

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 43325 B1** (51) Cl. internationale : **B03D 1/01**

(43) Date de publication :  
**30.11.2020**

---

(21) N° Dépôt :  
**43325**

(22) Date de Dépôt :  
**22.05.2013**

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:  
**PCT/EP2013/001514 22.05.2013**

(71) Demandeur(s) :  
• **CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED, Citco Building, Wickhams Cay P.O. Box 662 Road Town, Tortola (VG). (UK)**  
• **CLARIANT S.A., Avenida das Nacoes Unidas 18001 04795-900, Sao Paulo (BR)**

(72) Inventeur(s) :  
**DILSKY, Stefan ; DA SILVA, Wagner Claudio ; SPECK CASSOLA, Monica ; BARTALINI, Nilson Bar ; DUARTE, Zaire Guimaraes ; ARIAS MEDINA, Jorge Antonio ; OLIVEIRA FILHO, Antonio Pedro**

(74) Mandataire :  
**CHARDY - PATENTMARK**

---

(54) Titre : **Prévention de la mousse dans le procédé de purification du carbonate de calcium par flottation inverse**

(57) Abrégé : Cette invention porte sur une composition, comprenant A) au moins un composé d'ammonium quaternaire qui est un collecteur pour la flottation inverse de matières minérales contenant du magnésium dans du carbonate de calcium, B) au moins un agent antimousse et C) un solvant et sur son utilisation dans la flottation inverse de carbonate de calcium.

## ABREGE DESCRIPTIF

Cette invention porte sur une composition, comprenant A) au moins un composé d'ammonium quaternaire qui est un collecteur pour la flottation inverse de matières minérales contenant du magnésium dans du carbonate de calcium, B) au moins un agent antimousse et C) un solvant et sur son utilisation dans la flottation inverse de carbonate de calcium.



Prévention de la mousse dans le procédé de purification du carbonate de calcium par flottation inverse

L'objet de cette invention est un procédé amélioré de purification du carbonate de calcium à partir d'un minéral contenant un silicate de magnésium comme impureté. L'utilisation d'un composé d'ammonium quaternaire comme collecteur dans ce procédé est bien connue. Cependant, outre leur fonction en tant que collecteurs, les composés d'ammonium quaternaire produisent une mousse stable qui est indésirable dans l'étape de traitement du minéral qui suit. Cette invention fournit une nouvelle composition peu moussante comprenant un composé antimousse et un composé d'ammonium quaternaire qui est utilisée dans un procédé de flottation inverse pour purifier le carbonate de calcium par séparation de l'impureté que représente un silicate de magnésium. La composition de la présente invention est capable de produire la flottation du dit minéral représentant une impureté sans générer une mousse indésirable.

La présente invention décrit un procédé de purification d'un minerai de carbonate de calcium contenant comme impureté le minéral qu'est un silicate de magnésium. De tels silicates de magnésium sont par exemple des minéraux du groupe des biotites comme la phlogopite et les micas. Le procédé de l'invention utilise la flottation inverse par moussage pour faire flotter la gangue de silicate de magnésium du minéral, un concentré contenant le carbonate de calcium demeurant au fond de la cellule de flottation.

Le carbonate de calcium purifié, débarrassé du silicate de magnésium, est utilisé comme matière première, en particulier dans l'industrie cimentière. L'industrie cimentière requiert un carbonate de calcium à faible teneur en MgO pour éviter la réaction entre le MgO et l'eau (hydratation). Le volume du  $Mg(OH)_2$  (composé de type hydrate) est plus élevé que celui du MgO et cette augmentation de volume affaiblit le ciment après durcissement. Le carbonate de calcium purifié par le procédé de l'invention est un carbonate de calcium caractérisé par une faible teneur en MgO et une récupération massique de CaO élevée.

Dans le procédé de flottation par moussage, les minéraux sont séparés en utilisant des bulles d'air dans l'eau comme véhicule. Pour que les particules minérales solides flottent, leur surface doit être rendue hydrophobe au moyen d'un collecteur. La surface




du minéral rendue hydrophobe adhère aux bulles d'air, ce qui fait flotter les particules. De ce fait, une mousse minéralisée est formée à la surface du bain dans la cellule de flottation. Il est souhaitable que la mousse minéralisée ait un degré de stabilité restreint. Elle doit être suffisamment stable pour être évacuée par débordement  
5 de la cellule sans séparation des particules solides attachées, mais elle doit se décomposer après son entrée dans la zone de récupération des résidus.

La séparation du carbonate de calcium des impuretés par flottation inverse par moussage est connue dans l'art. En particulier, l'utilisation de composés d'ammonium  
10 quaternaire comme collecteurs dans la flottation d'un minerai de carbonate de calcium est bien documentée. Les composés d'ammonium quaternaire généralement utilisés sont divers en termes de longueurs des chaînes et degrés de saturation des groupements hydrocarbures. Dans la présente invention, des composés d'ammonium  
15 quaternaire sont utilisés comme collecteurs pour obtenir une teneur basse en oxyde de magnésium combinée à une teneur élevée en oxyde de calcium et une importante récupération de ce minéral.

Le brevet US-4995965 divulgue un procédé de purification d'un minerai de carbonate de calcium contenant des silicates comme impuretés qui utilise comme collecteur le  
20 méthylsulfate de méthyl-bis(2-hydroxypropyl)cocoammonium.

Le brevet US-5261539 divulgue un procédé de flottation inverse utilisé pour purifier un minerai de calcite, les rejets de dégrossissage de la calcite ou un concentré de calcite. Dans ce procédé, on met en contact des particules de calcite finement broyées avec  
25 un agent de flottation et on les fait flotter pour éliminer le quartz, les minéraux micacés, la chlorite, la pyrite et d'autres impuretés minérales, l'amélioration consistant à utiliser à titre d'agent de flottation un composé sélectionné dans le groupe consistant en une (C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>)-alkylguanidine alkoxylée contenant 1-10 groupements alkoxy, une (C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>)-alkylamine grasse alkoxylée contenant 1-6 groupements alkoxy et des mélanges de  
30 celles-ci.

Le brevet US-5720873 divulgue une méthode de nettoyage d'un minerai de carbonate de calcium contenant des silicates comme impuretés en la présence d'un composé d'ammonium quaternaire et d'un composé d'addition oxyde d'alkylène-amine, ces deux  
35 derniers produits étant utilisés dans un rapport de poids de 3:2 - 11:1.



Le brevet EP-2012930 B1 divulgue des procédés de flottation inverse par moussage pour le traitement d'un minerai de carbonate de calcium contenant des silicates, ces procédés utilisant un composé d'ammonium quaternaire à corps gras-di(alkyle inférieur)-benzyle et un composé d'ammonium quaternaire à di(corps gras)-di(alkyle inférieur).

L'art cité n'aborde pas le problème de la mousse persistante.

Les interactions minéral-collecteur affectent fortement le degré de stabilisation qu'atteint la mousse. En plus de rendre les particules minérales hydrophobes, le collecteur augmente également la stabilité des bulles et il est fréquemment nécessaire d'employer des agents de démoussage pour rompre une mousse ou une écume persistante générée lors d'un procédé de flottation par moussage.

Toutefois, l'utilisation d'un agent de démoussage après la séparation de l'écume du carbonate de calcium fait intervenir une autre étape qui est habituellement effectuée en dehors de la cellule de flottation.

Il demeure donc nécessaire d'optimiser le procédé de purification de minerais de carbonate de calcium par flottation inverse par moussage, notamment en évitant une étape additionnelle de rupture de l'écume. La mousse formée doit être suffisamment stable pour produire la flottation des particules d'impuretés minérales à la surface du bain et elle doit être rompue après son évacuation de la cellule de flottation.

En outre, il est particulièrement important d'obtenir une teneur en oxyde de magnésium de 5,5 % en poids ou moins, une teneur élevée en oxyde de calcium et une récupération massique importante dans le produit du procédé de flottation.

Dans le procédé de flottation inverse du carbonate de calcium présentement décrit, on ajoute conjointement un agent antimousse et un collecteur pour éviter la formation d'une mousse excessive sans affecter l'interaction minéral-collecteur. La présence d'une mousse ou d'une écume stable est empêchée en inhibant la formation de bulles d'air stables au moyen d'agents antimousses qui n'affectent pas l'interaction minéral-collecteur. Tel qu'utilisé ici, le terme antimousse fait référence à des produits chimiques conçus pour empêcher la formation d'une mousse stable (également désignés sous le nom d'agents antimousses). Dans l'état de l'art, ces produits chimiques sont également

connus sous le nom d'inhibiteurs de mousse. Ils doivent être distingués d'avec les agents de démoussage, qui rompent la mousse existante.

5 Des agents antimousses sont ajoutés avec le collecteur afin d'empêcher la formation d'une mousse stable. Les agents antimousses agissent dans l'ensemble de la cellule de flottation pour empêcher la production d'une mousse en des quantités et d'une stabilité excessives. Différents composés peuvent être employés comme agents antimousses. Tout composé chimique dont l'effet est de déstabiliser la mousse est un agent antimousse approprié.

10

L'utilisation d'agents antimousses réduit la quantité de mousse formée à partir des composés d'ammonium quaternaire pendant le procédé de flottation. Il est souhaitable que la stabilité de la mousse diminue après le procédé de flottation. Il est également souhaitable que toute mousse soit rompue avant le pompage du concentré de la cellule de flottation dans la zone de séparation des résidus.

15

La présente invention se rapporte donc à une composition comprenant

- 20 A) au moins un composé d'ammonium quaternaire qui est un collecteur pour la séparation des minéraux de magnésium du carbonate de calcium par flottation inverse,
- B) au moins un agent antimousse et
- C) au moins un solvant.

25

Cette invention se rapporte aussi à l'utilisation de la composition selon l'invention comme réactif de flottation dans la séparation des minéraux de silicate de magnésium d'un minerai de carbonate de calcium par flottation inverse.

30

Cette invention se rapporte en outre à un procédé de flottation inverse permettant de séparer des minéraux de silicate de magnésium d'un minerai de carbonate de calcium, le procédé comprenant l'addition de la composition de l'invention dans une cellule de flottation contenant des minéraux de silicate de magnésium et un minerai de carbonate de calcium sous la forme d'une pulpe (slurry) aqueuse, suivie par l'injection d'air au travers de la cellule de flottation et l'élimination des minéraux de silicate de magnésium et de la mousse ainsi générée.

35

La composition de l'invention comprend au moins un composé d'ammonium quaternaire servant de collecteur en une quantité qui est préférablement de 20 à 60 % en poids et en particulier en une quantité de 30 à 50 % en poids, la quantité particulièrement préférée étant de 35 à 45 % en poids.

5

La quantité d'agent antimousse utilisée dans la composition est préférablement de 25 % en poids au plus, en particulier de 20 % en poids au plus et plus préférablement de 15 % en poids au plus. Une limite inférieure préférée en ce qui concerne la quantité d'agent antimousse est de 5 % en poids et le plus préférablement de 10 % en poids.

10

La quantité de solvant est préférablement de 75 % en poids au maximum, plus préférablement de 50 à 70 % en poids et le plus préférablement de 55 à 65 % en poids. Dans un autre mode de réalisation préféré, la quantité de solvant est le complément à 100 % en poids des quantités combinées de collecteur et d'agent antimousse. Les solvants préférés sont l'eau, l'éthanol, l'isopropanol, le 2-éthylhexanol et la paraffine ou des mélanges de ceux-ci. Le terme « paraffine » fait référence à une composition liquide d'hydrocarbures qui sont préférablement saturés et aliphatiques. Leur point de solidification est préférablement en dessous de -6 °C. L'utilisation de paraffine est particulièrement appropriée dans les cas où l'odeur des alcools doit être évitée.

20

Conformément à l'Encyclopédie de Chimie Industrielle Ullmann, Mousse et Contrôle de la Mousse (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012), les agents antimousses sont fréquemment utilisés sous la forme de composites. Les composés chimiques fonctionnels présents dans ces composés utilisés comme agents antimousses peuvent être divisés en quatre catégories :


25

1. Huiles porteuses
2. Ingrédients actifs
- 30 3. Substances amphiphiles
4. Agents de couplage et de stabilisation.

30

35

Des huiles porteuses ont elles-mêmes la capacité de contrôler la mousse, dont des huiles minérales paraffiniques et naphéniques insolubles dans l'eau, des huiles végétales comme l'huile de tallol, l'huile de ricin, l'huile de soja ou l'huile d'arachide, des résidus de la synthèse d'alcools oxo, des alkylbenzènes et des pétroles bruts

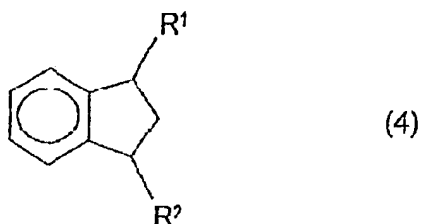
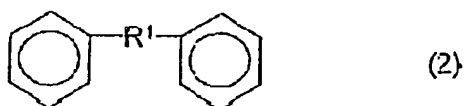


dérivant de la carbonisation à basse température de la lignite ou d'autres matériaux bitumeux.

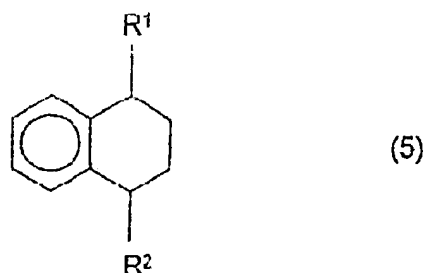
5 Dans la présente invention, les huiles porteuses sont préférablement des huiles minérales (naphténiques, aromatiques et paraffiniques), des alkylbenzènes et des huiles végétales, p. ex. l'huile de soja.

10 Les alkylbenzènes préférés sont des produits de la réaction d'oléfines et du benzène par alkylation, dimérisation d'une oléfine, dialkylation du benzène ou addition d'un diphényle ou d'un cycle benzénique sur une oléfine.

Les alkylbenzènes préférés sont sélectionnés dans le groupe consistant en des alkylbenzènes (1), des alcanes diphényliques (2), des dialkylbenzènes (3), des 1,3-dialkylindanes (4) et des 1,4-dialkyltétralines (5) répondant aux formules 1 - 5







où

5  $R^1$  et  $R^2$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupements hydrocarbures de 1 à 30, et en particulier de 2 à 10 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation préféré,  $R^1$  et/ou  $R^2$  représente(nt) un groupement hydrocarbure aliphatique saturé ou insaturé, ramifié ou linéaire en  $C_6-C_{30}$  ou un groupement hydrocarbure aromatique en  $C_6-C_{30}$ . Dans un autre mode de réalisation  
10 préféré,  $R^1$  et  $R^2$  représentent indépendamment l'un de l'autre des groupements alkyles de 1 à 30, préférablement de 2 à 10 atomes de carbone ou des groupements alkényles en  $C_{10}-C_{13}$ .

15 Les huiles minérales paraffiniques et naphéniques peuvent assurer deux fonctions et servir à la fois d'agent antimousse et d'agent de couplage et de stabilisation.

Les ingrédients actifs sont des composés qui sont généralement insolubles dans le milieu moussant et possèdent des propriétés tensio-actives. Une caractéristique  
20 essentielle pour un ingrédient actif est une basse viscosité et la capacité à diffuser rapidement dans la mousse en surface. Il a une affinité vis-à-vis de la surface air-liquide au niveau de laquelle il déstabilise les lamelles de mousse. Ceci cause l'éclatement des bulles d'air et la rupture de la mousse en surface. Les bulles d'air entraînées sont agglomérées et les bulles de plus grande taille montent à la surface de la masse  
25 liquide plus rapidement.

Différentes classes des produits chimiques sont utiles en tant qu'ingrédients actifs.

30 Les huiles de silicone sont des agents antimousses particulièrement efficaces en raison de leur tension superficielle basse, de leur stabilité thermique, de leur inertie chimique et de leur insolubilité totale dans l'eau. Les huiles de silicone de loin les plus

importantes sont les diméthylpolysiloxanes, car ils sont saturés par des groupes triméthylsilyles en bout de chaînes. Le nombre d'unités siloxanes présentes va préférablement de 2 à 2 000.

- 5 Dans le cas où les diméthylpolysiloxanes présentent par eux-mêmes une faible activité antimousse dans des solutions tensio-actives aqueuses, ils peuvent être employés sous la forme de formulations dans lesquelles des particules solides hydrophobes finement divisées ont été ajoutées. Il est en fait vraisemblable que ces particules sont responsables des propriétés antimousses tandis que l'huile de silicone agit en tant
- 10 qu'huile porteuse hydrophobe offrant des propriétés dispersives exceptionnellement bonnes.

Les silices hydrophobes représentent une autre classe d'ingrédients actifs. Les silices normalement hydrophiles sont rendues hydrophobes, p. ex. par

15

1. pulvérisation de la silice avec une huile de silicone et trempe à 250 – 350 °C,
2. traitement par des vapeurs d'un halogénure d'organosilicium à l'autoclave et
3. dispersion de la silice dans une huile de silicone à température élevée et récupération du solide par centrifugation.

20

Il est également possible de produire une silice hydrophobe par réaction d'un hydrogel de silice avec des alcools, des amines grasses ou une cire. En ce qui concerne les agents antimousses, la silice amorphe précipitée dont la taille des particules est de 1 – 2 µm est le matériau de départ le plus approprié.

25

Les corps gras et cires hydrophobes utiles en tant qu'ingrédients actifs comprennent les matériaux suivants :

1. esters d'acides gras d'alcools monofonctionnels et polyfonctionnels ;
2. amides et sulfonamides d'acides gras ;
- 30 3. cires hydrocarbures paraffiniques, ozokérite et cire montan ;
4. mono-, di- et triesters de l'acide phosphorique d'alcools gras ; dans le cas des triesters, le phosphate de tributyle et le phosphate de tributoxyéthyle ont également des propriétés antimousses ;
5. alcools gras naturels ou synthétiques ;
- 35 6. savons d'acides gras insolubles dans l'eau, y compris le stéarate d'aluminium, le stéarate de calcium, et le béhénate de calcium ;

## 7. alcools gras perfluorés.

Sauf mention du contraire, les termes « gras » et « chaîne longue » utilisés en relation avec la longueur d'une chaîne d'atomes de carbone, p. ex. dans un acide gras ou un alcool gras, font référence à une chaîne linéaire saturée ou insaturée comportant de 6 à 30, et préférablement de 8 à 24 atomes de carbone.

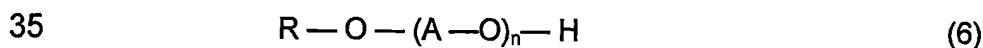
Plusieurs polymères insolubles dans l'eau peuvent être utilisés comme ingrédients actifs, y compris les suivants : résines alkylées modifiées par des acides gras, novolaques, copolymères d'acétate de vinyle et de diesters d'acide maléique et fumarique à longue chaîne et copolymères de méthylméthacrylate-vinylpyrrolidone. Les autres matériaux polymères utiles comprennent des poly(propylène-glycols) et des produits d'addition d'oxyde de propylène sur le glycérol, le triméthylolpropane 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane, le pentaérythritol, la triéthanolamine, le dipentaérythritol ou le polyglycérol.

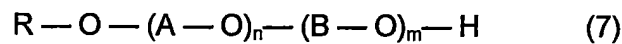
Les produits d'addition d'oxyde de butylène ou d'alpha-époxydes à longue chaîne sur des alcools polyvalents ont les mêmes effets que les polymères d'oxyde de propylène.

Les poids moléculaires de tels polymères peuvent aller du poids moléculaire le plus bas possible (deux unités) à 5 000 g/mol, préférablement de 250 à 3 000 g/mol et plus préférablement de 400 à 1 100 g/mol.

Les substances amphiphiles sont des composants présentant un degré variable de solubilité dans l'eau dont les effets antimousses font intervenir divers mécanismes. Les composés préférés en tant que substances amphiphiles sont des agents tensio-actifs non ioniques, préférablement des alcools gras éthoxylés, des acides gras, des acides résiniques, des amines grasses et des dérivés à fonction alkylphénol dont la valeur de HLB est < 10.

Dans la présente invention, les substances amphiphiles utilisées comme agents antimousses sont préférablement des alcools gras alcoxylés. Les alcools gras alcoxylés préférés répondent aux formules





où

- 5 R représente un groupement hydrocarbure aliphatique saturé ou insaturé, ramifié ou linéaire en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> ou un groupement hydrocarbure aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>,
- n est un nombre entre 1 et 30, préférablement un nombre entre 2 et 10, et
- m est un nombre entre 1 et 30, préférablement un nombre entre 2 et 10 et
- 10 A et B représentent indépendamment l'un de l'autre des groupements alkylènes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, à condition que A soit différent de B.

15 Dans les formules (6) et (7), A est préférablement un groupement alkylène en C<sub>2</sub> et B est préférablement un groupement alkylène en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>. R est préférablement un groupement alkényle en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ou un groupement alkylaryle en C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>. La formule (6) correspond à un homopolymère de polyoxyalkylène ou un copolymère aléatoire de polyoxyalkylène. La formule (7) correspond à un copolymère à blocs de polyoxyalkylène.

20 Aux fins de la présente invention, le terme antimousse englobe préférablement les catégories susmentionnées d'huiles porteuses, d'ingrédients actifs, de substances amphiphiles ou de mélanges de ceux-ci.

25 Le collecteur de la présente invention est un composé d'ammonium quaternaire. Dans un mode de réalisation préféré, le composé d'ammonium quaternaire de la présente invention répond à la formule



où

- 30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent indépendamment des groupements hydrocarbures linéaires, ramifiés, cycliques, saturés ou insaturés et
- X est un anion.
- 35 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> contiennent préférablement entre 1 et 30, en particulier 2 à 20 atomes de carbone, à condition qu'un au moins des radicaux R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> contienne de 6 à 20 atomes de

carbone. La somme du nombre d'atomes de carbone des radicaux  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  va préféablement de 9 à 35, en particulier de 10 à 30.  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , et  $R^4$  peuvent représenter des groupements alkyles, alkényles, alkynyles, cycloalkyles ou aryles.

5

X

peut représenter un chlorure, carbonate, bicarbonate, nitrate, bromure, acétate ou carboxylate.

Un composé d'ammonium quaternaire préféré répond à la formule

10



où

15

$R^1$  représente un groupement hydrocarbure linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en  $C_6$ - $C_{20}$  comme un alkyle, un alkényle ou un alkynyle et X est tel que défini précédemment.

Plus préféablement,

20

$R^1$  représente un groupement hydrocarbure linéaire, saturé ou insaturé en  $C_6$ - $C_{18}$  et

X représente un chlorure, un carbonate ou un acétate.

Un autre composé d'ammonium quaternaire préféré répond à la formule

25



où

30

$R^1$  représente un groupement hydrocarbure linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en  $C_6$ - $C_{20}$  ou un groupement aryle substitué en  $C_6$ - $C_{20}$ , un groupement benzyle ou un groupement aryle non substitué,

$R^2$  représente un groupement hydrocarbure linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en  $C_1$ - $C_{20}$  ou un groupement aryle substitué  $C_6$ - $C_{20}$ , un groupement benzyle ou un groupement aryle non substitué et

X est tel que défini précédemment.

Préféablement,

35

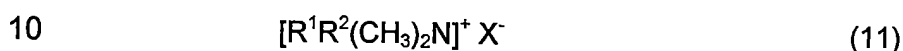
$R^1$  et  $R^2$  représentent indépendamment des groupements hydrocarbures linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés en  $C_8$ - $C_{16}$ . Dans un mode de réalisation

plus préféré,  $R^1$  et  $R^2$  représentent indépendamment des groupements hydrocarbures linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés en  $C_8-C_{12}$  et

X représente un chlorure, carbonate, sulfate ou acétate.

- 5 Tel qu'utilisé ici et sauf mention du contraire, le terme « substitué » fait référence à une substitution par un groupement alkyle en  $C_1-C_4$ .

Un autre composé d'ammonium quaternaire préféré répond à la formule



où

$R^1$  représente un groupement benzyle,

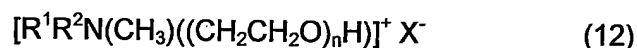
15  $R^2$  représente un groupement hydrocarbure linéaire, saturé ou insaturé en  $C_{10}-C_{20}$  et

X est tel que défini précédemment.

Conformément à un mode de réalisation préféré,  $R^1$  représente un benzyle,  $R^2$  représente un groupement hydrocarbure linéaire, saturé ou insaturé en  $C_{12}-C_{18}$  et  $X^-$  représente un chlorure.

20

Un autre composé d'ammonium quaternaire préféré pour une utilisation dans la présente invention répond à la formule



où

$R^1$  représente un groupement hydrocarbure en  $C_6-C_{20}$ , en particulier un groupement alkyle linéaire ou ramifié et substitué ou non substitué ou un groupement aryle substitué ou non substitué en  $C_6-C_{20}$ ,

30  $R^2$  représente un groupement hydrocarbure, en particulier un groupement alkyle linéaire ou ramifié et substitué ou non substitué en  $C_1-C_{20}$  ou un groupement aryle substitué ou non substitué en  $C_6-C_{20}$ ,

n est un nombre entier entre 1 et 5 et

X est tel que défini précédemment.

35 Préféablement,

R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent des groupements alkyles ou aryles linéaires ou ramifiés et substitués ou non substitués en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, et plus préférablement un décyle.

X<sup>-</sup> représente préférablement un chlorure.

5 Un autre composé d'ammonium quaternaire préféré répond à la formule



où

10 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représentent indépendamment des groupements hydrocarbures linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>.

Plus préférablement,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représentent indépendamment des groupements hydrocarbures linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>.

15 X représente préférablement un chlorure.

La composition selon cette invention est ajoutée aux minerais en une quantité de 100 à 5 000, et préférablement de 200 à 4 000 g/tonne de minerai.

20 Dans cette description et sauf mention du contraire, tous les pourcentages correspondent aux pourcentages en poids.

#### Exemples

25 On a effectué les expériences de flottation par moussage en utilisant une cellule de flottation de laboratoire Denver. On a conditionné 0,4 kg environ de minerai broyé (1 200 rpm) avec 0,6 litre d'eau (pulpe solide à 40 %). On a ajouté le collecteur et également 1,6 l d'eau pour ajuster la teneur en eau de la cellule de flottation (pulpe solide à 15 %). On a ajusté le pH à 9,5 et maintenu le mélange sous agitation pendant

30 2 minutes. On a ouvert l'entrée d'air et fait flotter le minerai pendant 5 minutes pour obtenir le concentré de dégrossissage et les résidus de flottation. On a transféré les produits obtenus dans un plateau et on les a séchés à 105 ± 5 °C avant de les peser et de les analyser pour déterminer la teneur en oxyde de magnésium et en oxyde de calcium.

La pulpe solide comprend le pourcentage de la masse solide en fonction du pourcentage de la masse totale (solide + eau) dans la cellule de flottation.

5 Description du test de la moussabilité en éprouvette : Pour l'évaluation de stabilité de la mousse, on a préparé 100 ml de l'émulsion de l'invention et on les a transférés dans une éprouvette graduée de 500 ml. On a secoué l'éprouvette 10 fois en appliquant un mouvement à 180 degrés. Après le 10<sup>e</sup> mouvement, on a mis en route le chronomètre et mesuré la hauteur de la mousse formée au départ et chaque minute pendant 5 minutes. On a également effectué ce test de la moussabilité en la présence d'un  
10 minéral simulant le contenu en pulpe solide.

Description du test de Ross-Miles (ASTM D1173/1980) : Pour le test de Ross-Miles, on a ajouté l'émulsion de l'invention dans une colonne graduée (hauteur : 1 m) jusqu'au repère de 0,0 ml. On a transféré une autre aliquote dans une ampoule (200 ml)  
15 positionnée au sommet de la colonne graduée. On a ensuite libéré le liquide de l'ampoule pour le faire tomber en chute libre. On a mis le chronomètre en route après libération de la totalité du liquide et mesuré la hauteur de la mousse formée au départ et chaque minute pendant 5 minutes.

20 Préparation de la composition de l'invention :

On fait chauffer le composé d'ammonium quaternaire à une température de 50 °C jusqu'à ce que tous les solides aient fondu et que le composé soit homogénéisé. On pèse une portion du composé d'ammonium quaternaire homogénéisé dans un bécher à 25 °C et on ajoute l'agent antimousse sous agitation à environ 100 rpm. On ajoute  
25 ensuite lentement le solvant tous en agitant pendant 30 minutes jusqu'à ce que l'homogénéisation soit totale. La composition obtenue est limpide et de couleur jaunâtre.

Matériaux utilisés :

30 Praepagen<sup>®</sup> WB= Chlorure de distéaryl-diméthylammonium (Clariant S/A)  
Flotigam<sup>®</sup> K2C= Chlorure de diméthyl-dicocoalkylammonium (Clariant S/A)  
Genamin<sup>®</sup> T 150= Alkylamine éthoxylée (Clariant S/A)  
Detalp<sup>®</sup> 360= Alkylbenzènes (Deten Química S/A)  
Isocer<sup>®</sup> NL= Huile paraffinique (Isogama)

35



## Exemple1

On a comparé la composition de l'invention 1 (tableau 1) à un produit conventionnel lors d'un test de flottation par moussage. Le produit conventionnel est censé comprendre un sel de dicocodiméthylammonium quaternaire dissous dans de l'isopropanol. Il ne contient pas un agent de démoussage.

Tableau 1 : Composition de l'invention 1 utilisé dans l'évaluation par test de flottation

Composition	Teneur (% en poids)	Composé chimique
1	42	Praepagen WB
	10	Detalp 360
	5	Nonylphénol-4EO
	34	Éthanol
	9	Eau

Les résultats du test de flottation sont présentés au tableau 2 ; par comparaison au produit conventionnel, la composition de l'invention 1 a conduit à une récupération de calcium plus élevée avec une teneur en MgO inférieure à 5,5 % en poids.

Tableau 2 : Comparaison des performances au test de flottation

Composition	Dose (g/tonne)	% en MgO	Récupération du CaO (%)
1	300	4,90	83,4
Produit conventionnel	300	4,23	77,0
1	400	4,76	78,9
Produit conventionnel	400	4,40	72,8

On a effectué des tests de la moussabilité comparant la composition 1 au produit conventionnel. Les résultats (tableau 3) indiquent que la moussabilité est plus basse en présence de l'agent antimousse.

Tableau 3 : Test comparant les effets de la composition 1 et du produit conventionnel sur la hauteur de la mousse formée.

Temps (min) Test de la moussabilité Composition	Hauteur de la mousse formée (ml)					
	Ross-Miles		Éprouvette (sans minéral)		Éprouvette (avec minéral)	
	1	Produit conventionnel	1	Produit conventionnel	1	Produit conventionnel
Au départ	50,0	232,5	27,5	185,0	13,3	133,3
0,5	22,5	230,0	22,5	185,0	13,3	133,3
1	17,5	230,0	17,5	185,0	13,3	133,3
2	15,0	230,0	15,0	185,0	11,6	131,6
3	15,0	230,0	12,5	182,5	11,6	130,0
4	15,0	227,5	10,0	182,5	10,0	130,0
5	15,0	227,5	10,0	182,5	10,0	130,0

Les résultats permettent de conclure que la composition 1 conduit à une moussabilité moindre et à une récupération de calcium plus élevée par comparaison au produit conventionnel.

#### 5 Exemple 2

On a comparé la composition de l'invention 2 à la composition 2-A (toutes deux décrites au tableau 4) lors d'un test de flottation par moussage. Les résultats du test de flottation sont présentés au tableau 5 ; la composition 2 sous forme d'émulsion a conduit à une récupération de calcium légèrement plus élevée et la teneur en MgO a

10 dans les deux cas été inférieure à 5,5 % en poids.

Tableau 4 : Compositions 2 et 2-A utilisées dans l'évaluation par test de flottation

Composition	Formulation (%)	Composé chimique
2	42	Praepagen WB
	10	Detalp 360
	5	Nonylphénol-4EO
	10	2-Éthylhexanol
	15	Éthanol
	18	Eau
2-A	42	Praepagen WB
	10	Detalp 360
	5	Nonylphénol-4EO
	10	Isocer NL
	33	Éthanol

On a évité d'utiliser le 2-éthylhexanol dans la composition 2-A en raison de son odeur et on l'a remplacé par la paraffine Isocer.

5 Tableau 5 : Comparaison des performances au test de flottation

Composition	Dose (g/tonne)	% en MgO	Récupération du CaO (%)
2	200	5,75	85,0
2-A	200	5,70	86,0
2	500	5,19	85,0
2-A	500	5,33	86,0

Il est manifeste que le remplacement du 2-éthylhexanol par une paraffine n'entrave pas l'utilité de l'invention revendiquée.

10 Exemple 3

On a effectué des tests de la moussabilité en éprouvette comparant le composé d'ammonium quaternaire sous sa forme pure (comparatif) et sous la forme combinée à un agent antimousse de l'invention (compositions, voir tableau 6). Les résultats indiquent que la moussabilité est plus basse en présence de l'agent antimousse (compositions 3-A, 4-A et 5-A). Dans les deux tests (avec ou sans minerai), la moussabilité a été plus basse en présence de l'agent antimousse (tableaux 7 et 8).

15

Tableau 6 : Compositions utilisées dans le test de la moussabilité (nature et teneurs en pourcentages des ingrédients dans la solution)

20

Composition	Solution (%)	Composé chimique
3 (comparatif)	0,350	Flotigam K2C
3-A	0,350	Flotigam K2C
	0,115	Detalp 360
	0,050	Nonylphénol-4EO
4 (comparatif)	0,350	Praepagen WB
4-A	0,350	Praepagen WB
	0,061	Detalp 360

	0,030	Nonylphénol-4EO
	0,061	2-Éthylhexanol
5 (comparatif)	0,257	Flotigam K2C
	0,092	Genamin T150
5-A	0,257	Flotigam K2C
	0,092	Genamin T150
	0,107	Detalp 360
	0,045	Nonylphénol-4EO

Tableau 7 : Test de la hauteur de mousse en éprouvette en présence de minéral

Temps (min) Composition	Éprouvette (avec minéral) - Hauteur de la mousse formée (ml)					
	3	3-A	4	4-A	5	5-A
Au départ	82,5	47,5	22,5	15,0	170,0	157,5
0,5	80,0	47,5	22,5	15,0	170,0	157,5
1	77,5	47,5	22,5	15,0	170,0	157,5
2	77,5	47,5	22,5	15,0	167,5	157,5
3	77,5	47,5	22,5	15,0	167,5	155,0
4	77,5	47,5	22,5	15,0	167,5	155,0
5	75,0	47,5	22,5	15,0	167,5	155,0

5

Tableau 8 : Test de la hauteur de mousse en éprouvette en l'absence de minéral

Temps (min) Composition	Éprouvette (sans minéral) - Hauteur de la mousse formée (ml)					
	3	3-A	4	4-A	5	5-A
Au départ	67,5	45,0	32,5	20,0	135,0	120,0
0,5	67,5	45,0	30,0	20,0	135,0	120,0
1	67,5	45,0	30,0	20,0	135,0	115,0
2	67,5	45,0	30,0	20,0	135,0	110,0
3	67,5	42,5	27,5	17,5	130,0	105,0
4	67,5	40,0	27,5	15,0	127,5	102,5
5	67,5	40,0	27,5	15,0	125,0	102,5

## Exemple 4

Des tests de la moussabilité de Ross-Miles ont été effectués pour comparer les propriétés moussantes de composés d'ammonium quaternaire en l'absence de minerai et en présence ou non d'un agent antimousse (tableau 6). Les résultats (tableau 9)

5 indiquent que la moussabilité est plus basse en présence de l'agent antimousse (compositions 4-A et 5-A).

Tableau 9 : Test de la moussabilité de Ross-Miles en l'absence de minerai

Temps (min) Composition	Ross-Miles (sans minerai) - Hauteur de la mousse formée (ml)			
	4	4-A	5	5-A
Au départ	47,5	35,0	252,5	240,0
0,5	47,5	32,5	252,5	240,0
1	47,5	32,5	252,5	240,0
2	47,5	30,0	252,5	240,0
3	47,5	30,0	252,5	240,0
4	47,5	25,0	252,5	240,0
5	47,5	25,0	252,5	240,0

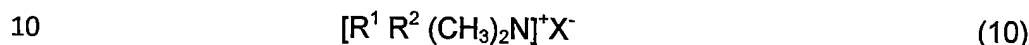
10

## REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant :

- 5 A) au moins un composé d'ammonium quaternaire qui est un collecteur pour la  
séparation des minéraux de magnésium du carbonate de calcium par flottation inverse,  
B) au moins un agent antimousse qui est un alkylbenzène et  
C) au moins un solvant,

dans laquelle le composé d'ammonium quaternaire répond à la formule (10)



dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  représentent tous deux des groupes hydrocarbonés en  $C_6-C_{20}$ .

- 15 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le composé d'ammonium  
quaternaire répond à la formule (11)



20 dans laquelle  $R^1$  est un groupement benzyle et  $R^2$  représente un groupe hydrocarboné  
linéaire en  $C_{10}$  à  $C_{20}$ .

3. Composition selon la revendication 1 et / ou 2, dans laquelle X est un chlorure.

25 4. Composition selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, dans laquelle la  
quantité de composant A va de 20 à 60% en poids.

5. Composition selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans laquelle la  
quantité de composant B va de 5 à 25% en poids.

30 6. Composition selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, dans laquelle la  
quantité de composant C va de 15 à 75% en poids.

35 7. Composition selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, dans laquelle le  
solvant est choisi dans le groupe consistant en l'eau, l'éthanol, l'isopropanol, le 2-  
éthylhexanol et la paraffine, ou des mélanges de ceux-ci.

8. Utilisation de la composition selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7 comme  
réactif de flottation dans la séparation des minéraux de silicate de magnésium d'un minerai  
de carbonate de calcium par flottation inverse.

40

9. Procédé de séparation des minéraux de silicate de magnésium d'un minerai de  
carbonate de calcium par flottation inverse, le procédé comprenant l'addition de la  
composition selon une ou plusieurs des revendications 1 - 7 dans une cellule de flottation

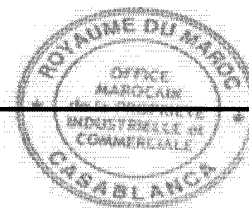


contenant des minéraux de silicate de magnésium et un minerai de carbonate de calcium, suivie par l'écoulement d'air au travers de la cellule de flottation et l'élimination des minéraux de silicate de magnésium avec la mousse ainsi générée.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée  
par la loi 23-13)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 43325	Date de dépôt : 19/01/2015
Déposant : CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED and CLARIANT S.A.	Date d'entrée en phase nationale : 19/01/2015
	Date de priorité: 30/06/2012
Intitulé de l'invention : Prévention de la mousse dans le procédé de purification du carbonate de calcium par flottation inverse	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<b>Examineur:</b> Abdelfettah EL KADIRI	<b>Date d'établissement du rapport :</b> 13/02/2020
<b>Téléphone:</b> 212 5 22 58 64 14/00	





**Partie 1 : Considérations générales****Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
19 Pages
- Revendications  
9

**Partie 2 : Rapport de recherche**

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B03D 1/01, B01D 19/04, B03D 1/008, B03D 1/004

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	JPH06 220429 A (SANYO CHEMICAL IND LTO) (1994-08-09)	1-9
A	EP1634942 A1 (AIR LIQUIDE SANTE INT [FR]; SCHUELKE & MAYR GMBH [DE]) (2006-03-15)	1-9
A	JP2002069435 A (SANYO CHEMICAL IND LTO) (2002-03-08)	1-9
A	DE19602 856 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 31 July 1997 (1997-07-31)	1-9

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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  
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité****Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : EP1634942 A1  
D2 : JPH06 220429 A  
D3 : JP2002069435 A  
D4 : DE19602 856 A1

**1. Nouveauté**

Aucun document de de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-9. Par conséquent, l'objet des revendications 1-9 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive**

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un mélange comprenant du chlorure de didécylidiméthyl ammonium, de l'éthoxylate d'isoalkylalcool en C13 ayant 7 à 12 unités OE et de l'isopropanol.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que l'agent antimousse est un alkyl benzène.

Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture d'un agent antimousse alternatif à celui de D1.

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue l'alkyl benzène comme agent antimousse, et ainsi L'homme de métier ne trouve aucune incitation de documents de l'état de l'art cité lui permettant de choisir un agent antimousse tel que revendiqué sans faire preuve d'esprit inventif.

Ainsi, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications 2-9 implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**3. Application industrielle**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.