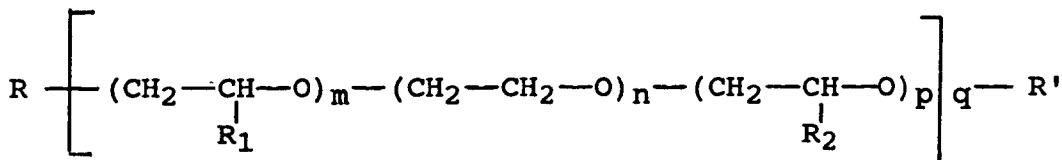
Confrontée aux inconvénients précités, la Demandereuse a alors mis au point des suspensions aqueuses de zéolithes dont la fluidité et la stabilité au stockage sont, de manière surprenante, considérablement améliorées grâce à l'utilisation de copolymères acryliques hydrosolubles non réticulés à des doses beaucoup plus faibles que dans le cas des produits de l'art antérieur.

Selon l'invention, les suspensions aqueuses de zéolithes, de concentration en zéolithe anhydre d'environ 50%, contiennent outre une ou plusieurs zéolithes naturelles ou synthétiques, par exemple du type 4A, X, Y, un agent stabilisant et sont caractérisées en ce que ce dit agent est un copolymère constitué :

a) d'au moins un monomère acrylique à fonction carboxylique choisi parmi les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, cinnamique, crotonique, isocrotonique, fumarique, maléique et son anhydride, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, hydroxyacrylique ou ses dérivés.

b) d'au moins un monomère acrylique et/ou vinylique sans fonction carboxylique choisi parmi les esters, les amides et/ou les nitriles des acides acrylique, méthacrylique, itaconique, cinnamique, crotonique, isocrotonique, fumarique, maléique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, hydroxyacrylique ou ses dérivés ou encore choisi parmi l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame.

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



dans laquelle :

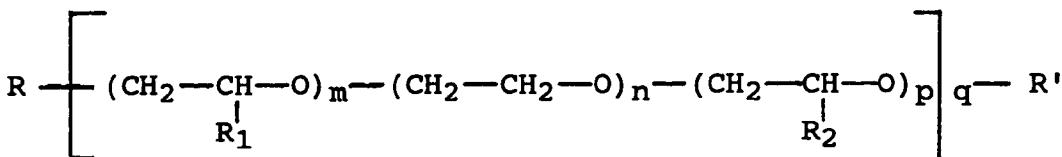
- $m$  et  $p$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène,
  - $n$  représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène,
  - $q$  un nombre au moins égal à 1, tels que  $q(n+m+p) \leq 100$ ,
  - $R$  le radical insaturé polymérisable,
  - $R'$  le radical hydrophobe à chaîne grasse,
  - $R_1$  l'hydrogène ou le groupe méthyle,
  - $R_2$  l'hydrogène ou le groupe méthyle.

Ainsi, alors que l'art antérieur décrit pour l'essentiel des suspensions aqueuses de zéolithes stabilisées au moyen d'agents tels que des tensio-actifs, des complexants ou des polymères acryliques réticulés, la suspension aqueuse de zéolithes de concentration d'environ 50% en zéolithe anhydre, selon l'invention, s'en distingue par le fait qu'elle contient, comme agent stabilisant hydrosoluble, un copolymère constitué :

- 20 a) d'au moins un monomère acrylique disposant d'une fonction carboxylique choisi plus spécifiquement parmi les acides acrylique et/ou méthacrylique et préférentiellement de 15% à 75% en poids par rapport au poids total des monomères, et tout particulièrement de 20% à 50% en poids.

25 b) d'au moins un monomère acrylique choisi plus spécifiquement parmi les esters, les amides et/ou nitriles des acides acrylique et/ou méthacrylique et préférentiellement de 23% à 83% en poids par rapport au poids total des monomères, et tout particulièrement de 47% à 77% en poids.

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



et préférentiellement de 2% à 12% en poids par rapport au poids total des monomères et tout particulièrement de 3% à 12% en poids. Dans la formule (I) :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
  - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
  - q un nombre au moins égal à 1 et tels que :  
$$q(n+m+p) \leq 100$$
  - R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle,
  - R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle.

R représente le radical insaturé polymérisable, appartenant au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi que les hémiesters maléique, itaconique, vinylphthalique ou encore les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha$  diméthyl-*m*-isopropenylbenzyluréthanne, allyluréthanne ou bien encore les éthers allyliques, les acrylamide et méthacrylamide substituées ou non, les vinyliques.

R' représente le radical hydrophobe à chaîne grasse tels que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant de 12 à 40 atomes de carbone et préférentiellement de 26 à 40 atomes de carbone.

Ce copolymère, utilisé dans la suspension aqueuse de zéolithes selon l'invention, est obtenu selon des procédés connus de l'homme de l'art par polymérisation radicalaire, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou par précipitation dans un solvant approprié.

Ce copolymère ainsi préparé permet d'obtenir selon l'invention, une suspension aqueuse fluide et stable de zéolithes ayant une teneur en zéolithe anhydre d'environ 50%.

Cette suspension, selon l'invention, peut être obtenue par simple mélange du copolymère hydrosoluble ajouté dans la suspension aqueuse de zéolithes non stabilisée.

Elle peut également être obtenue à partir d'une poudre de zéolithe préalablement séchée surtout lorsque la synthèse du silico-aluminate est effectuée en un lieu éloigné de son lieu d'utilisation et que son transport à l'état sec est moins coûteux que les dépenses de séchage.

La suspension aqueuse selon l'invention est cependant souvent obtenue au cours du procédé de fabrication de la zéolithe même, par réaction entre le gâteau de filtration et le copolymère hydrosoluble ajouté après l'étape de lavage et de filtration.

La suspension aqueuse de zéolithes, selon l'invention, ainsi obtenue grâce à l'utilisation jusqu'à 0,3% en poids sec du copolymère hydrosoluble par rapport au poids total de la suspension, présente alors une viscosité apparente Brookfield inférieure à 2 500 mPa.s (ou cP) à 10 tours/minute (T/mn) et 20°C et ceci même après 10 jours de stockage sans agitation.

Sa tendance à ne pas sédimerter ainsi que son aptitude à la pompabilité et à la manipulabilité s'expriment par la mesure de la hauteur du dépôt au fond de la suspension après 4 jours de stockage à température ambiante ainsi que celle de la viscosité Brookfield après 40 jours de stockage à température ambiante.

Ces tests permettant de classer les différentes suspensions aqueuses de zéolithes montrent que la suspension aqueuse de zéolithes, selon l'invention, est particulièrement stable, fluide, pompable et manipulable. Ces propriétés ne sont pas altérées par des températures allant jusqu'à 60°C et même après plusieurs jours de stockage dans des cuves non agitées ou après transport dans des camions ou wagons citernes usuels.

La suspension aqueuse de zéolithes, selon l'invention, présente également l'avantage d'être plus pure que celles de l'art antérieur car la dose d'agent stabilisant utilisée est moindre et son pouvoir complexant est pré-servé ce qui permet son utilisation comme agent séquestrant.

La grande stabilité des suspensions aqueuses de zéolithes, selon l'invention, permet leur éventuelle utilisation en détergence sans autre transformation, par mélange à d'autres additifs détergents. Lorsque la suspension aqueuse de zéolithes, selon l'invention, est utilisée en détergence sous forme pulvérulente après séchage comme par exemple par pulvérisation ou atomisation, on remarque alors que les produits obtenus sont exempts de poussière.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce à la description illustrative des exemples qui ne présentent aucun caractère limitatif.

#### Exemple 1 :

Dans le but de préparer les suspensions aqueuses de zéolithes stabilisées par différents agents stabilisants, la Demanderesse utilise dans tous les essais la même suspension aqueuse de zéolithe de type 4A contenant 52,5% de matière sèche.

Cette suspension d'aspect très fluide, lorsqu'elle est maintenue en agitation, sédimente en quelques heures, si elle ne contient aucun agent stabilisant, et se sépare en deux phases. L'une en un liquide surnageant et l'autre conduisant à un sédiment très dur impossible à remettre en suspension sans moyen mécanique puissant.

Les tailles de particules de zéolithe sont comprises entre 1 et 10 µm et la suspension a un pH alcalin supérieur à 12.

#### Mode opératoire :

La suspension est fractionnée en échantillons de 240 g. Chaque fraction est conservée dans un flacon en verre de 230 ml muni d'un couvercle métallique hermétique.

Chaque flacon ne servira qu'à un seul essai de stabilisation. Pour chaque essai, le contenu du pot est remis en suspension fluide et homogène à l'aide d'un système d'agitation du type Rayneri avant d'incorporer l'agent stabilisant à tester. L'agitation est maintenue pendant 15 minutes de façon à obtenir un mélange intime de la suspension à stabiliser et de l'agent testé.

Après ce temps, la rhéologie du système est déterminée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT équipé d'un module adapté. La viscosité apparente  $T_0$  est mesurée à 20°C. Chaque lecture est effectuée à 10 tours/minute et à 100 tours/minute après 2 minutes de rotation. Les récipients contenant la suspension ainsi stabilisée, munis de leurs couvercles hermétiques, sont laissés au repos à température ambiante pour un cycle de vieillissement statique de quatre jours.

Après ce laps de temps, on détermine pour chaque essai la stabilité puis la rhéologie de la suspension.

#### a. La stabilité

Elle est déterminée par la mesure à l'aide d'une réglette graduée de la hauteur du sédiment au fond du

flacon en verre. La suspension aqueuse de zéolithe est considérée comme stable si la hauteur du dépôt est inférieure ou égale à 1 mm.

**b. La rhéologie**

5

La rhéologie du système se détermine par la mesure de la viscosité apparente de la suspension à 20°C, à l'aide d'un viscosimètre Brookfield type RVT équipé du module adapté. Les lectures sont faites à 10 tours/minute et à 100 tours/minute après deux minutes de rotation et sont notées T4J.

10

La suspension aqueuse est considérée comme pompage lorsque la viscosité apparente mesurée à 10 tours/minute est inférieure ou égale à 2500 mPa.s (cP).

Cette mesure de rhéologie (viscosité Brookfield) effectuée après 4 jours de stockage est répétée après un deuxième cycle de vieillissement statique de 40 jours à température ambiante et notée T40J.

Les diverses suspensions testées sont :

- **Essai n°1 :**

15

Suspension sans agent stabilisant.

- **Essai n°2 :**

Suspension selon l'art antérieur contenant, comme agent de stabilisation, 0,3% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère réticulé composé de:

20

- 40,4% en poids d'acide méthacrylique,
- 59% en poids d'acrylate d'éthyle,
- 0,6% en poids de réticulant.

- **Essai n°3 :**

Suspension selon l'art antérieur contenant, comme agent de stabilisation, 0,3% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un alcool isotridécylique avec 5 moles d'oxyde d'éthylène.

25

- **Essai n°4 :**

Suspension selon l'invention contenant, comme agent stabilisant, 0,13% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique hydrosoluble constitué de :

30

- 35,5% en poids d'acide méthacrylique,
- 55% en poids d'acrylate d'éthyle,
- 9,5% en poids d'hémimaléate comprenant 25 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle constitué de 28 atomes de carbone.

- **Essai n°5:**

Suspension selon l'invention contenant, comme agent stabilisant, 0,13% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique hydrosoluble constitué de :

35

- 35,5% en poids d'acide méthacrylique,
- 55% en poids d'acrylate d'éthyle,
- 9,5% en poids d'un méthacrylate comprenant 11 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle linéaire constitué de 16 à 18 atomes de carbone.

- **Essai n°6:**

40

Suspension selon l'invention contenant, comme agent stabilisant, 0,25% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique hydrosoluble constitué de :

- 35,5% en poids d'acide méthacrylique,
- 55% en poids d'acrylate d'éthyle,
- 9,5% en poids d'un acryluréthane comprenant 50 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' nonyl-phényle.

Les résultats des mesures de viscosité apparente Brookfield To, T4J, T40J et de hauteur de dépôt des divers essais sont rassemblés dans le tableau I suivant :

50

55

TABLEAU I

ESSAI N°	MONOMERE DE FORMULE GENERALE I						TEMPS					
	m	n	p	q	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R	R'	Dose (*)	T <sub>0</sub>	T <sub>4J</sub>	T <sub>40J</sub>
									η en mPa.s	η en mPa.s	D.	η en mPa.s
T.	1	-	-	-	-	-	-	-	0	80 - 75	INFINIE	36 mm
A.A.	2	-	-	-	-	-	-	-	0,30	1100 - 445	INFINIE	10 mm
A.A.	3	-	-	-	-	-	-	-	0,30	100 - 80	INFINIE	36 mm
INV.	4	0	25	0	1	-	hémimaléate	alkyle à 28°C	0,13	1450 - 480	2080 - 580	<1 mm
INV.	5	0	11	0	1	-	méthacrylate	céto-stéaryle	0,13	350 - 180	2200 - 870	<1 mm
INV.	6	0	50	0	1	-	acryluréthane	nonyl-phényle	0,25	1600 - 580	1560 - 610	0 mm
										1200 - 495		

(\*) exprimée en % de poids sec d'agent stabilisant par rapport au poids total de la suspension.

η en mPa.s = viscosité Brookfield en mPa.s mesurée à 10 t/mn puis à 100 t/mn

D. = hauteur de dépôt en millimètres

T. = TEMOIN  
A.A. = ART ANTERIEUR  
INV. = INVENTION

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

55 La lecture du tableau I permet de constater que seules les suspensions des essais n°4, 5 et 6, selon l'invention, possèdent après 4 jours et 40 jours à température ambiante une viscosité Brookfield (T4J, T40J) inférieure ou égale à 2500 mPa.s à 10 tours/minute et à 20°C ainsi qu'une hauteur de dépôt inférieure ou égale à 1 mm.

Ainsi, les suspensions aqueuses de zéolithe contenant selon l'invention jusqu'à 0,3% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension, d'un agent de stabilisation formé d'un copolymère constitué de :

- a) au moins un monomère acrylique à fonction carboxylique,
- b) au moins un monomère acrylique sans fonction carboxylique,
- 5 c) au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe de formule générale (I) sont fluides et stables dans le temps.

**Exemple 2 :**

10 Les suspensions aqueuses de zéolithe sont préparées avec le même mode opératoire que celui de l'exemple 1, à partir de la même suspension de zéolithe, et avec, comme agent stabilisant, des copolymères dont le pourcentage en monomère (c) de formule générale (I) varie.

Ainsi, sont testées pour :

- **l'essai n° 7 :**

15 une suspension selon l'art antérieur contenant comme agent de stabilisation, 0,30% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un polymère acrylique sans monomère (c), et constitué de :

- 41% en poids d'acide méthacrylique,
- 59% en poids d'acrylate d'éthyle.

20 - **l'essai n°8 :**

une suspension selon l'invention contenant, comme agent de stabilisation, 0,20% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 60,5% en poids d'acrylate d'éthyle,

25 c. 4% en poids d'un méthacrylate comprenant 11 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle linéaire constitué de 16 à 18 atomes de carbone.

- **l'essai n°9 :**

une suspension selon l'invention contenant comme agent de stabilisation, 0,16% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

- a. 35,4% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 59% en poids d'acrylate d'éthyle,
- c. 5,6% en poids du même méthacrylate que pour l'essai n°8.

- **l'essai n°10 :**

une suspension selon l'invention contenant, comme agent de stabilisation, 0,13% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 57% en poids d'acrylate d'éthyle,
- c. 7,5% en poids du même méthacrylate que pour l'essai n°8.

- **l'essai n°11 :**

40 une suspension selon l'invention contenant, comme agent de stabilisation, 0,13% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 52,5% en poids d'acrylate d'éthyle,
- c. 12% en poids du même méthacrylate que pour l'essai n°8.

45 - **l'essai n°12 :**

une suspension selon l'invention contenant, comme agent de stabilisation 0,20% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 60,5% en poids d'acrylate d'éthyle,

50 c. 4% en poids d'hémimaléate comprenant 25 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle constitué de 22 atomes de carbone.

- **l'essai n°13 :**

une suspension selon l'invention contenant, comme agent de stabilisation, 0,19% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

- a. 35,4% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 59% en poids d'acrylate d'éthyle,
- c. 5,6% en poids du même hémimaléate que pour l'essai n°12.

- **l'essai n°14 :**

une suspension selon l'invention contenant, comme agent de stabilisation, 0,16% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 57% en poids d'acrylate d'éthyle,
- c. 7,5% en poids du même hémimaléate que pour l'essai n°12.

5

- l'essai n°15 :

une suspension selon l'invention contenant, comme agent de stabilisation, 0,13% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 55% en poids d'acrylate d'éthyle,
- c. 9,5% en poids du même hémimaléate que pour l'essai n°12.

10

Le tableau II qui suit rassemble les résultats des mesures de viscosité apparente Brookfield To, T4J, T40J et de stabilité effectuées dans les mêmes conditions que dans l'exemple n°1.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU II

ESSAI N°	% DE MONOMERE DE FORMULE GENERALE I	Dose (*)	TEMPS		
			T <sub>0</sub>	T <sub>4J</sub>	T <sub>40J</sub>
A.A.	7	0	0,30	350 - 145	INFINIE
INV.	8	4	0,20	2100 - 790	2500 - 790
INV.	9	5,6	0,16	550 - 340	2000 - 820
INV.	10	7,5	0,13	400 - 205	2000 - 720
INV.	11	12	0,13	350 - 180	2200 - 870
INV.	12	4	0,20	2500 - 1080	1800 - 780
INV.	13	5,6	0,19	1700 - 800	1600 - 750
INV.	14	7,5	0,16	2150 - 1080	1700 - 870
INV.	15	9,5	0,13	2300 - 895	2400 - 1290

(\*) exprimée en % de poids sec d'agent stabilisant par rapport au poids total de la suspension. A.A. = ART ANTERIEUR

$\eta$  en mPa.s = viscosité Brookfield en mPa.s mesurée à 10 t/mn puis à 100 t/mn

D. = hauteur de dépôt en millimètres

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

55  
La lecture du tableau II permet de constater que les suspensions des essais n°8 à 15, selon l'invention, possèdent après 4 et 40 jours à température ambiante une viscosité Brookfield (T4J, T40J) inférieure ou égale à 2500 mPa.s à 10 tours/minute et 20°C, ainsi qu'une hauteur de dépôt inférieure ou égale à 1 mm.

Ainsi, les suspensions aqueuses de zéolithe selon l'invention contenant un agent de stabilisation formé d'un copolymère constitué de :

- a. au moins un monomère acrylique à fonction carboxylique,
  - b. au moins un monomère acrylique sans fonction carboxylique,
- 5 c. 3 à 12% en poids d'un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I), sont fluides et stables dans le temps.

**Exemple 3 :**

10 Les suspensions aqueuses de zéolithe sont préparées avec le même mode opératoire que celui de l'exemple n°1, à partir de la même suspension de zéolithe et avec, comme agent stabilisant, des copolymères dont le pourcentage en poids d'acide méthacrylique varie entre 20% et 50% et le pourcentage en poids d'acrylate d'éthyle varie entre 47% et 77%. Ainsi, sont testées pour :

- **I'essai n°16 :**

15 une suspension selon l'invention contenant, comme agent stabilisant, 0,28% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

- a. 20% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 75% en poids d'acrylate d'éthyle,
- c. 5% en poids d'hémimaléate comprenant 25 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle constitué de 22 atomes de carbone.

- **I'essai n°17 :**

20 une suspension selon l'invention contenant, comme agent stabilisant, 0,20% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère constitué de :

- a. 50% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 47% en poids d'acrylate d'éthyle,
- c. 3% en poids d'hémimaléate comprenant 25 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle constitué de 22 atomes de carbone.

25 Le tableau III qui suit rassemble les résultats des mesures de viscosité apparente Brookfield To, T4J, T40J et de hauteur de dépôt (stabilité) effectuées dans les mêmes conditions que dans l'exemple n°1.

30

35

40

45

50

55

TABLEAU III

ESSAI N°	%	%	% DE MONOMERE	TEMPS		
				T <sub>0</sub>	T <sub>4J</sub>	T <sub>40J</sub>
METHACRYLIQUE	D'ACRYLATE	D'ACIDE	D'ETHYLE	DE FORMULE	Dose (*)	
INV. 16	20	16	20	GENERALE I	η en mPa.s	η en mPa.s
INV. 17	50	50	50		0,28	2000 - 820
					2300 - 1000	1 mm
					0,20	2400 - 1100
					2000 - 910	1 mm
					2300 - 1000	

(\*) exprimée en % de poids sec d'agent stabilisant par rapport au poids total de la suspension.

η en mPa.s = viscosité Brookfield en mPa.s mesurée à 10 t/mn puis à 100 t/mn

D. = hauteur de dépôt en millimètres

INV. = INVENTION

La lecture du tableau III permet de constater que les suspensions des essais n°16 et 17, selon l'invention, possèdent après 4 et 40 jours à température ambiante une viscosité Brookfield (T4J, T40J) inférieure à 2500

mPa.s à 10 tours/minute et 20°C, ainsi qu'une hauteur de dépôt inférieure ou égale à 1 mm.

Ainsi, les suspensions aqueuses de zéolithe selon l'invention contenant comme agent stabilisant un copolymère composé de :

- 5 a. 20% à 50% en poids d'un monomère acrylique à fonction carboxylique,
- b. 47% à 77% en poids d'un monomère acrylique sans fonction carboxylique,
- c. 3% à 12% en poids d'un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) sont fluides et stables dans le temps.

**Exemple 4 :**

10

Les suspensions aqueuses de zéolithe sont préparées avec le même mode opératoire que celui de l'exemple n°1, à partir de la même suspension de zéolithe et avec, comme agent stabilisant, des copolymères dont la chaîne hydrophobe R' du monomère (C) de formule générale (I) varie en nombre d'atomes de carbone.

Ainsi, sont testées pour :

15

- **l'essai n°18 :**

une suspension selon l'invention contenant, comme agent stabilisant, 0,28% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 55% en poids d'acrylate d'éthyle,

20

- c. 9,5% en poids d'un méthacrylate comprenant 23 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle linéaire constitué de 12 atomes de carbone.

- **l'essai n°19 :**

la suspension de l'essai n°5, selon l'invention, contenant comme agent stabilisant, 0,13% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

25

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,

- b. 55% en poids d'acrylate d'éthyle,

- c. 9,5% en poids d'un méthacrylate comprenant 11 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle linéaire constitué de 16 à 18 atomes de carbone.

- **l'essai n°20 :**

30

une suspension selon l'invention contenant, comme agent stabilisant, 0,13% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère acrylique constitué de :

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,

- b. 55% en poids d'acrylate d'éthyle,

35

- c. 9,5% en poids d'un hémimaléate comprenant 25 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle constitué de 28 atomes de carbone.

- **l'essai n°21 :**

une suspension selon l'invention contenant, comme agent stabilisant, 0,13% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère constitué de :

40

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,

- b. 55% en poids d'acrylate d'éthyle,

- c. 9,5% en poids d'un hémimaléate comprenant 20 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle constitué de 36 atomes de carbone.

- **l'essai n° 22 :**

45

une suspension selon l'invention contenant, comme agent stabilisant, 0,13% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère constitué de :

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,

- b. 55% en poids d'acrylate d'éthyle,

- c. 9,5% en poids d'un méthacrylate comprenant 70 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle linéaire constitué de 16 à 18 atomes de carbone.

50

- **l'essai n°23 :**

une suspension selon l'invention contenant, comme agent stabilisant, 0,28% en poids sec par rapport à la masse totale de la suspension d'un copolymère constitué de :

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,

- b. 55% en poids d'acrylate d'éthyle,

55

- c. 9,5% en poids d'un méthacrylate comprenant 6 motifs d'oxyde d'éthylène, 7 motifs d'oxyde de propylène et un radical R' alkyle constitué de 14 atomes de carbone.

- **l'essai n°24 :**

une suspension selon l'invention contenant, comme agent stabilisant, 0,28% en poids sec par rap-

port à la masse totale de la suspension d'un copolymère constitué de :

- a. 35,5% en poids d'acide méthacrylique,
- b. 62,5% en poids d'acrylate d'éthyle,
- c. 2% en poids d'un méthacrylate comprenant 25 motifs d'oxyde d'éthylène et un radical R' alkyle constitué de 22 atomes de carbone.

5

Le tableau IV qui suit rassemble les résultats des mesures de viscosité apparente Brookfield To, T4J, T40J et de stabilité (hauteur du dépôt) effectuées dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU IV

TABLEAU IV

ESSAI N°	MONOMERE DE FORMULE GENERALE I						TEMPS					
	m	n	p	q	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R	R'	Dose (*)	T <sub>0</sub>	T <sub>4J</sub>	T <sub>40J</sub>
INV. 18	0	23	0	1	-	-	méthacrylate	lauryle	0,28	2350 - 900	2450 - 950	<1 mm
INV. 19	0	11	0	1	-	-	méthacrylate	céto-stéaryle	0,13	350 - 180	2200 - 870	<1 mm
INV. 20	0	25	0	1	-	-	hémimaléate	alkyle à 28 C	0,13	1450 - 480	2080 - 580	<1 mm
INV. 21	0	20	0	1	-	-	hémimaléate	alkyle à 36 C	0,13	300 - 130	1300 - 360	<1 mm
INV. 22	0	70	0	1	-	-	méthacrylate	céto-stéaryle	0,13	1150 - 635	1760 - 1490	<1 mm
INV. 23	0	6	7	1	-	CH <sub>3</sub>	méthacrylate	myristyle	0,28	2200 - 850	2500 - 1000	<1 mm
INV	24	0	25	0	1	-	méthacrylate	alkyle à 22 C	0,28	2350 - 700	2500 - 900	<1 mm

(\*) exprimée en % de poids sec d'agent stabilisant par rapport au poids total de la suspension. INV. = INVENTION

$\eta$  en mPa.s = viscosité Brookfield en mPa.s mesurée à 10 t/mn puis à 100 t/mn

D. = hauteur de dépôt en millimètres

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

La lecture du tableau IV permet de constater que les suspensions des essais n°18 à n°24, selon l'invention, possèdent après 4 et 40 jours à température ambiante une viscosité Brookfield (T4J, T40J) inférieure ou égale

à 2500 mPa.s à 10 tours/minute et 20°C, ainsi qu'une hauteur de dépôt inférieure ou égale à 1 mm.

Ainsi, les suspensions aqueuses de zéolithe selon l'invention contenant un agent de stabilisation formé d'un copolymère constitué de :

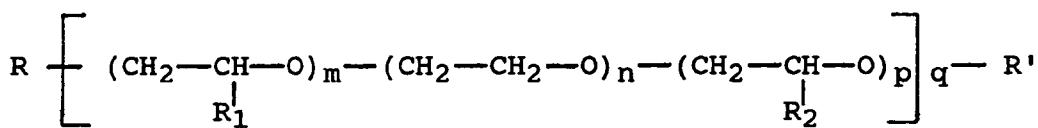
- 5 a. au moins un monomère acrylique à fonction carboxylique,
- b. au moins un monomère acrylique sans fonction carboxylique,
- c. 2% à 12% en poids d'un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe possédant au moins 12 atomes de carbone et jusqu'à 40 atomes de carbone sont fluides et stables dans le temps.

10

### Revendications

1. Suspension aqueuse stable de zéolithes, contenant outre une ou plusieurs zéolithes naturelles ou synthétiques et de l'eau, un agent stabilisant, caractérisée en ce que ledit agent est un copolymère constitué :
  - 15 a. d'au moins un monomère acrylique à fonction carboxylique choisi parmi les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, cinnamique, crotonique, isocrotonique, fumarique, maléique et son anhydride, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, hydroxyacrylique ou ses dérivés,
  - b. d'au moins un monomère acrylique et/ou vinylique sans fonction carboxylique choisi parmi les esters, les amides et/ou les nitriles des acides acrylique, méthacrylique, itaconique, cinnamique, crotonique, 20 isocrotonique, fumarique, maléique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, hydroxyacrylique ou ses dérivés, ou parmi l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame,
  - c. d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) :

25



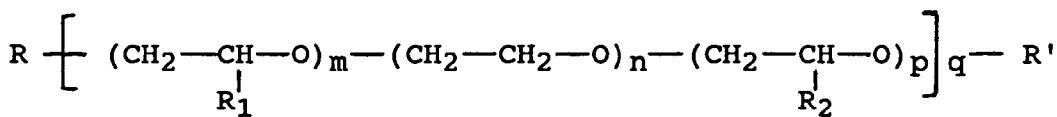
30

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- 35 - q un nombre au moins égal à 1 et tels que  $q(n+m+p) \leq 100$ ,
- $R_1$  l'hydrogène ou le radical méthyle,
- $R_2$  l'hydrogène ou le radical méthyle,
- R un radical insaturé polymérisable choisi parmi les esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi que les hémiesters maléique, itaconique, vinylphthalique ou encore les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha$  diméthyl-m-isopropenylbenzyluréthanne, allyluréthanne ou bien encore les éthers allyliques, les acrylamide et méthacrylamide substituées ou non, les vinyliques,
40 - R' un radical hydrophobe à chaîne grasse choisi parmi les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant 12 à 40 atomes de carbone.

45

2. Suspension aqueuse stable de zéolithes, selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit agent est un copolymère constitué :
  - a. d'au moins un monomère acrylique à fonction carboxylique choisi parmi les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, cinnamique, crotonique, isocrotonique, fumarique, maléique et son anhydride, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, hydroxyacrylique ou ses dérivés.
  - b. d'au moins un monomère acrylique et/ou vinylique sans fonction carboxylique choisi parmi les esters, les amides et/ou les nitriles des acides acrylique, méthacrylique, itaconique, cinnamique, crotonique, isocrotonique, fumarique, maléique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, hydroxyacrylique ou ses dérivés ou parmi l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame.
  - c. d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) :



5

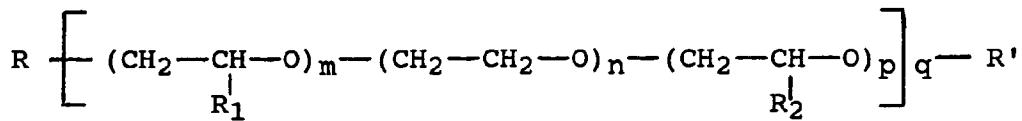
dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- q un nombre au moins égal à 1 et tels que  $q(n+m+p) \leq 100$ ,
- $R_1$  l'hydrogène ou le radical méthyle,
- $R_2$  l'hydrogène ou le radical méthyle,
- R un radical insaturé polymérisable choisi parmi les esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi que les hémiesters maléique, itaconique, vinylphthalique ou encore les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha$  diméthyl-m-isopropenylbenzyluréthane, allyluréthane ou bien encore les éthers allyliques, les acrylamide et méthacrylamide substituées ou non, les vinyliques,
- $R'$  un radical hydrophobe à chaîne grasse choisi parmi les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant 26 à 40 atomes de carbone.

20

3. Suspension aqueuse stable de zéolithes, selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que le monomère à fonction carboxylique constituant l'agent de stabilisation est choisi parmi les acides acrylique et/ou méthacrylique.
4. Suspension aqueuse stable de zéolithes, selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que le monomère sans fonction carboxylique constituant l'agent de stabilisation est choisi parmi les esters, les amides et/ou les nitriles des acides acrylique et/ou méthacrylique.
5. Suspension aqueuse stable de zéolithes selon les revendications 3 et 4, caractérisée en ce que l'agent stabilisant est un copolymère constitué :
  - a. de 15% à 75% en poids d'un monomère acrylique à fonction carboxylique choisi parmi les acides acrylique et/ou méthacrylique,
  - b. de 23% à 83% en poids d'un monomère acrylique sans fonction carboxylique choisi parmi les esters, les amides et/ou les nitriles des acides acrylique et/ou méthacrylique,
  - c. de 2% à 12% en poids d'un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) selon l'une des revendications 1 ou 2.
6. Suspension aqueuse stable de zéolithes selon les revendications 3 et 4 caractérisée en ce que l'agent stabilisant est un copolymère constitué :
  - a. de 20% à 50% en poids d'un monomère acrylique à fonction carboxylique choisi parmi les acides acrylique et/ou méthacrylique,
  - b. de 47% à 77% en poids d'un monomère acrylique sans fonction carboxylique choisi parmi les esters, les amides et/ou les nitriles des acides acrylique et/ou méthacrylique,
  - c. de 3% à 12% en poids d'un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale (I) selon l'une des revendications 1 ou 2.
7. Utilisation comme stabilisant de suspension aqueuse de zéolithes d'un copolymère constitué :
  - a. d'au moins un monomère acrylique à fonction carboxylique choisi parmi les acides acrylique et/ou méthacrylique, et préférentiellement de 15% à 75% en poids et encore plus particulièrement de 20% à 50% en poids,
  - b. d'au moins un monomère acrylique sans fonction carboxylique choisi parmi les esters, les amides et/ou les nitriles des acides acrylique et/ou méthacrylique, et préférentiellement de 23% à 83% en poids et plus particulièrement de 47% à 77% en poids,
  - c. d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe, de formule générale :

55



5

et préférentiellement de 2% à 12% en poids et encore plus particulièrement de 3% à 12% en poids, formule générale dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 100,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 100,
- q un nombre au moins égal à 1 et tels que  $q(n+m+p) \leq 100$ ,
- $R_1$  l'hydrogène ou le radical méthyle,
- $R_2$  l'hydrogène ou le radical méthyle,
- R un radical insaturé polymérisable choisi parmi les esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotionique, vinylphthalique ainsi que les hémiesters maléique, itaconique, vinylphthalique ou encore les insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthanne, méthacryluréthanne,  $\alpha$ - $\alpha$  diméthyl-m-isopropenylbenzyluréthanne, allyluréthanne ou bien encore les éthers allyliques, les acrylamide et méthacrylamide substituées ou non, les vinyliques,
- $R'$  un radical hydrophobe à chaîne grasse choisi parmi les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant de 12 à 40 atomes de carbone et préférentiellement de 26 à 40 atomes de carbone.

8. Procédé de préparation de suspension aqueuse stable de zéolithes selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on mélange dans une suspension aqueuse de zéolithes non stabilisée jusqu'à 0,3% en poids sec, par rapport à la masse totale de la suspension, de l'agent stabilisant.
9. Procédé de préparation de suspension aqueuse stable de zéolithes selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'au cours du procédé de fabrication de la zéolithe même, et après l'étape de lavage et de filtration, on ajoute l'agent stabilisant en vue de le faire réagir avec le gâteau de filtration.
10. Utilisation des suspensions aqueuses de zéolithes selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans le domaine de la détergence.
11. Utilisation des suspensions aqueuses de zéolithes selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comme agent séquestrant.

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE**

Numéro de la demande

EP 93 42 0238

<b>DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>			<b>CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)</b>
<b>Catégorie</b>	<b>Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes</b>	<b>Revendication concernée</b>	
D, A	EP-A-0 438 949 (COATEX)  * exemples * ---	1, 7, 8, 10, 11	C11D3/12 C01B33/34
A	EP-A-0 408 884 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL)  * page 6, ligne 56 - page 7, ligne 15 * * page 1 - page 2 * ---	1	
A	WO-A-9 109 932 (UNILEVER)  * page 4 - page 7; exemples * ---	1, 7, 10	
A	EP-A-0 346 995 (UNILEVER)  * page 42; tableaux 1n, 2a, 2b *  -----	1, 7, 10	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)</b>
			C11D C01B
<b>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</b>			
<b>Lieu de la recherche</b>	<b>Date d'achèvement de la recherche</b>	<b>Examinateur</b>	
LA HAYE	24 SEPTEMBRE 1993	PFANNENSTEIN H.	
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			