

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.06.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.12.23 Bulletin 23/52.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SNF SA Société anonyme à conseil
d'administration — FR.

⑦② Inventeur(s) : FAUCHER Gatien, FOUGEROUSE
Damien et BARRIERE Cyril.

⑦③ Titulaire(s) : SNF SA Société anonyme à conseil
d'administration.

⑦④ Mandataire(s) : Laurent & Charras.

⑤④ Polymère hydrosoluble et son procédé de préparation.

⑤⑦ La présente invention concerne un nouveau polymère
hydrosoluble dialdéhydé, son procédé de préparation et son
utilisation, notamment dans le domaine du papier.



Description

Titre de l'invention : Polymère hydrosoluble et son procédé de préparation

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne un nouveau polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé), son procédé de préparation et son utilisation, notamment pour des applications dans le domaine du papier ou du carton.

Etat antérieur de la technique

[0002] L'industrie papetière est en recherche permanente d'amélioration de ses procédés de fabrication de papier, de carton ou d'analogue, notamment en ce qui concerne la réduction des coûts, le rendement, la productivité ou encore les propriétés du produit final.

[0003] Les polyacrylamides hydrosolubles fonctionnalisés par un dialdéhyde sont largement utilisés dans les procédés de fabrication du papier afin d'augmenter notamment la résistance à sec de ces papiers. Ces polyacrylamides hydrosolubles sont principalement fabriqués à partir de polymères non ioniques, cationiques, anioniques ou amphotériques, appelés polymères bases, sur lesquels on fait réagir un dialdéhyde.

[0004] Le document US20110056640 décrit un procédé de fabrication de papier mettant en œuvre un composé issu de la réaction entre un dialdéhyde et un copolymère acrylamide/chlorure de diallyldiméthyl ammonium. Ce procédé n'améliore que l'égouttage.

[0005] Le document FR2987375 de la Demanderesse décrit un procédé amélioré de fabrication de papier mettant en œuvre un copolymère base contenant un composé polyfonctionnel incorporé au moment de la polymérisation des monomères du copolymère base et sa réaction avec un dialdéhyde (aldéhydation), l'incorporation d'un composé polyfonctionnel permet d'améliorer les performances de résistance à sec et d'égouttage du papier.

[0006] Actuellement, le procédé de dialdéhydation (notamment la glyoxalation) présente deux inconvénients majeurs.

[0007] Le premier est que les produits de polyacrylamide dialdéhydés (notamment glyoxalés) disponibles dans le commerce contiennent un grand nombre de groupes amides n'ayant pas réagi, qui peuvent réagir avec le dialdéhyde (notamment le glyoxal) pendant le stockage, ce qui entraîne la réticulation continue des molécules de polyacrylamide de base et réduit la durée de conservation du produit. En outre, dans la pratique, les polyacrylamides contiennent des quantités relativement faibles de monomère ionique, généralement inférieures à environ 5 % en moles, ce qui limite la

contribution de la charge ionique de ces polymères.

[0008] Le second problème concerne le traitement acide utilisé pour stopper la réaction entre le dialdéhyde et le polymère base, qui est accompagné d'une importante chute de viscosité de la solution aqueuse de polymère. Les polymères ainsi obtenus présentent des performances applicatives réduites.

[0009] La Demanderesse a découvert, de manière surprenante, que la synthèse d'un polymère selon un procédé spécifique, permettait d'augmenter son poids moléculaire sans impacter sa viscosité. Il semble que cette augmentation du poids moléculaire du polymère de base donne au papier de meilleures performances applicatives en termes de résistance à sec, comparé aux solutions de l'art antérieur existantes tout en améliorant le drainage, permettant ainsi une augmentation de la vitesse de la machine à papier et donc une amélioration de la productivité.

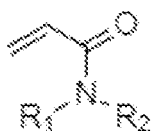
[0010] L'utilisation des polymères qui découlent de l'invention s'inscrit dans un principe général d'amélioration des performances de produits et plus particulièrement des propriétés de résistance à sec et de drainage. Les meilleures performances des polymères selon l'invention permettent de réduire la quantité de produit nécessaire à l'application, ce qui implique donc une réduction des rejets de gaz à effets de serre tels que le dioxyde de carbone associés à la fabrication et à l'utilisation de polymères synthétiques.

Exposé de l'invention

[0011] La présente invention concerne un polymère hydrosoluble comprenant :

- au moins un monomère A : cationique ou anionique ;
- au moins un monomère B : non ionique ;
- au moins un système de structuration comprenant :
 - (i) au moins un composé I, différent du au moins monomère A, choisi parmi : l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyl disulfonique, l'acide méthallyl disulfonique, leurs sels et leurs mélanges ;
 - (ii) au moins un composé II de formule (1), différent du au moins monomère B :

[0012] [Chem.1]



Formule (1)

[0013] R_1 et R_2 étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe isopropyl ou un groupe $\text{CH}_2\text{-OH}$;

R_1 et R_2 n'étant pas tous deux un atome d'hydrogène ($R_1 \neq \text{H}$ lorsque $R_2 = \text{H}$; $R_2 \neq \text{H}$

lorsque $R_1=H$) ;

- au moins un dialdéhyde, avantageusement le glyoxal,
- optionnellement au moins un monomère C : zwitterionique ou hydrophobe,
- optionnellement, au moins un agent de réticulation,
- optionnellement, au moins un agent de transfert.

[0014] Ce polymère hydrosoluble est obtenu selon les étapes suivantes :

a) formation d'une solution (S1) comprenant au moins une première fraction (F1) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;

b) polymérisation 1 (PO1) de la fraction F1 pour former une solution d'un premier polymère à gradient (PG1) ;

c) ajout, à la solution comprenant PG1, d'une deuxième fraction (F2) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;

d) polymérisation 2 (PO2) de la fraction F2 sur PG1 pour former un deuxième polymère à gradient (PG2) ;

e) ajout, à la solution comprenant PG2, d'une troisième fraction (F3) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;

f) polymérisation 3 (PO3) de la fraction F3 sur PG2 pour former une solution comprenant un polymère base ;

g) dilution de la solution comprenant le polymère base et réaction entre au moins un dialdéhyde (avantageusement le glyoxal) et le polymère base pour obtenir un polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé).

[0015] Le monomère A est uniquement cationique ou uniquement anionique. Il ne s'agit pas d'un mélange de monomère cationique et de monomère anionique.

[0016] Lorsque le monomère A est anionique, le polymère hydrosoluble dialdéhydé ne comprend pas de monomère cationique.

[0017] Lorsque le monomère A est cationique, le polymère hydrosoluble dialdéhydé ne comprend pas de monomère anionique, à l'exception du composé I.

[0018] La présente invention concerne également le procédé de préparation de ce polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé).

[0019] La présente invention concerne également un procédé de fabrication du papier ou de carton mettant en œuvre ce polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé).

[0020] La présente invention concerne également l'utilisation de ce polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) dans la récupération d'hydrocarbures (pétrole et/ou gaz) ; dans le forage ou la cimentation de puits (notamment de puits

d'hydrocarbures) ; dans la stimulation de puits d'hydrocarbures (pétrole et/ou gaz), par exemple la fracturation hydraulique, la conformance, la diversion ; dans le traitement de l'eau en circuit ouvert, fermé ou semi fermé ; dans le traitement des mouts de fermentation ; dans le traitement des boues ; dans la construction ; dans le traitement du bois ; dans le traitement de composition hydraulique (béton, ciment, mortier et agrégats) ; dans l'industrie minière ; dans la formulation de produits cosmétiques ; dans la formulation de détergents ; dans la fabrication du textile ; dans la géothermie ; dans la fabrication de couche hygiénique ; ou dans l'agriculture.

[0021] L'invention concerne également l'utilisation du polymère selon l'invention comme floculant, coagulant, agent liant, agent fixateur, agent réducteur de viscosité, agent épaississant, agent absorbant, agent réducteur de friction, agent d'égouttage, agent de rétention de charge, agent de déshydratation, agent conditionneur, agent stabilisant, agent fixateur, agent filmogène, agent d'encollage, agent superplastifiant, inhibiteur d'argile ou dispersant.

Description de l'invention

[0022] Par « polymère », on désigne un copolymère préparé à partir d'au moins deux monomères différents, avec au moins un monomère A (cationique ou anionique) et au moins un monomère B non ionique, et d'un système de structuration comprenant au moins un composé I et au moins un composé II. Il peut optionnellement comprendre au moins un monomère zwitterionique et/ou un monomère hydrophobe et/ou un agent de réticulation et/ou un agent de transfert.

[0023] Par polymère hydrosoluble, on entend un polymère qui donne une solution aqueuse sans particule insoluble lorsqu'il est dissous sous agitation à 25°C et avec une concentration de 10 g.l⁻¹ dans l'eau déionisée.

[0024] Dans l'ensemble de la description, les viscosités sont mesurées avec un viscosimètre Brookfield, à 25°C en solution aqueuse.

[0025] Dans la présente description, on considère que l'homme de l'art est en mesure de déterminer le module et la vitesse du viscosimètre Brookfield adaptés selon la gamme de viscosité à mesurer. Ce type de mesures fait en effet partie des connaissances générales de l'homme du métier.

[0026] Par « X et/ou Y », on entend selon l'invention « X », ou « Y », ou « X et Y ».

[0027] Font également partie de l'invention, toutes les combinaisons possibles entre les différents modes de réalisation divulgués, qu'il s'agisse de modes de réalisation préférés ou donnés à titre d'exemple. En outre, lorsque des plages de valeurs sont indiquées, les bornes font partie de ces plages. La divulgation inclut également toutes les combinaisons entre les bornes de ces plages de valeurs. Par exemple, les plages de valeurs « 1-20, préférentiellement 5-15 », impliquent la divulgation des plages « 1-5 », « 1-15 », « 5-20 » et « 15-20 » et des valeurs 1, 5, 15 et 20.

[0028] Dans la suite de l'invention on appelle polymère base, le polymère hydrosoluble obtenu selon le procédé de l'invention avant qu'il ne subisse la réaction avec le di-aldéhyde (avantageusement le glyoxal) selon l'étape g).

[0029] **Polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé)**

[0030] La présente invention concerne un polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) caractérisé par sa méthode d'obtention.

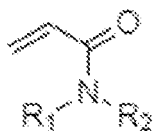
[0031] Le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) selon l'invention comprend (avantageusement constitué de) :

- au moins un monomère A : cationique ou anionique ;
- au moins un monomère B : non ionique ;
- au moins un système de structuration comprenant :

(i) au moins un composé I, différent du au moins monomère A, choisi parmi : l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyl disulfonique, l'acide méthallyl disulfonique, leurs sels et leurs mélanges ;

(ii) au moins un composé II de formule (1), différent du au moins monomère B :

[0032] [Chem.1]



Formule (1)

[0033] R_1 et R_2 étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe isopropyl ou un groupe $\text{CH}_2\text{-OH}$;

R_1 et R_2 n'étant pas tous deux un atome d'hydrogène ($R_1 \neq \text{H}$ lorsque $R_2 = \text{H}$; $R_2 \neq \text{H}$ lorsque $R_1 = \text{H}$) ;

- au moins un dialdéhyde, avantageusement le glyoxal,
- optionnellement au moins un monomère C : zwitterionique ou hydrophobe,
- optionnellement, au moins un agent de réticulation,
- optionnellement, au moins un agent de transfert.

[0034] Le monomère A est uniquement cationique ou uniquement anionique. Il ne s'agit pas d'un mélange de monomère cationique et de monomère anionique.

[0035] Lorsque le monomère A est anionique, le polymère hydrosoluble dialdéhydé ne comprend pas de monomère cationique.

[0036] Lorsque le monomère A est cationique, le polymère hydrosoluble dialdéhydé ne comprend pas de monomère anionique, à l'exception du composé I.

Composition monomérique

Monomère A

- [0037] Le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) selon l'invention est un polymère synthétique. Il peut comprendre un ou plusieurs monomères cationiques, ou un ou plusieurs monomères anioniques (désignés « monomère(s) A »).
- [0038] Avantageusement, le ou les monomères cationiques A peuvent être choisis, notamment, parmi les monomères du type vinylique, notamment acrylamide, acrylique, allylique ou maléique possédant une fonction ammonium, avantageusement ammonium quaternaire. On peut citer, en particulier et de manière non limitative l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) quaternisé, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) quaternisé, le chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamido propyltriméthyl ammonium (APTAC), et le chlorure de méthacrylamido propyltriméthyl ammonium (MAPTAC) et leurs mélanges. Préférentiellement, il s'agit du chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC).
- [0039] Le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) comprend avantageusement entre 1 et 60 mol% de monomère(s) cationique(s) A, préférentiellement entre 3 et 40 mol%, plus préférentiellement entre 4 et 30 mol%.
- [0040] L'homme du métier saura préparer les monomères quaternisés, par exemple au moyen d'halogénure d'alkyle de type R-X, R étant un groupement alkyle (avantageusement en C₁-C₃) et X étant un halogène (R-X peut être notamment le chlorure de méthyle). En outre, la présente invention couvre également les monomères de type DADMAC, APTAC et MAPTAC dont le contre-ion halogénure est le fluorure, le bromure ou l'iodure à la place du chlorure.
- [0041] Avantageusement, le ou les autres monomères anioniques A peuvent être choisis dans un large groupe. Ces monomères peuvent présenter une fonction vinylique notamment acrylique, maléique, fumarique, malonique, itaconique, ou allylique. Ils peuvent également contenir un groupe carboxylate, phosphonate, phosphate, sulfonate, ou un autre groupe à charge anionique. Des monomères préférés appartenant à cette classe sont, par exemple, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide acrylamido undécanoïque, l'acide 3-acrylamido 3-méthylbutanoïque, l'anhydride maléique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (ATBS), l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, le 2-sulfoéthylméthacrylate, le sulfopropylméthacrylate, le sulfopropylacrylate, l'acide allylphosphonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane disulfonique, leurs sels et leurs mélanges. Préférentiellement, il s'agit de l'acide acrylique ou de l'acide itaconique, encore plus préférentiellement, de l'acide acrylique.
- [0042] Ainsi, dans un mode particulier de l'invention, le ou les monomères anioniques A peuvent être salifiés.

- [0043] Par salifié, on entend qu'au moins une fonction acide du monomère anionique A est remplacée par un sel neutralisant la charge négative de la fonction acide. Autrement dit, la forme non salifiée correspond à la forme acide du monomère, par exemple $R-C(=O)-OH$ dans le cas de la fonction acide carboxylique, alors que la forme neutralisée du monomère correspond à la forme $R-C(=O)-O^- X^+$, X^+ correspondant à un sel de charge positive. La neutralisation des fonctions acides du polymère hydrosoluble peut être partielle ou totale.
- [0044] La forme salifiée correspond avantageusement aux sels de métaux alcalins (Li, Na, K...), de métaux alcalino-terreux (Ca, Mg...) ou d'ammonium (par exemple l'ion ammonium ou un ammonium tertiaire). Les sels préférés sont les sels de sodium.
- [0045] La salification peut se faire avant ou après la polymérisation.
- [0046] Le polymère hydrosoluble anionique comprend avantageusement entre 1 et 99 mol% de monomère(s) anionique(s) A, préférentiellement entre 2 et 70 mol%, plus préférentiellement entre 3 et 50 mol% et encore plus préférentiellement entre 5 et 35 mol%.
- [0047] Dans un mode particulier de l'invention, lorsque le monomère anionique A est de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, il s'agit de sa forme hydratée. La forme hydratée de l'ATBS est une forme particulière de l'ATBS qu'il est possible d'obtenir par cristallisation contrôlée du monomère d'ATBS. Le document US 10,759,746 décrit cette forme hydratée de l'ATBS.
- [0048] Dans un mode préféré selon l'invention, le monomère A est préférentiellement un monomère cationique.

Monomère B

- [0049] Le polymère hydrosoluble dialdéhyde (avantageusement glyoxalé) peut comprendre un ou plusieurs monomères non ioniques (désignés « monomère(s) B »).
- [0050] Avantageusement, le ou les monomères non ioniques B peuvent être choisis, notamment, dans le groupe comprenant les monomères vinyliques solubles dans l'eau. Des monomères préférés appartenant à cette classe sont, par exemple, l'acrylamide, l'acrylonitrile, le méthacrylamide et leurs mélanges. Préférentiellement, il s'agit d'acrylamide.
- [0051] Le polymère hydrosoluble dialdéhyde (avantageusement glyoxalé) comprend avantageusement entre 40 et 99 mol% de monomères non-ioniques B, préférentiellement entre 30 et 98 mol%, plus préférentiellement entre 60 et 97 mol% et encore plus préférentiellement entre 70 et 96 mol%.

Monomère C

- [0052] Le polymère hydrosoluble dialdéhyde (avantageusement glyoxalé) peut optionnellement comprendre un ou plusieurs monomères zwitterioniques, ou hydrophobes (désignés « monomère(s) C »).

- [0053] Un monomère zwitterionique est un monomère ionique présentant une charge globale nulle. En effet, un monomère zwitterionique présente un nombre de charge cationique et un nombre de charge anionique identique.
- [0054] Avantageusement, le ou les monomères zwitterioniques pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention sont choisis, notamment, parmi les dérivés d'un motif de type vinylique, notamment acrylamide, acrylique, allylique ou maléique. Préférentiellement, ce monomère comprend une fonction amine ou ammonium quaternaire et une fonction acide de type carboxylique (ou carboxylate), sulfonique (ou sulfonate) ou phosphorique (ou phosphate). Les dérivés d'acrylate de diméthylaminoéthyl, tels que 2 - ((2-9 (acryloyloxy) éthyl) diméthylammonio) éthane-1-sulfonate, peuvent être mentionnés en particulier et d'une manière non limitante, le 3 - ((2- (acryloyloxy) éthyl) diméthylammonio) propane-1-sulfonate, le 4 - ((2- (acryloyloxy) éthyl) diméthylammonio) butane-1-sulfonate, [2- (acryloyloxy) éthyl] (diméthylammonio) acétate, les dérivés de méthacrylate de diméthylaminoéthyl tels que le 2 - ((2- (méthacryloyloxy) éthyl) diméthylammonio) éthane-1-sulfonate, le 3 - ((2- (méthacryloyloxy) éthyl) diméthylammonio) propane-1-sulfonate, le 4 - ((2- (méthacryloyloxy) éthyl) diméthylammonio) butane-1-sulfonate, le [2- (méthacryloyloxy) éthyl] (diméthylammonio) acétate, les dérivés de propylacrylamide diméthylamino tels que le 2 - ((3-acrylamidopropyl) diméthylammonio) éthane-1-sulfonate, le 3 - ((3-acrylamidopropyl) diméthylammonio) propane-1-sulfonate, le 4 - ((3-acrylamidopropyl) diméthylammonio) butane-1-sulfonate, le [3- (acryloyl) oxy] propyl] (diméthylammonio) acétate, le diméthylamino propyl méthylacrylamide, ou encore les dérivés tels que le 2 - ((3-méthacrylamidopropyl) diméthylammonio) éthane-1-sulfonate, le 3 - ((3-méthacrylamidopropyl) diméthylammonio) propane-1-sulfonate 4 - ((3-méthacrylamidopropyl) diméthylammonio) butane-1-sulfonate et le propyl [3- (méthacryloyloxy)] (diméthylammonio) acétate et leurs mélanges.
- [0055] D'autres monomères zwitterioniques sont décrit par la Demanderesse dans le document WO21123599.
- [0056] Le polymère hydrosoluble selon l'invention comprend avantageusement entre 0,001 et 30 mol% de monomères zwitterionique, préférentiellement entre 0,01 et 20 mol% et plus préférentiellement entre 0,1 et 15 mol%.
- [0057] Avantageusement, le ou les monomères hydrophobes C peuvent être choisis dans les groupes constitués par les esters de l'acide (méth)acrylique présentant une chaîne alkyle en C₄-C₃₀, arylalkyle (alkyl en C₄-C₃₀, aryl en C₄-C₃₀), propoxylée, éthoxylée, ou éthoxylée et propoxylée ; les dérivés du (méth)acrylamide présentant une chaîne alkyle en C₁-C₃, arylalkyle propoxylée (alkyl en C₄-C₃₀, aryl en C₄-C₃₀), éthoxylée, éthoxylée et propoxylée, ou dialkyle (alkyl en C₄-C₃₀) ; les alkyl aryl sulfonates (alkyl en C₄-C₃₀, aryl en C₄-C₃₀), ou par les amides mono- ou di- substitués de (meth)acrylamide

présentant une chaîne alkyle en C₄-C₃₀, arylalkyle (alkyl en C₄-C₃₀, aryl en C₄-C₃₀), propoxylée, éthoxylée, ou éthoxylée et propoxylée ; les dérivés du (méth)acrylamide présentant une chaîne alkyle en C₄-C₃₀, arylalkyle propoxylée (alkyl en C₄-C₃₀, aryl en C₄-C₃₀), éthoxylée, éthoxylée et propoxylée, ou dialkyle en C₄-C₃₀ ; les alkyl aryl sulfonates (alkyl en C₄-C₃₀, aryl en C₄-C₃₀) et leurs mélanges.

[0058] Le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) comprend généralement moins de 1 mol% de monomères hydrophobes C. Il peut être dépourvu de monomère hydrophobe C.

[0059] Lorsque le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) selon l'invention comprend un ou des monomères hydrophobes C, ils sont présents en quantité telle que le polymère reste soluble dans l'eau.

[0060] Les quantités des différents monomères seront ajustées par l'homme du métier afin de ne pas dépasser 100% molaire lors de la préparation du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé). Préférentiellement, les monomères A et B représentent 100% molaire des monomères du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé).

Système de structuration

[0061] Le système de structuration du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) comprend :

- (i) au moins un composé I ;
- (ii) au moins un composé II.

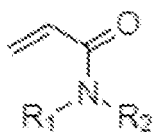
[0062] Le composé I utilisé dans le cadre de l'invention est choisi parmi : l'acide allyl-sulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyl disulfonique, l'acide méthallyl disulfonique, leurs sels et leurs mélanges. Préférentiellement, il s'agit de l'acide méthallylsulfonique, par exemple le méthallylsulfonate de sodium.

[0063] La forme salifiée correspond avantageusement aux sels de métaux alcalins (Li, Na, K...), de métaux alcalino-terreux (Ca, Mg...) ou d'ammonium (par exemple l'ion ammonium ou un ammonium tertiaire). Les sels préférés sont les sels de sodium.

[0064] Le polymère hydrosoluble comprend avantageusement entre 500 et 50 000 ppm de composé I par rapport au poids total des monomères A et B (+ optionnellement monomère C) du polymère hydrosoluble, préférentiellement entre 1 000 et 20 000 ppm, plus préférentiellement entre 2 000 et 10 000 ppm.

[0065] Le composé II utilisé dans le cadre de l'invention est de formule (1) :

[0066] [Chem.1]



Formule (1)

[0067] R_1 et R_2 étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe isopropyl ou un groupe $\text{CH}_2\text{-OH}$;

R_1 et R_2 n'étant pas tous deux un atome d'hydrogène ($R_1 \neq \text{H}$ lorsque $R_2 = \text{H}$; $R_2 \neq \text{H}$ lorsque $R_1 = \text{H}$).

[0068] Le composé II utilisé dans le cadre de l'invention est avantageusement choisi parmi : le N,N-diméthylacrylamide, le N,N-déthylacrylamide, le N,N-isopropylacrylamide, le N-méthylolacrylamide et leurs mélanges. Préférentiellement, il s'agit du N,N-diméthylacrylamide.

[0069] Le polymère hydrosoluble selon l'invention comprend avantageusement entre 500 et 50 000 ppm de composé II par rapport au poids total des monomères A et B (+ optionnellement monomère C) du polymère hydrosoluble, préférentiellement entre 1 000 et 20 000 ppm, plus préférentiellement entre 2 000 et 10 000 ppm.

[0070] Dans le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé), le ratio massique entre le composé I et le composé II est avantageusement compris entre 0,01 et 100, préférentiellement entre 0,1 et 10.

[0071] Dans un mode préféré selon l'invention, la quantité de composé I est supérieure à la quantité de composé II. Ainsi, le ratio massique entre le composé I et le composé II est avantageusement supérieur à 1 et inférieur ou égal à 100, préférentiellement supérieur à 1 et inférieur ou égal à 10.

Optionnel

[0072] Le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) peut en outre comprendre au moins un agent de réticulation. Cet agent de réticulation peut être choisi parmi des monomères à insaturation polyéthylénique (ayant au minimum deux fonctions insaturées), comme par exemple les fonctions vinyliques, notamment allyliques, acryliques, ou parmi les monomères ayant au moins deux fonctions époxy. On peut citer par exemple le méthylène bis acrylamide (MBA), la triallylamine, le chlorure de tétraallylammonium, le 1,2 dihydroxyéthylène bis-(N-acrylamide) et leurs mélanges. Préférentiellement, il s'agit de méthylène bis acrylamide (MBA).

[0073] La quantité d'agent de réticulation dans le polymère hydrosoluble est avantageusement comprise entre 5 et 5 000 ppm, par rapport au poids total des monomères A et B (+ optionnellement monomère C) du polymère hydrosoluble, plus préféren-

tiellement entre 50 et 3 000 ppm.

[0074] Dans un mode particulier selon l'invention, le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) ne comprend pas d'agent de réticulation.

[0075] Le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) selon l'invention peut en outre comprendre au moins un agent de transfert, par exemple, choisi parmi le méthanol, l'alcool isopropylique, l'hypophosphite de sodium, le 2-mercaptoéthanol et leur mélange. Nous pouvons aussi citer les agents de transfert de type xanthate, dithiocarbonate, dithiocarbamate et trithiocarbonate et leurs mélanges, préférentiellement il s'agit de l'hypophosphite de sodium.

[0076] La quantité d'agent de transfert dans le polymère hydrosoluble est avantageusement comprise entre 10 et 10 000 ppm, par rapport au poids total des monomères A et B (+ optionnellement monomère C) du polymère hydrosoluble, plus préférentiellement entre 50 et 5 000 ppm.

[0077] Dans un mode particulier selon l'invention, le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) ne comprend pas d'agent de transfert.

Caractéristiques physiques du polymère base

[0078] Le polymère base a un poids moléculaire moyen en poids avantageusement compris entre 1 000 000 et 25 000 000 daltons, préférentiellement entre 2 000 000 et 15 000 000 daltons, plus préférentiellement entre 3 000 000 et 10 000 000 daltons. Il s'agit du poids moléculaire moyen en poids.

[0079] Le poids moléculaire moyen en poids est de préférence mesurée par chromatographie sur gel perméable (« *Gel Permeation Chromatography* » en anglais) couplée à un détecteur Malls.

[0080] Le polymère base est avantageusement obtenu et utilisé sous forme liquide.

[0081] La viscosité de la solution comprenant le polymère base est avantageusement comprise entre 1 000 et 50 000 cps, préférentiellement entre 5 000 et 20 000 cps.

Origine renouvelable

[0082] Dans un mode préféré selon l'invention, le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) est préparé à partir de monomères au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile.

[0083] Dans le cadre de l'invention, on désigne par les termes « d'origine renouvelable et non fossile », l'origine d'un composé chimique issu de la biomasse ou de gaz de synthèse (syngas), c'est-à-dire étant le résultat d'une ou plusieurs transformations chimiques effectuées sur une ou plusieurs matières premières ayant une origine naturelle, et non fossile. Les termes « biosourcée » ou « bio-ressourcée » peuvent aussi être utilisés pour caractériser l'origine renouvelable et non fossile d'un composé chimique. L'origine renouvelable et non fossile d'un composé inclut les matières

premières renouvelables et non fossiles provenant de l'économie circulaire, et qui ont été préalablement recyclées, une ou plusieurs fois, lors d'un processus de recyclage de matière issue de la biomasse, comme par exemple des matières issues de la dépolymérisation de polymère ou de transformation d'huile de pyrolyse.

[0084] Selon l'invention, « au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile » signifie une teneur en carbone biosourcé préférentiellement comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dudit composé, préférentiellement au moins 30%, plus préférentiellement au moins 50%, encore plus préférentiellement au moins 70%, encore plus préférentiellement au moins 90% et encore plus préférentiellement il est composé à 100% de carbone biosourcé.

[0085] Dans le cadre de l'invention, on utilise la norme ASTM D6866-21, méthode B pour caractériser la nature biosourcée d'un composé chimique, et déterminer la teneur en carbone biosourcé dudit composé. La valeur est exprimée en pourcentage en poids de carbone biosourcé par rapport au poids total de carbone dans ledit composé.

Gradient

[0086] Le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) selon l'invention est un polymère à gradient.

[0087] Les polymères ayant une structure à gradient sont des polymères composés d'au moins deux monomères dans lesquels le changement de composition des monomères est graduelle, contrairement aux polymères blocs, qui ont un changement abrupt de composition, et aux polymères aléatoires, qui n'ont pas de changement continu de composition. Dans le polymère à gradient, en raison du changement graduel de composition sur la longueur de la chaîne polymère, on observe moins de répulsion intra-chaîne et inter-chaîne.

[0088] Le gradient peut être formé par un gradient spontané ou forcé. La polymérisation à gradient spontané est due à une différence de réactivité des monomères. La polymérisation à gradient forcé implique de faire varier la composition en monomères introduits tout au long du temps de polymérisation.

[0089] Un procédé forcé comprend (1) l'introduction d'une première fraction de monomères dans un réacteur, (2) l'addition d'au moins une fraction de monomères supplémentaire et avantageusement différente de la première et (3) la polymérisation des monomères introduits dans le réacteur. La polymérisation des monomères est initiée dès l'introduction de la première fraction.

[0090] L'addition de la fraction de monomères supplémentaire peut se faire en parallèle avec l'introduction de la première fraction de monomères dans le réacteur (l'introduction des fractions peut donc commencer et se terminer en même temps). Alternativement, le début de la première alimentation en monomère (première fraction) dans le réacteur peut précéder le début de l'addition d'une deuxième fraction de

monomère. Alternativement, une première et une deuxième fraction peuvent être introduites simultanément, mais la durée d'addition de la deuxième fraction peut être supérieure à la durée d'introduction de la première fraction dans le réacteur. Ce mode de réalisation est également applicable aux procédés mettant en œuvre au moins 3 fractions de monomères.

[0091] Selon le procédé de l'invention, le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) obtenu est formé par l'addition séquencée des monomères, autrement dit il s'agit préférentiellement d'un gradient forcé.

[0092] Le procédé selon l'invention comprend une première fraction (F1) et au moins deux fractions supplémentaires (F2 et F3). Au moins une des fractions F1, F2 et F3 du procédé est différente des autres fractions. Préférentiellement, les fractions F1, F2 et F3 sont différentes. Par fraction différente, on désigne une fraction ayant une composition en monomères différentes (ratio et/ou nature des monomères) et/ou en composés I et II (ratio et/ou nature des composés I et II).

Procédé de polymérisation

[0093] Le procédé de polymérisation en séquence du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) selon l'invention comprend les étapes suivantes :

a) formation d'une solution (S1) comprenant au moins une première fraction (F1) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;

b) polymérisation 1 (PO1) de la fraction F1 pour former une solution d'un premier polymère à gradient (PG1) ;

c) ajout, à la solution comprenant PG1, d'une deuxième fraction (F2) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;

d) polymérisation 2 (PO2) de la fraction F2 sur PG1 pour former un deuxième polymère à gradient (PG2) ;

e) ajout, à la solution comprenant PG2, d'une troisième fraction (F3) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;

f) polymérisation 3 (PO3) de la fraction F3 sur PG2 pour former une solution comprenant un polymère base ;

g) dilution de la solution comprenant le polymère base et réaction entre au moins un dialdéhyde (avantageusement le glyoxal) et le polymère base pour obtenir un polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé).

[0094] Ce procédé peut comprendre l'addition de fractions additionnelles, mais aucune après l'étape g) de dialdéhydation.

[0095] Il est possible que les performances améliorées des polymères obtenus selon le

procédé de l'invention soient dues au fait que la polymérisation est réalisée en séquence et de manière continue, c'est-à-dire sans interruption.

[0096] Par « en séquence », on entend que la polymérisation des monomères du polymère base se fait en plusieurs fractions tout en n'étant pas interrompue, c'est-à-dire que l'ajout des fractions se fait de manière continue et que la polymérisation ne s'arrête pas. Les différentes étapes a) à f) sont donc réalisées successivement. Autrement dit, une première fraction de monomères peut être ajoutée en coulée et polymérise de manière à former un premier polymère à gradient PG1 qui continue de polymériser avec la fraction F2 pour former le polymère à gradient PG2, qui lui-même continue de polymériser avec la fraction F3 pour obtenir, en fin de polymérisation, le polymère base. Au moins une des fractions F1, F2 et F3 du procédé est différente des autres fractions. Préférentiellement, les fractions F1, F2 et F3 sont différentes. L'ajout de différentes fractions lors du procédé de polymérisation permettait l'obtention d'un gradient dans la composition du polymère base.

[0097] L'étape g) est réalisée sur le polymère base une fois que la polymérisation est terminée, consécutivement à la fin de la polymérisation ou à un autre moment (ultérieurement). Préférentiellement, elle est réalisée consécutivement. Autrement dit, le polymère base utilisé pour l'étape g) ne continue plus à polymériser. En revanche, il subit un post traitement qui modifie sa structure chimique. L'étape g) est avantageusement réalisée dans un autre réacteur que la polymérisation car elle nécessite une dilution de la solution comprenant le polymère base. La dilution du polymère base est avantageusement réalisée dans l'eau.

[0098] Dans le procédé de polymérisation selon l'invention, la somme totale des pourcentages molaires des monomères des différentes fractions est égale à la somme totale des pourcentages molaires des monomères du polymère hydrosoluble dialdéhyde (avantageusement glyoxalé).

[0099] **Etape a), formation d'une solution (S1) comprenant une première fraction (F1)**
Solution (S1)

[0100] La solution S1 est généralement composée :

- d'un solvant ;
- d'un amorceur ;
- d'une première fraction F1.

[0101] Le solvant est avantageusement de l'eau, ou un solvant dans lequel les monomères et le polymère hydrosoluble sont solubles. Préférentiellement, le solvant est de l'eau.

[0102] Les amorceurs de polymérisation utilisés peuvent être tous les composés qui se dissocient en radicaux dans les conditions de polymérisation, par exemple : les peroxydes organiques, les hydroperoxydes, le peroxyde d'hydrogène, les persulfates, les composés azoïques et les couples rédox. L'utilisation d'amorceurs solubles dans

l'eau est préférée. Dans certains cas, il est avantageux d'utiliser des mélanges de divers amorceurs de polymérisation, par exemple des mélanges de catalyseurs redox et de composés azoïques. Préférentiellement, il s'agit de persulfates.

- [0103] Dans un mode particulier, la solution S1 est formée en mélangeant dans une cuve de polymérisation le solvant, l'amorceur et la fraction F1.
- [0104] Dans ce mode particulier, la fraction F1 peut être ajoutée en une fois, en plusieurs fois ou en coulée, c'est à dire progressivement (par exemple goutte à goutte) dans le mélange solvant/amorceur. Préférentiellement, la fraction F1 est ajoutée en une fois dans la cuve de polymérisation.
- [0105] Dans un mode particulier de l'invention, l'amorceur et la fraction F1 sont ajoutés en coulée dans une cuve de polymérisation comprenant le solvant. Ils peuvent être ajoutés séparément ou préalablement mélangés. Préférentiellement, ils sont ajoutés séparément.
- [0106] Dans un mode préféré de l'invention, l'amorceur est ajouté en continu tout au long du procédé de polymérisation. Dans ce cas, l'amorceur est avantageusement ajouté en parallèle des différentes fractions, pendant les différentes étapes de polymérisation et pendant les éventuelles étapes de vieillissement des différents polymères à gradient (PG1 et PG2) et du polymère base.
- [0107] Dans ce mode préféré de l'invention, la durée de la coulée d'amorceur est comprise entre 50 minutes et 560 minutes, préférentiellement entre 130 minutes et 430 minutes.

Première fraction (F1)

- [0108] Avantageusement, la fraction F1 comprend entre 10 et 45 % en poids de monomère (A et/ou B, + optionnellement C) par rapport au poids total de monomère (A + B + optionnellement C) du polymère hydrosoluble, préférentiellement entre 15 et 40 % en poids.
- [0109] La fraction F1 comprend avantageusement entre 0 et 65 mol% de monomères A (avantageusement cationique), préférentiellement entre 5 et 55 mol%, par rapport au nombre total de moles de monomères dans la fraction F1.
- [0110] La fraction F1 comprend avantageusement entre 35 et 100 mol% de monomères non ioniques B, préférentiellement entre 45 et 95 mol%, par rapport au nombre total de moles de monomères dans la fraction F1.
- [0111] La fraction F1 comprend avantageusement entre 250 et 30 000 ppm de composés I par rapport au poids total de monomères A et B (+ optionnellement monomère C) du polymère hydrosoluble dialdéhyde (avantageusement glyoxalé), préférentiellement entre 500 et 10 000 ppm, plus préférentiellement entre 1 000 et 7 000 ppm.
- [0112] La fraction F1 comprend avantageusement entre 250 et 30 000 ppm de composés II par rapport au poids total de monomères A et B (+ optionnellement monomère C) du polymère hydrosoluble dialdéhyde (avantageusement glyoxalé), préférentiellement

entre 500 et 10 000 ppm, plus préférentiellement entre 1 000 et 5 000 ppm.

[0113] Les différents monomères et composés composant F1 sont avantageusement ajoutés sous la forme de solutions. Ces solutions peuvent être ajoutées séparément ou en mélange dans la cuve de polymère, en une fois, en plusieurs fois ou en coulée, c'est-à-dire goutte à goutte, pour former la solution S1. Préférentiellement, l'ajout se fait en mélange et en une fois.

[0114] Lorsque la fraction F1 est ajoutée en coulée, la coulée dure avantageusement entre 10 minutes et 80 minutes, préférentiellement entre 40 minutes et 70 minutes.

[0115] Dans un mode préféré, la fraction F1 est préparée dans le réacteur (cuve de polymérisation) avant l'ajout d'amorceur.

[0116] Dans un mode préféré, la fraction F1 contient au moins un monomère A et B, au moins un composé I et au moins un composé II.

[0117] **Etape b), polymérisation de la fraction F1 pour former un premier polymère à gradient (PG1)**

Polymérisation 1 (PO1)

[0118] Préalablement à la polymérisation PO1, l'atmosphère de la cuve de polymérisation peut être remplacée par un gaz inerte comme par exemple de l'azote ou de l'argon.

[0119] La polymérisation PO1 est généralement une polymérisation radicalaire. Des amorceurs de polymérisation peuvent être utilisés, notamment les amorceurs se dissociant en radicaux dans les conditions de polymérisation.

[0120] La polymérisation PO1 est généralement initiée à une température comprise entre 70 et 90 °C, préférentiellement entre 75 et 85 °C, la température de polymérisation est alors contrôlée à l'aide de moyen de refroidissement pour ne pas dépasser 95 °C.

[0121] La polymérisation PO1 dure généralement entre 10 minutes et 80 minutes, préférentiellement entre 40 minutes et 70 minutes.

[0122] La polymérisation débute avantageusement au moment où les premiers monomères, le solvant et l'initiateur sont en contacts, autrement dit, la durée de polymérisation PO1 correspond avantageusement à la durée de la coulée de la fraction F1.

Polymère à gradient (PG1)

[0123] A la fin de la polymérisation PO1, on obtient un polymère à gradient PG1.

[0124] Dans un mode particulier selon l'invention, le chaînon PG1 est laissé à vieillir entre 5 minutes et 60 minutes, préférentiellement entre 10 minutes et 30 minutes.

[0125] Par « laissé à vieillir » on entend que la température du milieu est maintenue entre 80 et 90°C après la fin de la polymérisation pour permettre une augmentation de la viscosité par des phénomènes de branchements internes du polymère. Cette définition du vieillissement concerne toutes les étapes du procédé de polymérisation.

[0126] **Etape c), ajout d'une deuxième fraction (F2) à la solution comprenant PG1**

Deuxième fraction F2

- [0127] Avantageusement, la fraction F2 comprend entre 30 et 80% en poids de monomère (A et/ou B, + optionnellement C) par rapport au poids total de monomère (A + B + optionnellement C) du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé), préférentiellement entre 40 et 70%.
- [0128] La fraction F2 comprend avantageusement entre 0 et 50 mol% de monomères A (avantageusement cationique), préférentiellement entre 0 et 40 mol%, par rapport au nombre total de moles de monomères dans la fraction F2.
- [0129] La fraction F2 comprend avantageusement entre 0 et 100 mol% de monomères non ioniques B, préférentiellement entre 60 et 100 mol%, par rapport au nombre total de moles de monomères dans la fraction F2.
- [0130] La fraction F2 comprend avantageusement entre 250 et 30 000 ppm de composés I par rapport au poids total de monomères A et B (+ optionnellement monomère C) du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé), préférentiellement entre 500 et 10 000 ppm, plus préférentiellement entre 1 000 et 5 000 ppm.
- [0131] La fraction F2 comprend avantageusement entre 250 et 30 000 ppm de composés II par rapport au poids total de monomères A et B (+ optionnellement monomère C) du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé), préférentiellement entre 500 et 10 000 ppm, plus préférentiellement entre 1 000 et 5 000 ppm.
- [0132] Les différents monomères et composés composant F2 sont avantageusement ajoutés sous la forme de solutions. Ces solutions peuvent être ajoutées séparément ou en mélange dans la cuve de polymère, en une fois, en plusieurs fois ou en coulée. Préférentiellement, l'ajout se fait en mélange et en coulée.
- [0133] Lorsque la fraction F2 est ajoutée en coulée, la coulée dure avantageusement entre 10 minutes et 100 minutes, préférentiellement entre 30 minutes et 90 minutes.
- [0134] Dans un mode préféré, la fraction F2 contient au moins un monomère A et B, au moins un composé I et au moins un composé II.

- [0135] **Etape d), polymérisation de la fraction F2 sur PG1 pour former un deuxième polymère à gradient (PG2)**

Polymérisation (PO2)

- [0136] La polymérisation PO2 se fait dans la continuité de la polymérisation PO1, elle se fait dans les mêmes conditions de temps et de température (avantageusement 70 à 90 °C).
- [0137] La polymérisation PO1 dure avantageusement entre 10 minutes et 100 minutes, préférentiellement entre 30 minutes et 90 minutes.
- [0138] La polymérisation PO2 commence avec l'ajout des premiers monomères de la fraction F2.

- [0139] Avantageusement, la durée de polymérisation PO2 correspond à la durée de la coulée de la fraction F2.

Polymère à gradient (PG2)

- [0140] A la fin de la polymérisation PO2, on obtient un polymère à gradient PG2.
- [0141] Dans un mode particulier selon l'invention, le polymère à gradient PG2 est laissé à vieillir entre 5 et 60 min, préférentiellement entre 10 et 30 min.

- [0142] **Etape e), ajout d'une troisième fraction (F3) à la solution comprenant PG2**

Fraction F3

- [0143] Avantageusement, la fraction F3 comprend entre 5 et 40% en poids de monomère (A et/ou B + optionnellement C) par rapport au poids total de monomère (A + B + optionnellement C) du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé), préférentiellement entre 10 et 30%.
- [0144] La fraction F3 comprend avantageusement entre 0 et 50 mol% de monomères A (avantageusement cationique), préférentiellement entre 0 et 35 mol%, par rapport au nombre total de moles de monomères dans la fraction F3.
- [0145] La fraction F3 comprend avantageusement entre 50 et 100 mol% de monomères non ioniques B, préférentiellement entre 65 et 100 mol%, par rapport au nombre total de moles de monomères dans la fraction F3.
- [0146] La fraction F3 comprend avantageusement entre 0 et 10 000 ppm de composés I par rapport au poids total de monomères A et B (+ optionnellement monomère C) du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé), préférentiellement entre 10 et 5000 ppm, plus préférentiellement entre 20 et 1 000 ppm.
- [0147] La fraction F3 comprend avantageusement entre 0 et 10 000 ppm de composés II par rapport au poids total de monomères A et B (+ optionnellement monomère C) du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé), préférentiellement entre 0 et 1 000 ppm.
- [0148] Les différents monomères et composés composant F3 sont avantageusement ajoutés sous la forme de solutions. Ces solutions peuvent être ajoutées séparément ou en mélange dans la cuve de polymère, en une fois, en plusieurs fois ou en coulée, c'est-à-dire goutte à goutte. Préférentiellement, l'ajout se fait en mélange et goutte à goutte.
- [0149] Lorsque la fraction F3 est ajoutée en coulée, la coulée dure avantageusement entre 10 minutes et 100 minutes, préférentiellement entre 30 minutes et 90 minutes.
- [0150] Dans un mode préféré, la fraction F3 contient au moins un monomère B et au moins un composé I.
- [0151] **Etape f), polymérisation de la fraction F3 sur PG2 pour former le polymère hydrosoluble**

Polymérisation (PO3)

- [0152] La polymérisation PO3 se fait dans la continuité de la polymérisation PO2, elle se fait dans les mêmes conditions de temps et de température que PO2 (avantageusement 70 à 90 °C pendant 10 minutes à 100 minutes, préférentiellement entre 30 minutes et 90 minutes.).
- [0153] La polymérisation PO3 commence avec l'ajout des premiers monomères de la fraction F3.
- [0154] Avantageusement, la durée de polymérisation PO3 correspond à la durée de la coulée de la fraction F3.
- [0155] A la fin de la polymérisation PO3, on obtient le polymère base.
- [0156] Dans un mode particulier selon l'invention, le polymère base est laissé à vieillir entre 5 et 60 min avant l'élimination des monomères résiduels, préférentiellement entre 10 et 30 min.
- [0157] La réaction est arrêtée par ajout d'un excès d'amorceur et/ou d'eau, cette étape est utilisée pour éliminer les éventuels monomères résiduels présent dans la solution comprenant le polymère base.

Etape(s) optionnelle(s)

- [0158] Le procédé selon l'invention peut en outre comprendre des étapes supplémentaires et n'est pas limité aux étapes décrites précédemment.
- [0159] Dans un mode particulier selon l'invention, le procédé de polymérisation selon l'invention peut comprendre l'ajout de fractions supplémentaires constituant le polymère base.
- [0160] Dans un mode préféré selon l'invention, le polymère base est laissé à vieillir entre 10 minutes et 100 minutes après l'étape f) de polymérisation PO3 et préalablement à l'étape g), préférentiellement entre 30 minutes et 90 minutes. Dans le cas de l'ajout de fractions supplémentaires, le vieillissement est réalisé après la dernière étape de polymérisation et préalablement à l'étape g).
- [0161] Dans un mode particulier selon l'invention, un agent de réticulation et/ou un agent de transfert est ajouté lors d'au moins une des étapes décrites précédemment.
- [0162] Dans un mode particulier selon l'invention, un agent de réticulation est ajouté dans la fraction F1 et/ou dans la fraction F2.
- [0163] Lorsqu'un agent de réticulation est ajouté, il est avantageusement choisi parmi les agents de réticulation préalablement cités.
- [0164] Lorsqu'un agent de réticulation est ajouté, sa quantité est avantageusement comprise entre 5 et 5 000 ppm par rapport au poids total du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) (monomères A, B et optionnellement C), préférentiellement entre 50 et 3 000 ppm.

- [0165] Dans un mode particulier selon l'invention, un agent de transfert est ajouté dans la fraction F1 et/ou dans la fraction F2.
- [0166] Lorsqu'un agent de transfert est ajouté, il est avantageusement choisi parmi les agents de transfert préalablement cités.
- [0167] Lorsqu'un agent de transfert est ajouté, sa quantité est avantageusement comprise entre 10 et 10 000 ppm par rapport au poids total du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) (monomères A, B et optionnellement C), préférentiellement entre 50 et 5 000 ppm.
- [0168] **Etape g), dialdéhydation (avantageusement glyoxalation) du polymère base**
- [0169] Avantageusement, la dialdéhydation (avantageusement la glyoxalation) comprend au moins les étapes successives suivantes :
- g1) dilution (avantageusement dans l'eau) de la solution comprenant le polymère base, afin de former une solution diluée du polymère base (SD1) ;
 - g2) ajustement du pH de SD1 à au moins 10 ;
 - g3) ajout d'au moins un dialdéhyde dans la solution obtenue à l'étape g2), afin de former une solution diluée (SD2) ;
 - g4) acidification à un pH compris entre 2 et 4, préférentiellement entre 2,5 et 3,5, de la solution obtenue à l'étape g3), afin de former une solution diluée (SD3) comprenant le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé).
- [0170] Avantageusement, à l'étape g1), la quantité de polymère base dans la solution diluée (SD1) est comprise entre 1 et 15% massique, préférentiellement entre 2 et 13%. La dilution est avantageusement réalisée dans l'eau.
- [0171] Avantageusement, le dialdéhyde est choisi parmi le groupe comprenant : le glyoxal, le glutaraldéhyde, le furane-dialdéhyde, le adipaldéhyde, le succinaldéhyde, le di-aldéhyde amidon, le 2,2 diméthoxyéthanal, les composés diépoxy, et leurs mélanges. Préférentiellement, il s'agit de glyoxal.
- [0172] Avantageusement, la concentration massique en dialdéhyde est comprise entre 5 et 30% par rapport au poids total des monomères A et B (optionnellement C), préférentiellement entre 10 et 25%, plus préférentiellement entre 15 et 20%.
- [0173] Avantageusement, l'étape g3) est mise en œuvre à une température comprise entre 19 et 26°C dans un réacteur sous agitation. De préférence, le pH au début de l'addition est ajusté entre 10 et 11, par exemple avec une solution de soude à 10% en poids dans l'eau. La réaction entre le dialdéhyde et le polymère base de l'étape g3) est accompagnée d'une augmentation de la viscosité de la solution aqueuse.
- [0174] Dans un mode particulier selon l'invention, le pH est ajusté à au moins 8, dans l'étape g3), au début de l'addition, par exemple avec une solution de soude à 10% en poids dans l'eau, en maintenant le pH tout le long de l'étape g3).
- [0175] Dans un mode particulier selon l'invention, la solution diluée (SD2) est directement

- utilisée et injectée dans la pâte à papier, sans réaliser l'étape g4).
- [0176] L'étape g3) dure avantageusement entre 2 minutes et 90 minutes, préférentiellement entre 5 minutes et 75 minutes.
- [0177] Une fois la viscosité désirée atteinte, on réalise l'étape g4).
- [0178] L'étape g4) est réalisée de préférence à une température comprise entre 19 et 26°C dans un réacteur de préférence sous agitation par addition d'acide, par exemple l'acide sulfurique.
- [0179] Avantageusement, la réaction de dialdéhydate (avantageusement de glyoxalation) est suivie par une mesure de viscosité, de turbidité, de delta P... etc.
- [0180] A la fin de l'étape g4), on obtient le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé).
- [0181] Dans un mode particulier selon l'invention, l'étape g) comprend une étape g5) comprenant l'ajout d'au moins un dialdéhyde dans la solution obtenue à l'étape g4).
- [0182] Avantageusement le dialdéhyde est choisi parmi le groupe décrit dans l'étape g2), préférentiellement il s'agit du même que dans l'étape g2).
- [0183] Dans ce mode particulier et de manière avantageuse la concentration massique en dialdéhyde ajouté à l'étape g3) et g5) est comprise entre 5 et 30% par rapport au poids total des monomères A et B (optionnellement C), préférentiellement entre 10 et 25%, plus préférentiellement entre 15 et 20%.
- [0184] Avantageusement la concentration ajoutée à l'étape g3) est la même que la concentration ajoutée à l'étape g5).
- [0185] Dans un mode particulier selon l'invention, on fait réagir un composé de micro-cellulose sur le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé).
- [0186] Le mélange micro-cellulose/polymère hydrosoluble dialdéhydé peut alors être ajouté comme additif dans la pâte à papier à la place du polymère hydrosoluble dialdéhydé (seul) selon l'invention dans tous les modes particuliers précédents décrits.
- [0187] Avantageusement, le composé de micro-cellulose est choisi parmi la cellulose nano fibrillée, la cellulose micro fibrillée, la cellulose nano cristalline, la nano cellulose.
- [0188] Avantageusement, entre 10 % et 100 % en poids de composé de micro-cellulose sont additionnés au polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé), par rapport au poids du polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé), préférentiellement entre 10 et 50 %.
- [0189] Bien que préparés en solution, le polymère hydrosoluble dialdéhydé de l'invention peut également être utilisé sous forme solide. En pratique, la forme solide est obtenue entre autres par des procédés consistant à sécher la solution de l'étape g). Les principales techniques d'isolation solide/liquide alors utilisées sont celles du séchage par atomisation ou pulvérisation (qui consiste à créer un nuage de fines gouttelettes

dans un courant gazeux chaud pendant une durée contrôlée), du séchage à tambour, des sècheurs à lit fluidisé...

Procédé papetier

- [0190] La présente invention concerne également un procédé de fabrication du papier ou de carton comprenant (1) l'addition d'un polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) selon l'invention dans une suspension aqueuse de fibres et (2) la formation d'une feuille de papier ou de carton. Ainsi, l'invention concerne l'utilisation d'un polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) dans un procédé papetier.
- [0191] Les différentes étapes du procédé de fabrication de papier, carton ou analogue sont connus et conformes aux techniques faisant appelées aux connaissances de l'homme du métier, il n'est pas nécessaire de les décrire plus en détail car elles restent connues et classiques à ce que connaît l'homme du métier, si nécessaire il pourra se référer au document : Handbook for Pulp & Paper Technologists, 4th Edition, G.A.Smook.
- [0192] Selon l'invention, le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) est ajouté dans le procédé papetier, avant ou après formation de la feuille de papier, carton ou analogue. Ainsi, la mise en contact de la matière cellulosique avec le polymère de l'invention peut être effectuée de différentes manières et notamment selon les méthodes typiques connues de l'homme du métier.
- [0193] Le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) peut être ajouté à la matière cellulosique sous forme de solution aqueuse diluée ou non diluée. Il peut être appliqué par une technique d'imprégnation, ou peut être directement ajouté dans la suspension fibreuse à tout endroit du procédé de fabrication du papier où habituellement des agents de résistance à sec sont introduits.
- [0194] Ainsi, le polymère selon l'invention peut être introduit dans la pâte épaisse (« thick stock » en anglais) ou dans la pâte diluée (« thin stock » en anglais). Il peut être ajouté au niveau de la pompe de mélange, avant la caisse de tête ou du tamis filtrant. Préférentiellement, le polymère est introduit avant la caisse de tête.
- [0195] Préférentiellement, le polymère selon l'invention est injecté industriellement dans la suspension fibreuse, i.e. avant sa dilution par les eaux blanches (pâte épaisse). La consistance de la pâte est de l'ordre de 1 à 5 % en masse de fibres cellulosiques.
- [0196] Le procédé papetier selon l'invention peut être mis en œuvre avec tout type de pâte à papier, comme par exemple des pâtes de fibres vierges (Kraft, Bisulfite), de fibres recyclées, des pâtes désencrées, des pâtes mécaniques et thermomécaniques.
- [0197] Le polymère hydrosoluble dialdéhydé (avantageusement glyoxalé) est avantageusement ajouté avant la formation de la feuille, directement à la suspension fibreuse.
- [0198] Il peut être ajouté en un seul point ou en deux points d'injection.
- [0199] Le procédé papetier selon l'invention peut également comprendre l'addition d'autres

additifs et/ou polymères en fonction des besoins, à titre d'exemple et manière non limitative, on peut citer : les biocides, les coagulants, les agents de rétention, les floculants, l'amidon...

Utilisation

- [0200] La présente invention concerne également l'utilisation du polymère hydrosoluble di-aldéhydé (avantageusement glyoxalé) dans la récupération d'hydrocarbures (pétrole et/ou gaz) ; dans le forage ou la cimentation de puits ; dans la stimulation de puits d'hydrocarbures (pétrole et/ou gaz), par exemple la fracturation hydraulique, la conformance, la diversion ; dans le traitement de l'eau en circuit ouvert, fermé ou semi fermé ; dans le traitement des mouts de fermentation ; dans le traitement des boues ; dans la construction ; dans le traitement du bois ; dans le traitement de composition hydraulique (béton, ciment, mortier et agrégats) ; dans l'industrie minière ; dans la formulation de produits cosmétiques ; dans la formulation de détergents ; dans la fabrication du textile ; dans la géothermie ; dans la fabrication de couche hygiénique ; ou dans l'agriculture.
- [0201] La présente invention concerne également l'utilisation du polymère hydrosoluble di-aldéhydé (avantageusement glyoxalé) comme floculant, coagulant, agent liant, agent fixateur, agent réducteur de viscosité, agent épaississant, agent absorbant, agent réducteur de friction, agent d'égouttage, agent de rétention de charge, agent de déshydratation, agent conditionneur, agent stabilisant, agent fixateur, agent filmogène, agent d'encollage, agent superplastifiant, inhibiteur d'argile ou dispersant.
- [0202] L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention, et non de manière limitative.

Exemples

- [0203] Liste des abréviations :
- DADMAC : Diméthylallyl ammonium (monomère A)
 - AMD : Acrylamide (monomère B)
 - DMAM : Diméthylacrylamide (composé II)
 - SMS : Méthallyl sulfonate de sodium (composé I)
 - SPS : Persulfate de sodium (initiateur de polymérisation)
 - MBA : Méthylène bis acrylamide (agent de ramification)
 - PEI : Polyéthylèneimine
- [0204] **Description de la caractérisation du poids moléculaire GPC-Malls**
- [0205] La chromatographie sur gel perméable est une méthode permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique, elle est couplée à un détecteur Malls, permettant de mesurer la diffusion de la lumière selon plusieurs angles.

- [0206] Les polymères synthétisés sont analysés dans les conditions suivantes :
- Instrument : GPC-2
 - Colonnes : Shodex SB-807-HQ & SB-805 custom
 - Méthode :
 - * Température : 30°C
 - * Phase mobile : 0,5M NaNO₃, HEPES (pH=8), 100ppm NaN₃
 - * Injection : 100µL
 - * Débit : 0,3mL/min
 - * Détection :
 - (i) Détecteur de diffusion de la lumière (MALLS) : Masse molaire absolue
 - (ii) Réfractométrie (RI) : Concentration
- [0207] La viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield, à 25°C avec un module Brookfield LV1 vitesse 60 rpm.

Préparation des polymères

Polymère 1

- [0208] Dans un réacteur de 1 litre équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une canne plongeante d'azote gazeux, on introduit en pied de cuve une première fraction F1 composée de 140g d'eau, 89,3 d'acrylamide (50% en poids dans l'eau), 16,7g de chlorure de dimethyldiallyl ammonium (64% en poids dans l'eau), 1g d'acide citrique, 0,5g de diméthylacrylamide et 0,87g de méthallyl sulfonate de sodium. Le milieu est chauffé et maintenu à une température comprise entre 79 et 81°C grâce à un bain-marie. Un ajout de 0,05g de persulfate de sodium permet d'amorcer ce pied de cuve et d'initier la polymérisation des monomères (PO1) pour former un premier polymère à gradient PG1. Quand l'exothermie est terminée on commence à couler : un amorceur (44g de SPS à 0,33% en poids dans l'eau) pendant 130 minutes, et simultanément une deuxième fraction F2, composée de 24,3g d'eau, 178,6g d'acrylamide (50% en poids dans l'eau), 16,7g de DADMAC (64% en poids dans l'eau), 0,5g de diméthylacrylamide et 0,41g méthallyl sulfonate de sodium, en 50 minutes. Une fois la fraction F2 coulée, on laisse vieillir le polymère à gradient PG2 durant 10 minutes (la polymérisation PO2 pour former le polymère à gradient PG2 a lieu pendant la coulée de la fraction F2 et pendant le vieillissement). On commence ensuite à couler une troisième fraction F3, composée de 115,6g d'eau, 89,3g d'acrylamide (50% en poids dans l'eau), 0,01g de méthallyl sulfonate de sodium, en 60 minutes. A la fin de l'ajout de la fraction F3 le polymère est laissé à vieillir 10 minutes (la polymérisation PO3 pour former le polymère a lieu pendant la coulée de la fraction F3 et pendant le vieillissement). Une fois le vieillissement terminé, 140g d'eau sont additionnés ainsi que 0,15g de persulfate de sodium. Lorsque la viscosité souhaitée est

atteinte, on arrête la réaction par un ajout de 0,6g de bisulfite de soude (40% en poids dans l'eau) et 140g d'eau. Un nouveau vieillissement de 60 minutes est appliqué avant refroidissement. Le polymère 1 obtenu présente un pH de 3,5, une matière active de 20% en poids, une viscosité de 4 100cps et un poids moléculaire obtenu par GPC-Malls de 4 300 000 Da.

Glyoxalation du polymère 1

Polymère 1-A

- [0209] Dans un réacteur de 1 litre équipé d'un agitateur mécanique, on introduit 64g de polymère 1 et 728g d'eau. Le réacteur est muni d'une sonde de pH. Après 10 minutes d'agitation de pH est ajusté à 10,3 avec une solution de soude à 10% en poids dans l'eau. La température est maintenue entre 20 et 22°C. 8g de glyoxal (40% en poids dans l'eau) sont additionnés. Un contrôle du pH et un suivi de la viscosité permettent d'obtenir un produit de 39cps après 58 minutes de réaction. Lorsque la viscosité souhaitée est atteinte, on arrête la réaction par un abaissement du pH à moins de 3,5 par addition de H₂SO₄ (92% en poids dans l'eau), on obtient le polymère 1-A.

Polymère 1-B

- [0210] Le protocole de préparation du polymère 1-A est reproduit en faisant varier la quantité de glyoxal ajoutée, on obtient le polymère 1-B. La composition est résumée dans le tableau 2.

Polymères 2 et 3

- [0211] Le protocole de préparation du polymère 1 est reproduit en faisant varier la composition des différentes fractions afin de réaliser les polymères 2 et 3. Les compositions sont résumées dans le tableau 1.

Glyoxalation des polymères 2 et 3

- [0212] Le protocole de préparation du polymère 1-A est reproduit en faisant varier la quantité de glyoxal ajoutée afin d'obtenir les polymères 2-A, 2-B, 3-A et 3-B. Les compositions sont résumées dans le tableau 2.

Polymère 4

- [0213] Dans un réacteur de 1 litre équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une canne plongeante d'azote gazeux, on introduit 526g d'eau, 33,1g de chlorure de dimethyldiallyl ammonium (64% en poids dans l'eau). Le pH est ajusté à 2,5 avec du H₂SO₄. Le milieu est chauffé et maintenu à une température comprise entre 79 et 81°C à l'aide d'un bain-marie. On incorpore 357,8g d'acrylamide (50% en poids dans l'eau) en coulée continue pendant 90 minutes et une solution de persulfate de sodium en coulée pendant 90 minutes. Après 10 minutes de vieillissement, 0,6g de bisulfite de sodium (40% en poids dans l'eau) sont additionnés pour faire réagir les éventuels monomères résiduels. Un nouveau vieillissement de 60 minutes est appliqué

avant refroidissement. Le polymère 4 obtenu présente un pH de 5,0, un extrait sec de 20,1% et une viscosité de 4100cps et un poids moléculaire obtenu par GPC-Malls de 429 000 Da.

Glyoxalation du polymère 4

[0214] Le protocole de préparation du polymère 1-A est reproduit en faisant varier la quantité de glyoxal ajoutée. On obtient les polymères 4-A et 4-B, dont les compositions sont résumées dans le tableau 2.

Polymère 5

[0215] Le polymère 5 est obtenu selon l'exemple 4 du document FR2987375.

Glyoxalation du polymère 5

[0216] Le protocole de préparation du polymère 1-A est reproduit en faisant varier la quantité de glyoxal ajoutée. On obtient les polymères 5-A et 5-B, dont les compositions sont résumées dans le tableau 2.

Polymère 6

[0217] Le polymère 6 est obtenu selon l'exemple 12 du document FR2987375.

Glyoxalation du polymère 6

[0218] Le protocole de préparation du polymère 1-A est reproduit en faisant varier la quantité de glyoxal ajoutée. On obtient les polymères 6-A et 6-B, dont les compositions sont résumées dans le tableau 2.

[0219] [Tableaux1]

	Composition globale (mol%)	Répartition F1 (en poids)		Répartition F2 (en poids)		Répartition F3 (en poids)		Visco (cps)	Mw (Da)
P1 (INV)	AMD/DADMAC 95/5	AMD	25%	AMD	50%	AMD	25%	4100	4300000
		DADMAC	50%	DADMAC	50%				
		DMAM	2500ppm	DMAM	2500ppm				
		SMS	4351ppm	SMS	2050ppm	SMS	50ppm		
P2 (INV)	AMD/DADMAC 85/15	AMD	25%	AMD	50%	AMD	25%	4900	4190000
		DADMAC	50%	DADMAC	50%				
		DMAM	2543ppm	DMAM	2543ppm				
		SMS	3459ppm	SMS	1678ppm	SMS	51ppm		
P3 (INV)	AMD/DADMAC 70/30	AMD	25%	AMD	50%	AMD	25%	3500	2650000
		DADMAC	50%	DADMAC	50%				
		DMAM	2580ppm	DMAM	2580ppm				
		SMS	2064ppm	SMS	981ppm	SMS	52ppm		
P4 (CE)	AMD/DADMAC 95/5	DADMAC	100%	AMD	100%	-		4100	429000
P5 (CE)	AMD/DADMAC 85/15	DADMAC	100%	AMD	100%	-		3700	440000
		PEI	1000ppm	MBA					
P6 (CE)	AMD/DADMAC 70/30	DADMAC	100%	AMD	100%	-		4500	610000
		PEI	1000ppm	MBA					

[0220] Tableau 1 : Synthèse des polymères 1 à 6 (P1-P6 : polymères 1 à 6 ; INV =

invention ; CE = exemple comparatif ; Visco = viscosité ; Mw = Poids moléculaire)

[0221] [Tableaux2]

Polymère base	Polymère	Temps de réaction (minutes)	Concentration (%)	Viscosité (cps)
P1 (INV)	P1-A	58	2	39
	P1-B	55	5	51
P2 (INV)	P2-A	62	2	37
	P2-B	57	5	55
P3 (INV)	P3-A	54	2	40
	P3-B	54	5	52
P4 (CE)	P4-A	57	2	38
	P4-B	50	5	55
P5 (CE)	P5-A	59	2	35
	P5-B	49	5	53
P6 (CE)	P6-A	52	2	40
	P6-B	49	5	54

[0222] Tableau 2 : Glyoxalation des polymères base P1-P6

Test applicatif

[0223] La pâte humide utilisée dans tous les exemples applicatifs est obtenue par désintégration de pâte sèche afin d'obtenir une concentration aqueuse finale de 1% massique. Il s'agit d'une pâte à pH neutre composée à 100% de fibres de cartons recyclées.

[0224] **Evaluation des performances d'égouttage sous vide (DDA)**

[0225] Le DDA (Dynamic Drainage Analyzer) permet de déterminer, de manière automatique, le temps (en secondes) nécessaire pour égoutter sous vide une suspension fibreuse sur une toile. Les polymères sont ajoutés à la pâte humide (0,6 litre de pâte à 1,0 % massique) dans le cylindre du DDA sous agitation à 1000 tours par minute :

T=0s : mise en agitation de la pâte

T=10s : ajout du ou des polymères

T=30s : arrêt de l'agitation et égouttage sous vide à 200mBar pendant 60s.

[0226] La pression sous la toile est enregistrée en fonction du temps. Lorsque toute l'eau est évacuée du matelas fibreux, l'air passe à travers celui-ci faisant apparaître une rupture de pente sur la courbe représentant la pression sous toile en fonction du temps. Le temps, exprimé en secondes, relevé à cette rupture de pente correspond au temps d'égouttage. Plus le temps est faible, meilleur est donc l'égouttage sous vide.

[0227] **Performances en application résistance à sec, grammage à 80g.m⁻²**

[0228] La quantité nécessaire de pâte est prélevée de manière à obtenir au final une feuille

présentant un grammage de 80g.m^{-2} .

- [0229] La pâte humide est introduite dans le cuvier de la formette dynamique et est maintenue sous agitation. On injecte à cette pâte les différents composants du système selon la séquence prédéfinie. On respecte généralement un temps de contact de 30 à 45 secondes entre chaque ajout de polymère.
- [0230] Des formettes de papier sont réalisées avec une formette dynamique automatique : un buvard et la toile de formation sont placés dans le bol de la formette dynamique avant de démarrer la rotation du bol à 1000 tr.min^{-1} et de construire le mur d'eau. La pâte traitée est répartie sur le mur d'eau pour former le matelas fibreux sur la toile de formation.
- [0231] Une fois que l'eau est drainée, le matelas fibreux est récupéré, pressé sous une presse délivrant 4 bars, puis séché à 117°C . La feuille obtenue est conditionnée pendant une nuit dans une pièce à humidité et température contrôlées (50% d'humidité relative et 23°C). Les propriétés de résistance à sec de toutes les feuilles obtenues par cette procédure sont alors mesurées.
- [0232] L'éclatement est mesuré avec un éclatomètre Messmer Buchel M 405 selon la norme TAPPI T403 om-02. Le résultat est exprimé en kPa. On détermine l'indice d'éclatement, exprimé en $\text{kPa.m}^2/\text{g}$, en divisant cette valeur par le grammage de la feuille testée.
- [0233] La longueur de rupture à l'état sec est mesurée dans le sens machine avec un appareil de traction Testometric AX selon la norme TAPPI T494 om-01. Le résultat est exprimé en km.
- [0234] La quantité de polymère ajoutée est exprimée en kg de polymère actif par tonne de fibre sèche. Des essais à 1,5 kg/t ont été réalisés et résumés dans le tableau 3.

[0235] [Tableaux3]

	Concentration (%)	Pourcentage d'augmentation Burst	Pourcentage d'augmentation DBL	Pourcentage d'augmentation DDA
P1-A (INV)	2	21,1	16,5	12,8
P1-B (INV)	5	16,6	13,9	11,9
P2-A (INV)	2	31,1	21,6	16,0
P2-B (INV)	5	25,1	18,6	14,7
P3-A (INV)	2	39,3	24,7	19,6
P3-B (INV)	5	33,8	21,6	17,1
P4-A (CE)	2	17,8	14,7	11,9
P4-B (CE)	5	13,0	13,0	11,1
P5-A (CE)	2	27,8	19,5	14,7
P5-B (CE)	5	22,7	17,3	14,1
P6-A (CE)	2	35,0	22,9	16,6
P6-B (CE)	5	31,1	20,3	15,6

[0236] Tableau 3 : (INV = invention ; CE = exemple comparatif)

[0237] Il est intéressant de remarquer que les polymères de l'invention (1-A à 3-B), présentent des performances en drainage (DDA) et des caractéristiques mécaniques (Burst : éclatement ; DBL : rupture à l'état sec) améliorées par rapport à un polymère préparé selon un procédé conventionnel (polymères 4-A et 4-B), ou un polymère de l'art antérieur (polymères 5-A, 5B, 6-A et 6-B).

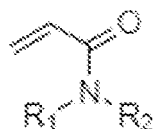
Revendications

[Revendication 1]

Polymère hydrosoluble comprenant :

- au moins un monomère A : cationique ou anionique ;
- au moins un monomère B : non ionique ;
- au moins un système de structuration comprenant :
 - (i) au moins un composé I, choisi parmi : l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyl disulfonique, l'acide méthallyl disulfonique, leurs sels et leurs mélanges ;
 - (ii) au moins un composé II de formule (1), différent du au moins monomère B :

[Chem.1]



Formule (1)

R_1 et R_2 étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe isopropyl ou un groupe $\text{CH}_2\text{-OH}$;

R_1 et R_2 n'étant pas tous deux un atome d'hydrogène ;

ledit polymère étant dépourvu de monomère anionique autre que le composé I ;

ledit polymère hydrosoluble étant obtenu selon les étapes suivantes :

- a) formation d'une solution (S1) comprenant au moins une première fraction (F1) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;
- b) polymérisation 1 (PO1) de la fraction F1 pour former une solution d'un premier polymère à gradient (PG1) ;
- c) ajout, à la solution comprenant PG1, d'une deuxième fraction (F2) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;
- d) polymérisation 2 (PO2) de la fraction F2 sur PG1 pour former un deuxième polymère à gradient (PG2) ;
- e) ajout, à la solution comprenant PG2, d'une troisième fraction (F3) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;

f) polymérisation 3 (PO3) de la fraction F3 sur PG2 pour former une solution comprenant un polymère base ;
 g) dilution de la solution comprenant le polymère base et réaction entre au moins un dialdéhyde et le polymère base pour obtenir un polymère hydrosoluble dialdéhydé ;
 le monomère A étant distinct d'un mélange de monomère cationique et de monomère anionique,
 lorsque le monomère A est anionique, le polymère hydrosoluble dialdéhydé ne comprend pas de monomère cationique,
 lorsque le monomère A est cationique, le polymère hydrosoluble dialdéhydé ne comprend pas de monomère anionique, à l'exception du composé I.

- [Revendication 2] Polymère hydrosoluble selon la revendication 1, **caractérisé** en ce que le monomère A est cationique.
- [Revendication 3] Polymère hydrosoluble selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé** en ce que le monomère A est choisi parmi l'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé chlorure de diméthyldiallylammonium, le chlorure d'acrylamido propyltriméthyl ammonium, le chlorure de méthacrylamido propyltriméthyl ammonium et leurs mélanges, et en ce que le dialdéhyde est choisi dans le groupe constitué par le glyoxal, le glutaraldéhyde, le furane-dialdéhyde, l'adipaldéhyde, le succinaldéhyde, le dialdéhyde amidon, le 2,2 diméthoxyéthanal, les composés diépoxy, et leurs mélanges.
- [Revendication 4] Polymère hydrosoluble selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé** en ce que le au moins monomère non ionique B est choisi parmi l'acrylamide, l'acrylonitrile, le méthacrylamide et leurs mélanges, et en ce que le dialdéhyde est le glyoxal.
- [Revendication 5] Polymère hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé** en ce qu'il comprend entre 500 et 50 000 ppm de composé I, par rapport au poids total des monomères A et B.
- [Revendication 6] Polymère hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé** en ce qu'il comprend entre 500 et 50 000 ppm de composé II, par rapport au poids total des monomères A et B.
- [Revendication 7] Polymère hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé** en ce que le composé II est choisi parmi : le N,N-diméthylacrylamide, le N,N-diéthylacrylamide, le N,N-isopropylacrylamide, le N-méthylolacrylamide et leurs mélanges.
- [Revendication 8] Polymère hydrosoluble selon l'une des revendications précédentes, **ca-**

ractérisé en ce que le ratio massique entre le composé I et le composé II est compris entre 0,01 et 100.

[Revendication 9]

Procédé de préparation en séquence d'un polymère hydrosoluble, comprenant les étapes suivantes :

a) formation d'une solution (S1) comprenant au moins une première fraction (F1) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;

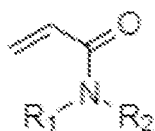
le au moins un monomère A étant un monomère cationique ou un monomère anionique ;

le au moins un monomère B étant un monomère non ionique ;

le au moins un composé I étant choisi parmi : l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyl disulfonique, l'acide methallyl disulfonique, leurs sels et leurs mélanges ;

le au moins un composé II étant de formule (1), différent du au moins monomère B :

[Chem.1]



Formule (1)

R₁ et R₂ étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe isopropyl ou un groupe CH₂-OH ;

R₁ et R₂ n'étant pas tous deux un atome d'hydrogène,

ledit polymère étant dépourvu de monomère anionique autre que le composé I,

b) polymérisation 1 (PO1) de la fraction F1 pour former une solution d'un premier polymère à gradient (PG1) ;

c) ajout, à la solution comprenant PG1, d'une deuxième fraction (F2) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;

d) polymérisation 2 (PO2) de la fraction F2 sur PG1 pour former un deuxième polymère à gradient (PG2) ;

e) ajout, à la solution comprenant PG2, d'une troisième fraction (F3) contenant (1) au moins un monomère choisi parmi les monomères A et B et (2) au moins un composé choisi parmi les composés I et II ;

f) polymérisation 3 (PO3) de la fraction F3 sur PG2 pour former une solution comprenant un polymère base ;
 g) dilution de la solution comprenant le polymère base et réaction entre au moins un dialdéhyde et le polymère base pour obtenir un polymère hydrosoluble dialdéhydé ;
 le monomère A étant distinct d'un mélange de monomère cationique et de monomère anionique,
 lorsque le monomère A est anionique, le polymère hydrosoluble dialdéhydé ne comprend pas de monomère cationique,
 lorsque le monomère A est cationique, le polymère hydrosoluble dialdéhydé ne comprend pas de monomère anionique, à l'exception du composé I.

- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, **caractérisé** en ce qu'un amorceur est ajouté en continu tout au long du procédé de polymérisation, et en ce que le dialdéhyde est le glyoxal.
- [Revendication 11] Procédé selon la revendication 9 ou 10, **caractérisé** en ce que, après l'étape f) de polymérisation (PO3), le procédé comprend une étape de vieillissement de 10 minutes à 100 minutes.
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 9 ou 10, **caractérisé** en ce que, la dialdéhydation comprend au moins les étapes successives suivantes :
 g1) dilution de la solution comprenant le polymère base, afin de former une solution diluée du polymère base (SD1) ;
 g2) ajustement du pH de SD1 à au moins 10 ;
 g3) ajout d'au moins un dialdéhyde dans la solution obtenue à l'étape g2), afin de former une solution diluée (SD2) ;
 g4) acidification à un pH compris entre 2 et 4, de la solution obtenue à l'étape g2), afin de former une solution diluée (SD3) comprenant le polymère hydrosoluble dialdéhydé.
- [Revendication 13] Procédé de fabrication du papier ou de carton comprenant l'addition d'un polymère hydrosoluble selon l'une des revendication 1 à 8, dans une suspension aqueuse de fibres et la formation d'une feuille de papier ou de carton.
- [Revendication 14] Utilisation du polymère hydrosoluble selon l'une des revendication 1 à 8, dans la récupération d'hydrocarbures ; dans le forage ou la cimentation de puits ; dans la stimulation de puits d'hydrocarbures ; dans le traitement de l'eau en circuit ouvert, fermé ou semi fermé ; dans le traitement des mouts de fermentation ; dans le traitement des boues ; dans la construction ; dans le traitement du bois ; dans le traitement de

composition hydraulique ; dans l'industrie minière ; dans la formulation de produits cosmétiques ; dans la formulation de détergents ; dans la fabrication du textile ; dans la géothermie ; dans la fabrication de couche hygiénique ; ou dans l'agriculture.

[Revendication 15] Utilisation du polymère hydrosoluble selon l'une des revendication 1 à 8, comme flocculant, coagulant, agent liant, agent fixateur, agent réducteur de viscosité, agent épaississant, agent absorbant, agent réducteur de friction, agent d'égouttage, agent de rétention de charge, agent de déshydratation, agent conditionneur, agent stabilisant, agent fixateur, agent filmogène, agent d'encollage, agent superplastifiant, inhibiteur d'argile ou dispersant.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 908085
FR 2206322

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	FR 2 987 375 A1 (SNF SAS [FR]) 30 août 2013 (2013-08-30) * page 2, alinéa 1 * * page 8 * * exemple 4 * -----	1-15	C08F220/56 C08F226/04 C08F8/28 C08K5/42 D21H17/41 D21H21/10 D21H21/18
A	US 2017/247489 A1 (TEKOB SAMUEL [US] ET AL) 31 août 2017 (2017-08-31) * alinéas [0002], [0021] * -----	1-15	
A	US 10 730 989 B2 (HARIMA CHEMICALS INC [JP]) 4 août 2020 (2020-08-04) * colonne 1, lignes 54-60 * * colonne 1, ligne 64 - colonne 2, ligne 21 * * exemple 13 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F D21H
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 février 2023		Plehiers, Mark	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2206322 FA 908085**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **09-02-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2987375	A1	30-08-2013	BR 112014017918 A2	23-06-2020
			CA 2862995 A1	06-09-2013
			CN 104093900 A	08-10-2014
			EP 2820188 A1	07-01-2015
			ES 2609676 T3	21-04-2017
			FR 2987375 A1	30-08-2013
			KR 20140138117 A	03-12-2014
			US 2015136348 A1	21-05-2015
			US 2017037575 A1	09-02-2017
			WO 2013128109 A1	06-09-2013

US 2017247489	A1	31-08-2017	AU 2017223287 A1	23-08-2018
			BR 112018015763 A2	02-01-2019
			CA 3014062 A1	31-08-2017
			CN 108699194 A	23-10-2018
			EP 3420005 A1	02-01-2019
			ES 2790400 T3	27-10-2020
			JP 2019507816 A	22-03-2019
			PT 3420005 T	19-05-2020
			US 2017247489 A1	31-08-2017
			WO 2017146965 A1	31-08-2017

US 10730989	B2	04-08-2020	AU 2018291215 A1	16-01-2020
			BR 112019027965 A2	24-03-2020
			CA 3068195 A1	03-01-2019
			CN 110799704 A	14-02-2020
			EP 3647492 A1	06-05-2020
			PT 3647492 T	23-11-2022
			US 2020140596 A1	07-05-2020
			WO 2019003625 A1	03-01-2019
