



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁵ : D21H 23/18, 21/20, 17/45, 17/42</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 94/29523</p> <p>(43) Date de publication internationale: 22 décembre 1994 (22.12.94)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00626</p> <p>(22) Date de dépôt international: 27 mai 1994 (27.05.94)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 93/06904 9 juin 1993 (09.06.93) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CECA S.A. [FR/FR]; 4 & 8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LALLIER, Jean, Pierre [FR/FR]; 136, rue Aristide-Briand, F-92300 Levallois-Perret (FR). ARGILLIER, Jean, François [FR/FR]; Le Belvédère 7, Allée Santos-Dumont, F-92150 Suresnes (FR). FOUQUAY, Stéphane [FR/FR]; 7, Parc de la Saône, F-76130 Mont Saint-Aignan (FR). VANHOYE, Didier [FR/FR]; 61 C, Avenue Winston-Churchill, F-2700 Evreux (FR).</p> <p>(74) Mandataire: HAÏCOUR, Philippe; Ceca S.A., 4 & 8, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: NON-POLLUTING PROCESS FOR INCREASING THE WET STRENGTH OF PAPER</p>		
<p>(54) Titre: PROCEDE NON POLLUANT POUR AUGMENTER LA RESISTANCE HUMIDE DU PAPIER</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>Process for the manufacture of paper which provides a non-polluting method based on ionic lattices for giving wet strength. The process is characterized by successively adding to the fibrous composition a cationic polyelectrolyte, then a sulfonated anionic polyelectrolyte, for example, the acrylamide and acryloxyethyltrimethylammonium chloride copolymer and the acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate copolymer. The polyelectrolytes are used in an amount of 0.02 to 2.5 % by weight in relation to the dry weight mass of the cellulosic composition entering the head box. The process is non-polluting; and no AOX, formaldehyde or epichlorohydrine are produced when it is carried out. The paper formed is easily repulpable.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>Procédé de fabrication du papier donnant de la résistance humide de manière non polluante à partir de réseaux ioniques. Le procédé est caractérisé en ce que l'on ajoute successivement à la composition fibreuse un polyélectrolyte cationique puis un polyélectrolyte anionique sulfoné, par exemple le copolymère d'acrylamide et de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium et le copolymère d'acrylamide et de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate. On utilise ces polyélectrolytes à raison de 0,02 à 2,5 % en poids par rapport à la masse en poids sec de la composition cellulosique entrant en caisse de tête. Ce procédé est non polluant; il ne produit ni AOX, ni formaldéhyde ni épichlorhydrine, et le papier formé est facilement repulpable.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE NON POLLUANT POUR AUGMENTER
LA RESISTANCE HUMIDE DU PAPIER.

La présente invention se rapporte à la fabrication d'une feuille de papier, et plus particulièrement à l'addition d'agents permettant d'en améliorer la résistance humide.

5

La résistance humide n'est pas une propriété naturelle du papier : un papier non traité, constitué d'un assemblage de fibres de cellulose, voit sa résistance diminuer de 95% lorsqu'il est saturé d'eau. C'est cependant une propriété
10 recherchée pour de nombreux types de papier qui seront mis en contact avec de l'eau lors de leur utilisation, comme les serviettes en papier, les mouchoirs, les "essuie-tout", les produits en papier jetables utilisés dans les hôpitaux, les étiquettes, etc.

15

La résistance du papier est attribuée pour l'essentiel aux liaisons hydrogène interfibres. L'eau détruit la plupart des liaisons hydrogène, ce qui a comme conséquence une chute de la résistance humide. Historiquement, l'amélioration de la
20 résistance humide des papiers a été réalisée selon deux approches. La première est d'appliquer en surface du papier une couche d'hydrophobation qui empêchera que l'eau n'atteigne et ne détruise les liaisons hydrogène, ce qui peut être réalisé par exemple en couchant le papier. L'autre approche consiste à
25 ajouter dans la pâte, en caisse de tête, c'est-à-dire en un point où la machine à papier travaille en zone humide, des agents chimiques aptes à protéger les liaisons hydrogène et/ou créer des liaisons qui soient résistantes à l'eau. La présente invention concerne la deuxième approche.

30

De très nombreuses solutions ont été apportées au problème de l'augmentation de la résistance à sec du papier. On peut citer à ce sujet l'emploi de polyacrylamides cationiques (US 2884057 - US 2884058), de

35

polyacrylamides amphotères (JP 03227486 - JP 03227485 - JP 01085398 - JP 03227494 - JP 02145897 - JP 02112499). On a proposé aussi des systèmes mixtes à base de polyacrylamides cationiques et de sulfonates, en particulier (EP 362770 - JP 01192899 - JP 52027807 - JP 03227482) de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate (AMPS), ou encore de polyacrylamides cationiques et de polyacrylamides anioniques (JP 04057996 - JP 58060095 - JP 58060094 - FI 67735), les polymères pouvant être introduits séparément ou après mélange conduisant à la formation d'un polysel. Dans tous ces cas, on améliore la résistance à sec sans augmenter très sensiblement la résistance humide, comme c'est le cas des solutions proposées dans CA 1,110,019, ou alors au détriment de l'aspect du papier. L'augmentation de la dureté qui en résulte est à la rigueur acceptable pour des cartons; elle devient intolérable pour des papiers, dont la souplesse est une caractéristique essentielle. Des solutions plus complexes par lesquelles on lutte contre l'agrégation des fibres font par exemple intervenir (JP 52027807) des résines cationiques, un polyacrylamide cationique, mais aussi des polyphosphates que l'industrie cherche aujourd'hui à tout prix à éviter.

Dans la pratique, on sait obtenir une résistance humide du papier convenable par addition soit de polymères naturels modifiés (amidons cationiques), soit de polymères synthétiques: résines urée-formol (UF), résines mélamine-formol (MUF), résines polyamine-amide-épichlorhydrine (PAE), polyéthylèneimines, soit encore par addition de polyacrylamides cationiques glyoxylés (US 3556932 - JP 58156098) ou copolymérisés avec des monomères portant une fonction aldéhyde ou aldéhyde bloquée (US 3709857). Tous ces systèmes présentent l'inconvénient, aujourd'hui majeur, de générer soit du formol libre qui pollue l'atmosphère des zones de travail - c'est le cas des procédés qui font appel aux résines urée-formol ou

mélamine-formol - soit des dérivés halogénés organiques solubles dits AOX (mis pour "adsorbable organically halogens") dont le type est le dichloropropanol et qui sont des composés considérés comme cancérigènes et qui passent
5 dans les effluents - c'est le cas des procédés dans lesquels on met classiquement en oeuvre des PAE.

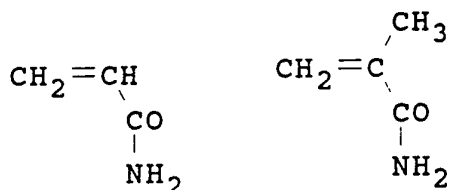
Le procédé selon l'invention remédie à ces inconvénients: il ne génère ni AOX, ni formaldéhyde, ni
10 épichlorhydrine. Il consiste à introduire successivement dans la suspension de fibres de cellulose entrant en caisse de tête un polyélectrolyte cationique porteur d'un groupement ammonium quaternaire, puis un polyélectrolyte anionique porteur de groupements sulfonates. La quantité
15 globale des polyélectrolytes cationiques et anioniques mise en oeuvre est comprise entre 0,02 à 2,5% en poids, par rapport à la composition cellulosique, comptée en poids sec, entrant en caisse de tête. Les rapports pondéraux entre l'agent cationique et l'agent anionique ne sont pas
20 indifférents. Le développement de la résistance humide est un effet de synergie qui ne se manifeste pleinement que pour des rapports qui varient évidemment selon les systèmes polyélectrolytes choisis, voire selon la pâte à papier, mais qui se situent globalement dans un domaine de 0,5
25 à 10 ; dans le cas du système préféré copolymère d'acrylamide et de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium et le copolymère d'acrylamide et de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate (voir plus loin, exemple 1), ce rapport est voisin de 1/0,8.

30

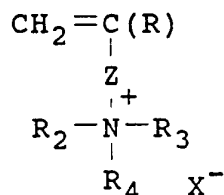
Les polyélectrolytes cationiques nécessaires à la mise en oeuvre de l'invention sont des copolymères résultant de la copolymérisation de n molécules d'un monomère vinylique non chargé (A) et de m molécules d'un
35 monomère vinylique (B) porteur d'un groupe ammonium quaternaire, le rapport molaire n/m étant compris entre 25 et 0,2, préférentiellement entre 5 et 0,5, la masse

moléculaire du copolymère étant comprise entre 40.000 et 2.10^6 , préférentiellement entre 100.000 et 1.10^6 .

Ces polyélectrolytes cationiques peuvent notamment
5 résulter de la copolymérisation d'un monomère non chargé (A) constitué d'acrylamide ou de méthacrylamide



10 et d'un monomère (B) de type acrylique, vinylique, ou allylique, porteur d'un groupe ammonium quaternaire, répondant à une formule générale



15

dans lequel -Z- peut être -CO-O-R₁-, -CO-NR-R₁-, -CH₂-,
-CH₂-O-R₁-, -CH₂-S-R₁-, -CH₂-NR-R₁-, -O-CO-R₁-,
où R est H ou CH₃,

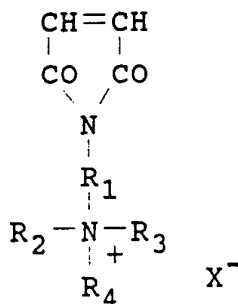
où R₁ est un groupe alcoyle C₂ à C₁₁, de préférence
20 éthylène ou propylène,

où R₂ et R₃ sont des groupes alcoyles, C₁ à C₄, de
préférence méthyle, R₂ et R₃ pouvant constituer un cycle
comportant ou non un hétéroatome azoté ou oxygéné,

où R₄ est un groupe alcoyle ayant 1-30 atomes de carbones,
25 ou -[CH₂-CH(R)-O]_pH [avec p prenant toute valeur
statistique entre 1 et 3], ou -CH₂-CHOH-CH₂OH, ou -CH₂COO,
ou -CH₂-COOR₅, R₅ y étant un groupement alcoyle, C₁ à C₂₂
(alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ou
alkylaryl),

30 où X est un anion Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃SO₄⁻, EtSO₄⁻, CH₃PO₄⁻,
ou CH₃COO⁻.

D'autres polyélectrolytes cationiques selon l'invention peuvent résulter de la copolymérisation de styrène comme monomère non chargé (A) avec comme monomère (B) porteur de groupe ammonium quaternaire, des maléimides substituées de formule



où R₁, R₂, R₃, R₄ et X⁻ ont les significations précédentes.

10

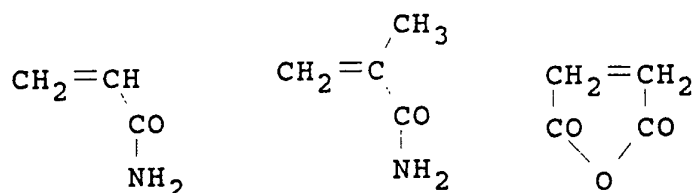
En particulier, les copolymères d'acrylamide et de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium sont des polyélectrolytes cationiques préférés pour l'invention. Ces produits s'obtiennent de façon bien connue de l'homme de l'art (voir entre autres F. Mabire, POLYMER, sept 1984, vol. 25, ou FR 2390983 ou US 4319013 ou EP 150933).

Les polyélectrolytes anioniques porteurs de groupements sulfonates qui constituent l'autre moyen chimique associé de l'invention sont des copolymères résultant de la copolymérisation de m' molécules d'un monomère vinylique non chargé (A') et de n' molécules d'un monomère vinylique (B') porteur d'un groupe sulfonate, le rapport molaire m'/n' étant compris entre 25 et 0,2, préférentiellement entre 5 et 0,5, la masse moléculaire du copolymère étant comprise entre 40.000 et 2.10⁶, préférentiellement entre 100.000 et 1.10⁶.

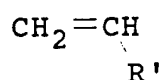
Ces polyélectrolytes anioniques peuvent notamment résulter de la copolymérisation d'un monomère non chargé (A') constitué d'acrylamide, de méthacrylamide ou

30

d'anhydride maléique



- 5 de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate (AMPS), ou d'un monomère (B') anionique



- 10 où R' est un reste benzène sulfonate, naphthalène sulfonate, éthylène sulfonate ou propène sulfonate.

Quand le monomère (B') est un styrène sulfonate, le monomère (A') peut être simplement le styrène.

15

Ces polyélectrolytes anioniques de façon connue de l'homme de l'art selon les mêmes méthodes générales que celles qui ont été relatées plus haut pour les polyélectrolytes cationiques. Des copolymères préférés pour
 20 l'invention sont des copolymères d'acrylamide et de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate (AMPS).

La forte augmentation de la résistance humide qui résulte de l'association dans un même traitement de la pâte
 25 cellulosique des polymères cationiques et anioniques selon l'invention est inattendue. Il faut supposer que les fibres de cellulose étant naturellement chargées négativement adsorbent spontanément le polyélectrolyte cationique et qu'à l'addition ultérieure du copolymère anionique
 30 correspond l'établissement d'un réseau ionique par interactions électrostatiques fortes entre les groupements ionisés ammonium quaternaire pour le cationique et groupement sulfonate pour l'anionique. Les meilleurs

résultats ont été obtenus lorsque les deux copolymères cationiques et anioniques sont constitués à partir d'acrylamide comme monomère non chargé. L'acrylamide est susceptible de donner des liaisons hydrogènes avec les
5 groupements portés par les fibres de cellulose. On peut penser que ces liaisons hydrogène sont "protégées" lors du trempage du papier par les interactions ioniques de forte affinité et contribuent ainsi, en sus des interactions électrostatiques, à la résistance globale du papier.

10

La mise en oeuvre de l'invention n'offre aucune difficulté majeure, puisqu'elle consiste simplement dans le processus bien connu de l'homme du métier versé dans la fabrication du papier, à ajouter successivement à la
15 composition fibreuse entrant en caisse de tête l'agent cationique, puis l'agent anionique tels que définis plus haut.

Les papiers que l'on obtient par mise en oeuvre de
20 ces polyélectrolytes offrent aisément une résistance humide de 50%, ainsi qu'on le montrera dans les exemples qui sont donnés pour illustrer et mieux faire comprendre l'invention. Ils ont en outre l'avantage non négligeable d'être facilement repulpables.

EXEMPLES

Les exemples qui suivent sont empruntés au laboratoire. Leur transposition à l'échelle industrielle est immédiate pour l'homme du métier.

Les formettes ont été réalisées sur un appareil FRANCK à partir d'une pâte chimique de type Kraft (ALICEL), sauf indication contraire. La pâte est raffinée à 27 degrés Shopper. (Pour le degré Shopper, voir l'ouvrage de Pierre Valette et Christian de Choudens : Le Bois, la Pâte, le Papier, p.84). Sauf indication contraire, le pH de la suspension de fibres est ajusté à 8,3 avec de la soude diluée. Les réactifs sont ajoutés à la suspension de fibres de cellulose maintenue sous agitation. Le temps de contact entre un agent et les fibres est de 3 minutes. Le grammage moyen obtenu est de l'ordre de 80 g/m². Les formettes sont conditionnées au minimum 24 heures dans une pièce thermostatée à 22°C avec un taux d'humidité de 50% avant que les tests de traction ne soient réalisés.

Les tests de résistance à la traction sont exécutés conformément à la norme NF Q 03-056. Des bandes (échantillons) de papier de 180 mm de longueur et de 15 mm de largeur sont découpées à partir des formettes. Les essais de traction sont effectués avec un appareil ADAMEL Lhomargy, réglé sur une vitesse de 50 mm/mn. Ces tests de traction sont effectués suivant la norme NF Q03-056. Sauf indication contraire, le papier est immergé pendant une heure dans l'eau de ville à température constante de 25°C. les bandes de papier sont ensuite essorées suivant une procédure rigoureuse décrite dans la norme. Dix essais de traction sont effectués sur 10 échantillons humides. On mesure la résistance à la rupture par traction F en Newtons. La longueur de rupture humide ou L.R.H. est la longueur limite exprimée en mètres au delà de laquelle une bande papier de largeur quelconque suspendue par une

extrémité se rompt sous l'action de son propre poids. La L.R.H. se calcule en mètres à partir de l'expression:

$$\text{L.R.H. (m)} = 1/98 \cdot F \cdot \text{largeur}^{-1} \cdot \text{grammage}^{-1}$$

5

dans laquelle la largeur est prise en mètres et le grammage en kilogrammes par mètre carré.

Cette valeur est une caractéristique du papier. Pour
10 caractériser un additif, il faut une caractéristique relative. On l'a choisie, non pas par rapport à un papier obtenu sans additif, parce que la L.R.H. est dans ce cas, à la fois trop faible et très mal reproductible. On l'évalue par rapport au standard qui correspond à l'addition de 1%
15 en matière active par rapport à la fibre en PAE. La PAE utilisée est un produit commercial (R4944 de CECA S.A.) formulé à 12.5% en matière active. Avec les conditions définies plus haut, on mesure lors de l'utilisation de PAE à 1% en M.A. (soit environ 8% en solution commerciale) une
20 longueur de rupture humide L.R.H de l'ordre de 600 m. Dans toutes les séries d'essais un test est réalisé avec cette PAE à 1% en M.A. et les résultats seront exprimés en pourcentage par rapport à ceux obtenus avec la PAE à 1% en M.A. dans les mêmes conditions. On définit ainsi un
25 pourcentage de résistance (relative) humide PRH défini comme:

$$\text{PRH (\%)} = \text{L.R.H.} / \text{L.R.H. (PAE 1\%)}$$

30 Un PRH de 100% correspond à la performance de la PAE à 1 % en M.A. C'est un résultat ordinaire, mais obtenu avec un produit polluant. Des PRH $\geq 50\%$ sont déjà considérés comme acceptables, pour autant qu'ils sont obtenus avec des produits propres; des PRH de 85% sont regardés comme très
35 intéressants. Les résultats sont donnés à plus ou moins 10%.

Exemple 1 (meilleure combinaison)

A la suspension de fibres de cellulose sous agitation est ajouté 1% en poids de matière active par rapport à la fibre sèche d'un copolymère acrylique cationique composé d'acrylamide (54% en moles, soit 30% en poids environ) et de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium (46% en moles, soit 70% en poids environ) de forte masse moléculaire (Mw supérieure à 500.000). Après 3 minutes d'agitation pour laisser le temps au copolymère cationique de s'adsorber sur les fibres et fines anioniques, on ajoute 0.8% en poids de matière active par rapport à la fibre sèche d'un copolymère acrylique anionique sulfoné composé d'acrylamide (76% en moles) et de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate (AMPS) (24% en moles) de forte masse moléculaire (Mw supérieure à 100.000). On laisse sous agitation 3 minutes avant de réaliser la formette de papier.

Selon la procédure décrite ci-dessus, on obtient un PRH de 85%.

Exemple 2 (témoin sans agent)

A titre de comparaison, lorsqu'aucun agent n'est ajouté à la suspension de fibres de cellulose, le papier non traité possède un PRH de l'ordre de 10%.

Exemple 3 (copolymère cationique seul)

On ajoute à la suspension de fibres de cellulose uniquement le copolymère cationique (le même que celui utilisé dans l'exemple 1) à différents % en poids de matière active par rapport à la fibre sèche. On laisse la suspension 3 minutes sous agitation avant de fabriquer la formette. On obtient les PRH suivants:

	copolymère cationique % en M.A.	PRH (%)
	0.5%	24%
5	1%	30%
	1.5%	30%
	2%	29%
	5%	25%

10 Il est intéressant de noter, par comparaison avec l'exemple 1, que l'utilisation du copolymère cationique seul, même à des doses aussi élevées que 5%, ne permet pas d'accéder à des résistances humides acceptables.

15 Exemple 4 (copolymère anionique seul)

On ajoute à la suspension de fibres de cellulose uniquement le copolymère anionique sulfoné (le même que celui utilisé dans l'exemple 1) à un dosage de 0.8% en
20 poids de matière active par rapport à la fibre sèche. On laisse la suspension 3 minutes sous agitation avant de fabriquer la formette. On obtient un PRH de l'ordre de 20%. Ce résultat montre bien l'inaptitude du seul copolymère anionique à relever la résistance humide.

25

Exemple 5 (influence du rapport des concentrations cationique/anionique)

On utilise la même procédure et les mêmes produits
30 que dans l'exemple 1. Le copolymère cationique est ajouté à 1% en matière active par rapport à la fibre. Le copolymère anionique sulfoné est ensuite ajouté à différents dosages. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant. On y a rappelé les résultats correspondant à l'exemple 1 et
35 l'exemple 3.

	copolymère cationique % en M.A.	copolymère anionique % en M.A.	PRH (%)
5	1%	0%	30%
	1%	0.2%	41%
	1%	0.4%	55%
	1%	0.6%	70%
	1%	0.8%	85%
10	1%	1%	77%
	1%	1,2%	50%
	1%	1,4%	34%

L'exemple illustre le fait que, pour des conditions
 15 données (type de pâte, pH ...), il existe un optimum des
 concentrations des deux produits à utiliser, dans le cas
 présent, entre 1/0,6 et 1/1, avec un maximum assez prononcé
 vers 1/0,8. Un surdosage en agent anionique diminue le gain
 de résistance humide.

20

Exemple 6 (influence de la durée d'immersion sur la PRH)

La formette est réalisée dans les mêmes conditions
 que celle décrites dans l'exemple 1. Avant de réaliser le
 25 test de traction, les éprouvettes de papier sont immergées
 dans le même bain d'eau, pour la moitié pendant 5 minutes,
 pour l'autre moitié pendant 1 heure (durée standard). Les
 résultats sont les suivants:

5 minutes d'immersion PRH = 84%.
 30 1 heure d'immersion PRH = 85%

Exemple 7 (système copolymère acrylamide-chlorure
 d'acryloxyéthyltriméthylammonium / copolymère styrène-
 sulfonate-anhydride maléique)

35

A la suspension de fibres de cellulose sous agitation
 est ajouté 1% en poids de matière active par rapport à la

fibre sèche d'un copolymère acrylique cationique composé d'acrylamide (54% en moles) et de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium (46% en moles) de forte masse moléculaire (Mw supérieure à 500.000).
5 Après 3 minutes d'agitation pour laisser le temps au copolymère cationique de s'adsorber sur les fibres et fines anioniques, on ajoute 0.25% en poids de matière active par rapport à la fibre sèche d'un copolymère anionique sulfoné composé de styrène sulfonate (50% en moles) et d'anhydride
10 maléique (50% en moles) de faible masse moléculaire (Mw inférieure à 5.000). On laisse sous agitation 3 minutes avant de réaliser la formette de papier. A partir de la procédure décrite ci-dessus, on obtient un PRH de 45%.

15 Exemple 8 (système copolymère acrylamide-chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium / polystyrènesulfonate)

A la suspension de fibres de cellulose sous agitation, on ajoute 1% en poids de matière active par
20 rapport à la fibre sèche d'un copolymère acrylique cationique composé d'acrylamide (54% en moles) et de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium (46% en moles) de forte masse moléculaire (Mw supérieure à 500.000). Après 3 minutes d'agitation pour laisser le temps au
25 copolymère cationique de s'adsorber sur les fibres et fines anioniques, on ajoute 0,15% en poids de matière active par rapport à la fibre sèche d'un polymère anionique sulfoné composé de styrène (20% en moles) et de styrène sulfonate (80% en moles). On laisse sous agitation 3 minutes avant de
30 réaliser la formette de papier. A partir de la procédure décrite ci-dessus, on obtient un PRH de 60%.

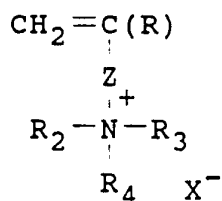
Exemple 9 (contre exemple : système copolymère acrylamide-chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium /
35 polyacrylate)

A la suspension de fibres de cellulose sous agitation est ajouté 1% en poids de matière active par rapport à la fibre sèche d'un copolymère acrylique cationique composé d'acrylamide (54% en moles) et de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium (46% en moles) de forte masse moléculaire (Mw supérieure à 500.000). Après 3 minutes d'agitation pour laisser le temps au copolymère cationique de s'adsorber sur les fibres et fines anioniques, on ajoute 0.8% en poids de matière active par rapport à la fibre sèche d'un copolymère acrylique anionique composé d'acrylamide (50% en moles) et d'acrylate de sodium (50% en moles) de forte masse moléculaire (Mw supérieure à 100.000). On laisse sous agitation 3 minutes avant de réaliser la formette de papier. A partir de la procédure décrite ci-dessus, on obtient un PRH de 28%. L'addition du polyélectrolyte anionique, dont les groupements ioniques sont des carboxylates et non des sulfonates, n'apporte pas d'amélioration par rapport à l'addition du cationique seul.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de papier, permettant d'améliorer significativement et de manière non polluante sa résistance humide comportant l'addition successive à la suspension de fibres de cellulose entrant en caisse de tête d'un polyélectrolyte cationique porteur d'un groupement ammonium quaternaire et d'un polyélectrolyte anionique porteur de groupements sulfonates, caractérisé en ce que
- 5 - le polyélectrolyte cationique est un copolymère résultant de la copolymérisation de n molécules de monomère vinylique non chargé (A) et de m molécules d'un monomère vinylique (B) porteur d'un groupe ammonium quaternaire, le rapport molaire n/m étant compris entre 25 et 0,2, préférentiellement entre 5 et 0,5, la masse moléculaire du copolymère étant comprise entre 40.000 et $2 \cdot 10^6$, préférentiellement entre 100.000 et $1 \cdot 10^6$,
- 10 - le polyélectrolyte anionique est un copolymère résultant de la copolymérisation de m' molécules de monomère vinylique non chargé (A') et de n' molécules d'un monomère vinylique (B') porteur d'un groupe sulfonate, le rapport molaire m'/n' étant compris entre 25 et 0,2, préférentiellement entre 5 et 0,5, la masse moléculaire du copolymère étant comprise entre 40.000 et $2 \cdot 10^6$, préférentiellement entre 100.000 et $1 \cdot 10^6$.
- 15 - le polyélectrolyte cationique et le polyélectrolyte anionique sont dans un rapport pondéral efficace dont le domaine se situe entre environ 0,5 et 10.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyélectrolyte cationique résulte de la copolymérisation d'un monomère non chargé (A) constitué d'acrylamide ou de méthacrylamide et d'un monomère (B) de type acrylique, vinylique, allylique porteur d'un groupe ammonium quaternaire, répondant à une formule générale
- 30
- 35



dans lequel -Z- peut être -CO-O-R₁-, -CO-NR-R₁-, -CH₂-,
 -CH₂-O-R₁-, -CH₂-S-R₁-, -CH₂-NR-R₁-, -O-CO-R₁-,

5

où R est H ou CH₃,

où R₁ est un groupe alcoyle C₂ à C₁₁, de préférence
 éthylène ou propylène,

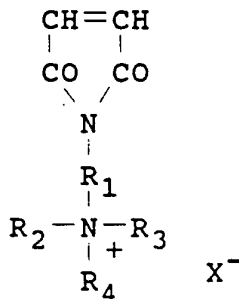
où R₂ et R₃ sont des groupes alcoyles, C₁ à C₄, de
 10 préférence méthyle, R₂ et R₃ pouvant constituer un cycle
 comportant ou non un hétéroatome azoté ou oxygéné,

où R₄ est un groupe alcoyle ayant 1-30 atomes de carbones,
 ou -[CH₂-CH(R)-O]_pH [avec prenant toute valeur statistique
 entre 1 et 3], ou -CH₂-CHOH-CH₂OH, ou -CH₂COO, ou
 15 -CH₂-COOR₅, R₅ y étant un groupement alcoyle, C₁ à C₂₂
 (alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ou
 alkylaryl),

où X est un anion Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃SO₄⁻, EtSO₄⁻, CH₃PO₄⁻,
 ou CH₃COO⁻.

20

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en
 ce que le polyélectrolyte cationique résulte de la
 copolymérisation de styrène comme monomère non chargé (A)
 et comme monomère (B) porteur de groupe ammonium
 25 quaternaire, de maléimides substituées de formule

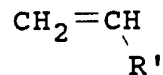


où R1, R2, R3, R4 et X⁻ ont les mêmes significations que dans la revendication 2.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le polyélectrolyte cationique est un copolymère d'acrylamide et de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le polyélectrolyte anionique résulte de la copolymérisation d'un monomère non chargé (A') constitué d'acrylamide, de méthacrylamide ou d'anhydride maléique et de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate (AMPS) ou d'un monomère (B') anionique de formule

15



où R' est un reste

- benzène sulfonate ou
- 20 - naphthalène sulfonate ou
- éthylène sulfonate ou
- propène sulfonate.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polyélectrolyte anionique résulte de la copolymérisation d'un monomère non chargé (A') constitué de styrène et de styrène sulfonate comme monomère anionique (B').

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polyélectrolyte anionique est un copolymère d'acrylamide et de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate (AMPS).

8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les polyélectrolytes cationiques et

anioniques sont utilisés à raison de 0,02 à 2,5% en poids par rapport au poids de la composition cellulosique entrant en caisse de tête.

5 9. Procédé selon les revendications 2 à 6, caractérisé en ce que le polyélectrolyte cationique est le copolymère d'acrylamide et de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium et que le copolymère anionique est le
10 sulfonate.

10 10. Procédé selon les revendications 2 et 9, caractérisé en ce que le copolymère d'acrylamide et de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium et le copolymère
15 d'acrylamide et de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate sont dans un rapport pondéral compris entre environ 1/0,6 et 1/1.

20 11. Papier à résistance humide supérieure à 50% et ne contenant ni formol ni AOX, tel qu'on peut l'obtenir selon le procédé des revendications 1 à 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 94/00626

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 D21H23/18 D21H21/20 D21H17/45 D21H17/42</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 D21H</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CA,A,1 110 019 (MITSUBISHI CHEMICAL) 6 October 1981 cited in the application see page 2, line 14 - page 5, line 21; claims 1-14</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP,A,0 362 770 (HERCULES) 11 April 1990 cited in the application see claims 1-21</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DATABASE PAPERCHEM,n 56-05894, Institute of Paper & FI-A-67735(Osakeyhtio) 31-01-1985 *the whole abstract* cited in the application</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	CA,A,1 110 019 (MITSUBISHI CHEMICAL) 6 October 1981 cited in the application see page 2, line 14 - page 5, line 21; claims 1-14	1	A	EP,A,0 362 770 (HERCULES) 11 April 1990 cited in the application see claims 1-21	1	A	DATABASE PAPERCHEM,n 56-05894, Institute of Paper & FI-A-67735(Osakeyhtio) 31-01-1985 *the whole abstract* cited in the application	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	CA,A,1 110 019 (MITSUBISHI CHEMICAL) 6 October 1981 cited in the application see page 2, line 14 - page 5, line 21; claims 1-14	1												
A	EP,A,0 362 770 (HERCULES) 11 April 1990 cited in the application see claims 1-21	1												
A	DATABASE PAPERCHEM,n 56-05894, Institute of Paper & FI-A-67735(Osakeyhtio) 31-01-1985 *the whole abstract* cited in the application													
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>														
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>2 September 1994</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>12.09.94</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Fouquier, J-P</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/FR 94/00626
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA-A-1110019	06-10-81	SE-B- 443818	10-03-86
		SE-A- 7804680	25-10-79
EP-A-0362770	11-04-90	AT-T- 109230	15-08-94
		AU-B- 619599	30-01-92
		AU-A- 4252389	05-04-90
		DE-D- 68917069	01-09-94
		JP-A- 2251696	09-10-90
		US-A- 5338406	16-08-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No
PCT/FR 94/00626

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 5 D21H23/18 D21H21/20 D21H17/45 D21H17/42		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 5 D21H		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CA,A,1 110 019 (MITSUBISHI CHEMICAL) 6 Octobre 1981 cité dans la demande voir page 2, ligne 14 - page 5, ligne 21; revendications 1-14 ---	1
A	EP,A,0 362 770 (HERCULES) 11 Avril 1990 cité dans la demande voir revendications 1-21 ---	1
A	DATABASE PAPERCHEM,n 56-05894, Institute of Paper& FI-A-67735(Osakeyhtio) 31-01-1985 *Resume en entier* cité dans la demande -----	
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A	document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	*T*
E	document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
L	document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	*X*
O	document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
P	document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	*Y*
		document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
		&
		document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
2 Septembre 1994	12.09.94	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Fouquier, J-P	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : membres de familles de brevets

De : le Internationale No
PCT/FR 94/00626

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CA-A-1110019	06-10-81	SE-B- 443818	10-03-86
		SE-A- 7804680	25-10-79
EP-A-0362770	11-04-90	AT-T- 109230	15-08-94
		AU-B- 619599	30-01-92
		AU-A- 4252389	05-04-90
		DE-D- 68917069	01-09-94
		JP-A- 2251696	09-10-90
		US-A- 5338406	16-08-94