

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 108 329**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **20 02772**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 F 2/32** (2019.12), **C 08 L 79/02**, **D 21 H 17/37**,
C 08 L 33/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.03.20.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.09.21 Bulletin 21/38.

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

⑥0 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) : HUND René, FAUCHER Gatien et
FOUGEROUSE Damien.

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

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Laurent & Charras.

⑤4 **NOUVEAUX COMPLEXES DE POLYMERES HYDROSOLUBLES SOUS FORME D'EMULSION INVERSE ET
LEURS UTILISATIONS.**

⑤7 **NOUVEAUX COMPLEXES DE POLYMERES
HYDROSOLUBLES ET LEURS UTILISATIONS**

La présente invention concerne un complexe de poly-
mères obtenu par polymérisation en émulsion inverse de
monomères hydrosolubles : en présence d'un polymère
hôte hydrosoluble cationique comprenant des fonctions
amine.

FR 3 108 329 - A1



Description

Titre de l'invention : NOUVEAUX COMPLEXES DE POLYMERES HYDROSOLUBLES SOUS FORME D'EMULSION INVERSE ET LEURS UTILISATIONS

Domaine de l'invention

- [0001] La présente invention concerne un complexe de polymères hydrosolubles issu de la polymérisation en émulsion inverse d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles en présence d'un polymère préalablement préparé.
- [0002] Un autre aspect de l'invention concerne l'utilisation de ce complexe en tant qu'agent d'égouttage et notamment pour leur mise en œuvre dans la fabrication du papier, du carton ou analogue.

Etat antérieur de la technique

- [0003] Le brevet US 9,546,246 de la Demanderesse permet de palier le problème de déphasage entre polymères. Ce brevet décrit un complexe de polymères et son utilisation en tant qu'agent de traitement de charges minérales et notamment pour sa mise en œuvre dans la fabrication du papier, du carton ou analogue.
- [0004] Les brevets US 7,001,953 et US 8,021,516 décrivent des polymères hydrosolubles pouvant être utilisés dans le traitement des boues et dans la fabrication du papier. Ces polymères sont obtenus par polymérisation de monomères en présence d'un polymère qui a été préparé préalablement et de manière indépendante. Comme indiqué dans ces documents, le polymère déjà synthétisé et le polymère en cours de synthèse, ne se greffent substantiellement pas.
- [0005] Le document EP 262 945 A2 présente des mélanges d'agents de floculation cationiques composés de deux polymères différents et leurs méthodes de production. Les agents sont formés par polymérisation de monomères cationiques en un composant polymère cationique de haut poids moléculaire (floculant) en présence d'un composant polymère cationique de bas poids moléculaire (coagulant). Les propriétés de ces agents de floculation ne satisfont pas aux exigences de rapidité et d'efficacité imposées par les procédés techniques de floculation.
- [0006] Quoiqu'il en soit, il existe une demande de complexe de polymères qui soit stable et qui soit satisfaisant au niveau des propriétés d'égouttage lors de leur mise en œuvre dans la fabrication du papier, du carton ou analogue.

Exposé de l'invention

- [0007] La présente invention concerne un complexe de polymères comprenant un polymère hydrosoluble cationique (polymère hôte) et un ou plusieurs monomères hydrosolubles polymérisés en présence dudit polymère hôte hydrosoluble.

- [0008] Le terme « hydrosoluble » désigne un composé (notamment un complexe de polymères ou un polymère ou un monomère) formant une solution aqueuse sans particules insolubles lorsqu'il est ajouté sous agitation pendant 4 heures à 25°C à une concentration de 20 g.L⁻¹ dans l'eau.
- [0009] Plus précisément, l'objet de la présente invention concerne un complexe de polymères obtenu par polymérisation en émulsion inverse de monomères hydrosolubles en présence d'un (ou plusieurs) polymère hôte hydrosoluble cationique comprenant des fonctions amine.
- [0010] Dans le complexe ainsi obtenu, le(s) polymère(s) résultant de la polymérisation des monomères se ramifie avec le polymère hôte. Il ne s'agit pas d'un mélange de polymères mais d'un complexe dans lequel le polymère hôte joue le rôle d'agent de transfert, lors de la polymérisation des monomères.
- [0011] L'agent de transfert, en l'occurrence le polymère hôte, permet de contrôler la longueur des chaînes polymériques formées pendant la polymérisation des monomères hydrosolubles.
- [0012] Par polymère, on entend un homopolymère ou un copolymère issu de la polymérisation de monomères respectivement identiques ou distincts.
- [0013] Un autre aspect de l'invention est l'utilisation de ce complexe de polymères hydrosolubles en tant qu'agent de d'égouttage et d'abattement de la turbidité dans la fabrication de papiers, de cartons ou d'analogues.
- * Polymère hôte**
- [0014] Le polymère hôte est avantageusement une polyamine choisie dans le groupe comprenant la poly-(diméthylamine (co) épichlorhydrine) et la poly (diméthylamine-co-épichlorohydrine-co-éthylènediamine). Préférentiellement, la polyamine est un poly (diméthylamine-co-épichlorohydrine-co-éthylènediamine).
- [0015] Selon variante de l'invention, le polymère hôte peut être un poly(épichlorhydrine-diméthylamine) comprenant généralement l'unité de répétition - [N⁺(CH₃)₂CH₂CHOHCH₂]Cl⁻. La poly(épichlorhydrine-diméthylamine) peut être obtenue par la réaction entre la diméthylamine et l'épichlorhydrine, avantageusement dans un rapport stœchiométrique.
- [0016] Selon une autre variante de l'invention, le polymère hôte peut être une poly(diméthylamine-co-épichlorhydrine-coéthylènediamine). Les polymères de ce type peuvent être obtenus en faisant réagir de la diméthylamine, de l'éthylènediamine et de l'épichlorhydrine
- [0017] Selon une caractéristique préférée de l'invention, le polymère hôte est structuré. En d'autres termes, il peut avantageusement présenter une forme ramifiée, ou star (en forme d'étoile), ou comb (en forme de peigne).
- [0018] Selon l'invention le polymère hôte a un poids moléculaire d'au moins 1000 g/mol, de

préférence d'au moins 2000 g/mol, et encore plus préférentiellement d'au moins 5000 g/mol. En général, le poids moléculaire du polymère hôte est avantageusement inférieur à 2 millions g/mol plus avantageusement inférieur à 1 million g/mol.

*** Le complexe de polymères hydrosolubles**

- [0019] Il est issu de la polymérisation en émulsion inverse de monomères hydrosolubles au cours de laquelle le polymère hôte préexistant joue le rôle d'agent de transfert.
- [0020] Le ou les monomères hydrosolubles mis en œuvre lors de la préparation du complexe de polymères hydrosolubles peuvent notamment être au moins un monomère cationique et/ou au moins un monomère non ionique et/ou au moins un monomère anionique. Il peut également s'agir de monomère(s) zwitterionique(s). Préférentiellement, les monomères hydrosolubles mis en œuvre lors de la préparation du complexe de polymères hydrosolubles sont au moins un monomère cationique et au moins un monomère non ionique.
- [0021] Le ou les monomères cationiques pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être avantageusement choisis parmi les sels de diallyldialkyl ammonium comme le chlorure de diallyl diméthyl ammonium (DADMAC) ; les sels acidifiés ou quaternisés d'acrylates et méthacrylates de dialkylaminoalkyle, en particulier d'acrylate de dialkylaminoéthyle (ADAME) et de méthacrylate de dialkylaminoéthyle (MADAME) ; les sels acidifiés ou quaternisés de dialkyl-aminoalkylacrylamides ou méthacrylamides, comme par exemple le méthacrylamido-propyl triméthyl ammonium chlorure (MAPTAC), l'acrylamido-propyl triméthyl ammonium chlorure (APTAC) et les produits de Mannich comme les dialkylaminométhylacrylamides quaternisés.
- [0022] Les groupements « alkyle » de ces monomères peuvent être linéaires, cycliques (substitués ou non) ou ramifiés. Ils peuvent être identiques ou non. Ils présentent un nombre d'atomes de carbone avantageusement compris entre 1 et 10, plus avantageusement entre 1 et 8, encore plus avantageusement entre 1 et 4. Il s'agit préférentiellement d'un groupe méthyl ou éthyl.
- [0023] Les sels acidifiés sont obtenus par les moyens connus de l'homme de métier, et notamment par protonation. Les sels quaternisés sont également obtenus par les moyens connus de l'homme du métier notamment, par réaction avec un halogénure d'alkyle, un halogénure d'aryle, par exemple le chlorure de benzyle, le chlorure de méthyle (MeCl), les chlorures d'aryle, d'alkyle, ou le diméthylsulfate.
- [0024] Selon l'invention, la proportion en monomère cationique mis en œuvre est avantageusement comprise entre 1 %mol et 80 %mol, de préférence entre 2 %mol et 60 %mol, et encore plus préférentiellement entre 5 %mol et 40 %mol, par rapport au nombre total de monomères hydrosolubles mis en œuvre.
- [0025] Le ou les monomères non ioniques pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être choisis parmi l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-isopropylacrylamide,

le N,N-diméthylacrylamide et le N-méthylolacrylamide. Egalement, peuvent être utilisés la N-vinylformamide, le N-vinyl acetamide, la N-vinylpyridine et la N-vinylpyrrolidone, l'acryloyl morpholine (ACMO) et la diacétone acrylamide. Un monomère non ionique préféré est l'acrylamide.

[0026] Selon l'invention, la proportion en monomère non ionique mis en œuvre est avantageusement comprise entre 20 %mol et 99 %mol, de préférence entre 40 %mol et 98 %mol, et encore plus préférentiellement entre 60 %mol et 95 %mol, par rapport au nombre total de monomères hydrosolubles mis en œuvre.

[0027] Le ou les monomères anioniques pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être choisis dans un large groupe. Ces monomères peuvent présenter des fonctionnalités vinyliques, notamment acryliques, maléiques, fumariques, allyliques et contenir un groupe carboxylate, phosphonate, phosphate, sulfate, sulfonate, ou un autre groupe à charge anionique. Le monomère peut être acide ou bien sous forme de sel ou de métal alcalino terreux, de métal alcalin ou d'ammonium (avantageusement ammonium quaternaire) correspondant d'un tel monomère. Des exemples de monomères convenables comprennent l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les monomères de type acide fort présentant par exemple une fonction de type acide sulfonique ou acide phosphonique tels que l'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique, l'acide styrène sulfonique, et les sels de ces monomères solubles dans l'eau d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, et d'ammonium. Un monomère préféré est l'acide acrylique.

[0028] Selon l'invention la proportion en monomère anionique mis en œuvre est avantageusement comprise entre 0 %mol et 80 %mol, de préférence entre 1 %mol et 60 %mol, et encore plus préférentiellement entre 2 %mol et 40 %mol, par rapport au nombre total de monomères hydrosolubles mis en œuvre.

[0029] Le ratio massique monomère hydrosolubles / polymère hôte est préférentiellement compris entre 99 / 1 et 1 / 99, plus préférentiellement compris entre 95 / 5 et 40 / 60.

[0030] Selon l'invention, le complexe de polymères est avantageusement obtenu par polymérisation en émulsion inverse. La polymérisation en émulsion inverse couvre également la polymérisation en microémulsion inverse. Cette technique de polymérisation est bien connue de l'homme de métier. Elle consiste à mettre en émulsion, dans une phase huile, une phase aqueuse contenant le ou les monomères. Cette émulsification se fait généralement grâce à un tensioactif eau dans huile. Après polymérisation du ou des monomères, un tensioactif huile dans eau est éventuellement ajouté pour faciliter, ultérieurement, l'inversion de l'émulsion dans l'eau.

[0031] A la fin de la réaction de polymérisation, il est possible que l'émulsion obtenue soit

diluée ou concentrée. En particulier, il est possible de concentrer, par exemple par distillation, l'émulsion. Une telle concentration sera menée avec ou sans introduction au préalable d'un agent émulsifiant du type huile dans eau (H/E).

- [0032] De manière avantageuse, le procédé de préparation du complexe de polymères peut comprendre les étapes suivantes :
- préparation d'une phase aqueuse comprenant au moins un polymère hôte et des monomères hydrosolubles ;
 - émulsification de ladite solution aqueuse dans une phase huile ;
 - obtention du complexe de polymères par polymérisation des monomères hydrosolubles.
- [0033] Préférentiellement, lors de la préparation du complexe, le polymère hôte est introduit dans le réacteur avec les monomères. La polymérisation est ensuite initiée par ajout des catalyseurs.
- [0034] De manière préférentielle la polymérisation s'effectue en l'absence d'agent ramifiant ou réticulant de type polyfonctionnel éthylénique, par exemple en l'absence de N,N-méthylène-bis-acrylamide. Elle est avantageusement réalisée en l'absence d'agent ramifiant ou réticulant de poids moléculaire inférieur à 200g g/mol.
- [0035] Un autre aspect de l'invention est l'utilisation des complexes de polymères hydrosolubles dans la fabrication de papiers, de cartons ou d'analogues.
- [0036] Le procédé de fabrication de papier, carton ou analogues, selon l'invention peut comprendre les étapes suivantes, sur une machine à papier :
- mise en suspension aqueuse de fibres, avantageusement de fibres cellulosiques ;
 - addition du complexe de polymères objet de l'invention dans la suspension aqueuse de fibres ;
 - formation d'une feuille de papier, carton ou analogue sur la toile de la machine à papier ;
 - séchage de la feuille.
- [0037] Le complexe de polymères peut être ajouté à la suspension de fibres, en un ou plusieurs points d'injection, dans la pâte diluée et/ou dans la pâte épaisse.
- [0038] De manière préférée, le complexe est ajouté avant la pompe de mélange, dans la pâte épaisse.
- [0039] Les diverses étapes du procédé de fabrication de papier, carton ou analogues sont conformes aux techniques faisant partie des connaissances de l'homme du métier.
- [0040] La quantité de complexe ajouté est avantageusement comprise entre 3 g de matière active/tonne de fibres (poids sec en fibres, avantageusement cellulosiques) et 10000 g/T, préférentiellement entre 10 g/T et 7000g/T et encore plus préférentiellement entre 30 g/T et 3000 g/T.
- [0041] Les exemples ci-après illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Liste des figures

- [0042] [fig.1] La figure 1 représente un graphique de la viscosité UL par rapport au ratio monomère/polyamine.
- [0043] [fig.2] La figure 2 illustre le pourcentage, par rapport à un test de référence (blanc), de l'amélioration du drainage en pâte épaisse et mesure de la turbidité.
- [0044] [fig.3] La figure 3 illustre le pourcentage, par rapport à un test de référence (blanc), de l'amélioration de l'égouttage sous vide en pâte diluée et mesure de la turbidité.
- [0045] [fig.4] La figure 4 illustre la performance d'égouttage sous vide en pâte diluée et la mesure de la turbidité, par rapport à un test de référence (blanc).
- [0046] [fig.5] La figure 5 illustre la valeur de la siccité avant pressage, par rapport à un test de référence (blanc).
- [0047] [fig.6] La figure 6 illustre le pourcentage, par rapport à un test de référence (blanc), de l'amélioration de l'égouttage sous vide en pâte diluée et la mesure de la turbidité.
- [0048] [fig.7] La figure 7 illustre la performance d'égouttage sous vide en pâte diluée et la mesure de la turbidité, par rapport à un test de référence (blanc).

Exemples de réalisation de l'invention

[0049] Dans les exemples qui suivent :

- La polyamine H-1 est un poly (diméthylamine/ épichlorohydrine/ éthylènediamine), structuré, de viscosité Brookfield 850cps (Module LV2, 30 tr.min⁻¹, 23°C) à 50% de matière active en poids dans l'eau.
- La polyamine H-2 est un poly-(diméthylamine/ épichlorhydrine), linéaire, de viscosité Brookfield 30cps (Module LV1, 60 tr.min⁻¹, 23°C) à 50% de matière active en poids dans l'eau.

* Synthèse d'un polymère en émulsion inverse P1

- [0050] La phase aqueuse est préparée en ajoutant 359.8g d'acrylamide (solution à 50% en poids dans l'eau), 262.6g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl (solution à 80% en poids dans l'eau) et 90.2g d'eau. Le pH de la solution est ajusté entre 4 et 5 avec de l'acide adipique. On ajoute ensuite 100-250 ppm/MS (masse en monomères secs) de bromate de potassium et 800-1500 ppm/MS de diéthylentriaminepentaacétate de sodium en tant qu'initiateurs.
- [0051] La phase organique est préparée en ajoutant dans un réacteur 234.2g d'huile Exxsol D100S, 4.7g de monooléate de sorbitan, 8.2g monooléate de sorbitan 3 OE (groupement oxyéthylène), 11.1g de monooléate de sorbitan 5 OE (groupement oxyéthylène) et 4.8g de polymère tensioactif huile dans eau (Rhodibloc RS).
- [0052] On transfère ensuite la phase aqueuse dans la phase organique puis on émulsifie, par exemple à l'Ultra-Turax, à 8000tr/min pendant 1 minute afin d'obtenir une émulsion inverse uniforme.

- [0053] L'émulsion inverse est désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est initiée par addition de bisulfite de sodium et on maintient la température à 55°C pendant 1h30 environ. Le milieu réactionnel est enfin traité avec un excès de bisulfite de sodium pour réduire les monomères libres.
- [0054] L'émulsion inverse réalisée, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 4.21cps pour une matière active de 39% en poids.
- * Synthèse du polymère en émulsion inverse P2**
- [0055] La phase aqueuse est préparée en ajoutant 491.3g d'acrylamide (solution à 50% en poids dans l'eau), 92.9g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl (solution à 80% en poids dans l'eau) et 149.2g d'eau. Le pH de la solution est ajusté entre 4 et 5 avec de l'acide adipique. On ajoute ensuite 100-250 ppm/MS de bromate de potassium et 800-1500 ppm/MS de diéthylentriaminepentaacétate de sodium en tant qu'initiateurs.
- [0056] La phase organique est préparée en ajoutant dans un réacteur 213.2g d'huile Exxsol D100S, 26g de monooléate de sorbitan et 3.8g de polymère tensioactif (Rhodibloc RS).
- [0057] On transfère ensuite la phase aqueuse dans la phase organique puis on émulsifie, par exemple à l'Ultra-Turax, à 8000tr/min pendant 1 minute afin d'obtenir une émulsion inverse uniforme.
- [0058] L'émulsion inverse est désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est initiée par addition de bisulfite de sodium et on maintient la température à 55°C pendant 1h30 environ. Le milieu réactionnel est enfin traité avec un excès de bisulfite de sodium pour réduire les monomères libres.
- [0059] L'émulsion inverse réalisée, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 4.26cps pour une matière active de 32% en poids.
- [0060] *** Synthèse d'un complexe en émulsion inverse selon l'invention (I-1)**
- [0061] La phase aqueuse est préparée en ajoutant 369.1g d'acrylamide (solution à 50% en poids dans l'eau), 256.8g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl (solution à 80% en poids dans l'eau), 2.2g d'eau et 82.5g de polyamine H-1. Le pH de la solution est ajusté entre 4 et 5 avec de l'acide adipique. On ajoute ensuite 100-250 ppm/MS de bromate de potassium et 800-1500 ppm/MS de diéthylentriaminepentaacétate de sodium en tant qu'initiateurs.
- [0062] La phase organique est préparée en ajoutant dans un réacteur 234.2g d'huile Exxsol D100S, 4.7g de Monooléate de sorbitan, 8.2g Monooléate de sorbitan 3 OE (groupement oxyéthylène), 11.1g de Monooléate de sorbitan 5 OE (groupement oxyéthylène) et 4.8g de polymère tensioactif (Rhodibloc RS).
- [0063] On transfère ensuite la phase aqueuse dans la phase organique puis on émulsifie, par exemple à l'Ultra-Turax, à 8000tr/min pendant 1 minute afin d'obtenir une émulsion

inverse uniforme.

- [0064] L'émulsion inverse est désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est initiée par addition de bisulfite de sodium et on maintient la température à 55°C pendant 1h30 environ. Le milieu réactionnel est enfin traité avec un excès de bisulfite de sodium pour réduire les monomères libres.
- [0065] L'émulsion inverse réalisée, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 3.81cps pour une matière active de 43.1% en poids.
- [0066] * **Synthèse d'un complexe en émulsion inverse selon l'invention (I-2)**
- [0067] La phase aqueuse est préparée en ajoutant 290.6g d'acrylamide (solution à 50% en poids dans l'eau), 212.1g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl (solution à 80% en poids dans l'eau), 1g d'eau et 213.4g de polyamine H-1. Le pH de la solution est ajusté entre 4 et 5 avec de l'acide adipique. On ajoute ensuite 100-250 ppm/MS de bromate de potassium et 800-1500 ppm/MS de diéthylentriaminepentaacétate de sodium en tant qu'initiateurs.
- [0068] La phase organique est préparée en ajoutant dans un réacteur 234.2g d'huile Exxsol D100S, 4.7g de Monooléate de sorbitan, 8.2g Monooléate de sorbitan 3 OE (groupement oxyéthylène), 11.1g de Monooléate de sorbitan 5 OE (groupement oxyéthylène) et 4.8g de polymère tensioactif (Rhodibloc RS).
- [0069] On transfère ensuite la phase aqueuse dans la phase organique puis on émulsifie, par exemple à l'Ultra-Turax, à 8000tr/min pendant 1 minute afin d'obtenir une émulsion inverse uniforme.
- [0070] L'émulsion inverse est désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est initiée par addition de bisulfite de sodium et on maintient la température à 55°C pendant 1h30 environ. Le milieu réactionnel est enfin traité avec un excès de bisulfite de sodium pour réduire les monomères libres.
- [0071] L'émulsion inverse réalisée, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 3.71cps pour une matière active de 42.1% en poids.
- [0072] * **Synthèse d'un complexe en émulsion inverse selon l'invention (I-3)**
- [0073] La phase aqueuse est préparée en ajoutant 287.8g d'acrylamide (solution à 50% en poids dans l'eau), 210.1g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl (solution à 80% en poids dans l'eau), 0.7g d'eau et 237.5g de polyamine H-1. Le pH de la solution est ajusté entre 4 et 5 avec de l'acide adipique. On ajoute ensuite 100-250 ppm/MS de bromate de potassium et 800-1500 ppm/MS de diéthylentriaminepentaacétate de sodium en tant qu'initiateurs.
- [0074] La phase organique est préparée en ajoutant dans un réacteur 214.2g d'huile Exxsol D100S, 4.7g de Monooléate de sorbitan, 8.2g Monooléate de sorbitan 3 OE

(groupement oxyéthylène), 11.1g de Monooléate de sorbitan 5 OE (groupement oxyéthylène) et 4.8g de polymère tensioactif (Rhodibloc RS).

[0075] On transfère ensuite la phase aqueuse dans la phase organique puis on émulsifie, par exemple à l'Ultra-Turax, à 8000tr/min pendant 1 minute afin d'obtenir une émulsion inverse uniforme.

[0076] L'émulsion inverse est désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est initiée par addition de bisulfite de sodium et on maintient la température à 55°C pendant 1h30 environ. Le milieu réactionnel est enfin traité avec un excès de bisulfite de sodium pour réduire les monomères libres.

[0077] L'émulsion inverse réalisée, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 3.46cps pour une matière active de 43.1% en poids.

[0078] * **Synthèse d'un complexe en émulsion inverse selon l'invention (I-4)**

[0079] La phase aqueuse est préparée en ajoutant 250.9g d'acrylamide (solution à 50% en poids dans l'eau), 183.1g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl (solution à 80% en poids dans l'eau), 0.9g d'eau et 280.1g de polyamine H-1. Le pH de la solution est ajusté entre 4 et 5 avec de l'acide adipique. On ajoute ensuite 100-250 ppm/MS de bromate de potassium et 800-1500 ppm/MS de diéthylentriaminepentaacétate de sodium en tant qu'initiateurs.

[0080] La phase organique est préparée en ajoutant dans un réacteur 234.2g d'huile Exxsol D100S, 4.7g de Monooléate de sorbitan, 8.2g Monooléate de sorbitan 3 OE (groupement oxyéthylène), 11.1g de Monooléate de sorbitan 5 OE (groupement oxyéthylène) et 4.8g de polymère tensioactif (Rhodibloc RS).

[0081] On transfère ensuite la phase aqueuse dans la phase organique puis on émulsifie, par exemple à l'Ultra-Turax, à 8000tr/min pendant 1 minute afin d'obtenir une émulsion inverse uniforme.

[0082] L'émulsion inverse est désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est initiée par addition de bisulfite de sodium et on maintient la température à 55°C pendant 1h30 environ. Le milieu réactionnel est enfin traité avec un excès de bisulfite de sodium pour réduire les monomères libres.

[0083] L'émulsion inverse réalisée, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 3.01cps pour une matière active de 41.2% en poids.

[0084] * **Synthèse d'un complexe en émulsion inverse selon l'invention (I-5)**

[0085] La phase aqueuse est préparée en ajoutant 184.5g d'acrylamide (solution à 50% en poids dans l'eau), 134.7g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl (solution à 80% en poids dans l'eau), 0.5g d'eau et 396g de polyamine H-1. Le pH de la solution est ajusté entre 4 et 5 avec de l'acide adipique. On ajoute ensuite 100-250 ppm/MS de bromate

de potassium et 800-1500 ppm/MS de diethylenetriaminepentaacétate de sodium en tant qu'initiateurs.

- [0086] La phase organique est préparée en ajoutant dans un réacteur 234.2g d'huile Exxsol D100S, 4.7g de Monooléate de sorbitan, 8.2g Monooléate de sorbitan 3 OE (groupement oxyéthylène), 11.1g de Monooléate de sorbitan 5 OE (groupement oxyéthylène) et 4.8g de polymère tensioactif (Rhodibloc RS).
- [0087] On transfère ensuite la phase aqueuse dans la phase organique puis on émulsifie, par exemple à l'Ultra-Turax, à 8000tr/min pendant 1 minute afin d'obtenir une émulsion inverse uniforme.
- [0088] L'émulsion inverse est désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est initiée par addition de bisulfite de sodium et on maintient la température à 55°C pendant 1h30 environ. Le milieu réactionnel est enfin traité avec un excès de bisulfite de sodium pour réduire les monomères libres.
- [0089] L'émulsion inverse réalisée, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 2.51cps pour une matière active de 39.8% en poids.
- [0090] * **Synthèse d'un complexe en émulsion inverse selon l'invention (I-6)**
- [0091] La phase aqueuse est préparée en ajoutant 439.1g d'acrylamide (solution à 50% en poids dans l'eau), 83.1g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl (solution à 80% en poids dans l'eau), 0.2g d'eau et 214g de polyamine H-1. Le pH de la solution est ajusté entre 4 et 5 avec de l'acide adipique. On ajoute ensuite 100-250 ppm/MS de bromate de potassium et 800-1500 ppm/MS de diethylenetriaminepentaacétate de sodium en tant qu'initiateurs.
- [0092] La phase organique est préparée en ajoutant dans un réacteur 213.2g d'huile Exxsol D100S, 26g de Monooléate de sorbitan et 3.8g de polymère tensioactif (Rhodibloc RS).
- [0093] On transfère ensuite la phase aqueuse dans la phase organique puis on émulsifie, par exemple à l'Ultra-Turax, à 8000tr/min pendant 1 minute afin d'obtenir une émulsion inverse uniforme.
- [0094] L'émulsion inverse est désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est initiée par addition de bisulfite de sodium et on maintient la température à 55°C pendant 1h30 environ. Le milieu réactionnel est enfin traité avec un excès de bisulfite de sodium pour réduire les monomères libres.
- [0095] L'émulsion inverse réalisée, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 3.61cps pour une matière active de 39.3% en poids.
- [0096] * **Synthèse d'un complexe en émulsion inverse selon l'invention (I-7)**
- [0097] La phase aqueuse est préparée en ajoutant 287.8g d'acrylamide 50% en poids dans

l'eau, 210.1g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl 80% en poids dans l'eau, 0.7g d'eau et 237.5g de polyamine H-2. Le pH de la solution est ajusté entre 4 et 5 avec de l'acide adipique. On ajoute ensuite 100-250 ppm/MS de bromate de potassium et 800-1500 ppm/MS de diéthylentriaminepentaacétate de sodium en tant qu'initiateurs.

[0098] La phase organique est préparée en ajoutant dans un réacteur 214.2g d'huile Exxsol D100S, 4.7g de Monooléate de sorbitan, 8.2g Monooléate de sorbitan 3 OE (groupe oxyéthylène), 11.1g de Monooléate de sorbitan 5 OE (groupe oxyéthylène) et 4.8g de polymère tensioactif (Rhodibloc RS).

[0099] On transfère ensuite la phase aqueuse dans la phase organique puis on émulsifie, par exemple à l'Ultra-Turax, à 8000tr/min pendant 1 minute afin d'obtenir une émulsion inverse uniforme.

[0100] L'émulsion inverse est désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est initiée par addition de bisulfite de sodium à l'aide d'un pousse-seringue. élévation puis maintien de la température à 55°C pendant 1h30 environ. Le milieu réactionnel est enfin traité avec un excès de bisulfite de sodium pour réduire les monomères libres.

[0101] L'émulsion inverse réalisée, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 3.31cps pour une matière active de 43.1% en poids.

[0102] * **Synthèse d'un complexe en émulsion inverse selon l'invention (I-8)**

[0103] La phase aqueuse est préparée en ajoutant 537.3g d'acrylamide 50% en poids dans l'eau, 101.7g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl 80% en poids dans l'eau, 0.7g d'eau et 73g de polyamine H-1. Le pH de la solution est ajusté entre 4 et 5 avec de l'acide adipique. On ajoute ensuite 100-250 ppm/MS de bromate de potassium et 800-1500 ppm/MS de diéthylentriaminepentaacétate de sodium en tant qu'initiateurs.

[0104] La phase organique est préparée en ajoutant dans un réacteur 210.3g d'huile Exxsol D100S, 25.9g de Monooléate de sorbitan et 3.7g de polymère tensioactif (Rhodibloc RS).

[0105] On transfère ensuite la phase aqueuse dans la phase organique puis on émulsifie, par exemple à l'Ultra-Turax, à 8000tr/min pendant 1 minute afin d'obtenir une émulsion inverse uniforme.

[0106] L'émulsion inverse est désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est initiée par addition de bisulfite de sodium à l'aide d'un pousse-seringue. élévation puis maintien de la température à 55°C pendant 1h30 environ. Le milieu réactionnel est enfin traité avec un excès de bisulfite de sodium pour réduire les monomères libres.

[0107] L'émulsion inverse réalisée, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 4.01cps pour une matière active

de 38.6% en poids.

[0108] * **Synthèse d'un complexe en émulsion inverse selon l'invention (I-9)**

[0109] La phase aqueuse est préparée en ajoutant 280.5g d'acrylamide (solution à 50% en poids dans l'eau), 204.7g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl (solution à 80% en poids dans l'eau), 0.7g d'eau et 227.5g de polyamine H-1. Le pH de la solution est ajusté entre 4 et 5 avec de l'acide adipique. On ajoute 2-25ppm/MS d'hypophosphite de sodium en tant qu'agent limitant ainsi que 2-25ppm/MS de méthylène bis acrylamide en tant qu'agent réticulant. On ajoute ensuite 100-250 ppm/MS de bromate de potassium et 800-1500 ppm/MS de diéthylènetriaminepentaacétate de sodium en tant qu'initiateurs.

[0110] La phase organique est préparée en ajoutant dans un réacteur 211.2g d'huile Exxsol D100S, 4.7g de Monooléate de sorbitan, 8.2g Monooléate de sorbitan 3 OE (groupement oxyéthylène), 11.1g de Monooléate de sorbitan 5 OE (groupement oxyéthylène) et 4.8g de polymère surfactant (Rhodibloc RS).

[0111] On transfère ensuite la phase aqueuse dans la phase organique puis on émulsifie à l'Ultra-Turax à 8000tr/min pendant 1 minute afin d'obtenir une émulsion inverse uniforme.

[0112] L'émulsion inverse est désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 30 min. La polymérisation est initiée par addition de bisulfite de sodium et on maintient la température à 55°C pendant 1h30 environ. Le milieu réactionnel est enfin traité avec un excès de bisulfite de sodium pour réduire les monomères libres.

[0113] L'émulsion inverse réalisée, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 2.31cps pour une matière active de 41.8%.

[0114] Concernant la stabilité des émulsions inverses selon l'invention (I-1 à I-9), nous n'observons aucun déphasage après plusieurs semaines de stockage à température ambiante.

[0115] * **Synthèse d'un mélange de polymères en émulsion inverse (M-1)**

[0116] Dans un bécher d'1L, on pèse 767.8g de l'émulsion P2 que l'on place sous agitation grâce à une pâle d'agitation de type demi-lune. On ajoute 205.2g de polyamine H-1 lentement puis on laisse le mélange sous agitation pendant 10 minutes afin de s'assurer de son homogénéité. Le mélange présente une matière active de 35.8% en poids. On observe un déphasage du mélange après une semaine de stockage à température ambiante.

[0117] * **Synthèse d'un mélange de polymères en émulsion inverse (M-2)**

[0118] Dans un bécher d'1L, on pèse 571.8g de l'émulsion P1 que l'on place sous agitation grâce à une pâle d'agitation de type demi-lune. On ajoute 300g de polyamine H-1 lentement puis on laisse le mélange sous agitation pendant 10 minutes afin de s'assurer

de son homogénéité. Le mélange présente une matière active de 38.2% en poids. On observe un déphasage du mélange après une semaine de stockage à température ambiante.

[0119] * **Synthèse d'un mélange de polymères en émulsion inverse (M-3)**

[0120] Dans un bécher d'1L, on pèse 759.9g de l'émulsion P2 que l'on place sous agitation grâce à une pâle d'agitation de type demi-lune. On ajoute 54g de polyamine H-1 lentement puis on laisse le mélange sous agitation pendant 10 minutes afin de s'assurer de son homogénéité. Le mélange présente une matière active de 33.2% en poids. On observe un déphasage du mélange après une semaine de stockage à température ambiante.

[0121] * **Synthèse d'un polymère sous forme de poudre (C-1)**

[0122] Dans un réacteur de polymérisation, on charge 748.7g d'acrylamide 50%, 126.2g d'acrylate de diméthylaminoéthyle, MeCl 80%, 431.5g d'eau et 95g de polyamine H-1. Le pH de la solution est ajusté entre 3 et 4 avec de l'acide adipique. La solution est refroidie à une température entre 0 et 2°C puis désoxygénée avec un barbotage d'azote pendant 15 minutes. On ajoute ensuite 1-15 ppm/MS de persulfate de sodium et 1-15 ppm/MS de Sel de Mohr en tant qu'initiateurs.

[0123] La température de réaction augmente de 0 à 90°C et on obtient le polymère sous forme de gel. Ce gel est découpé, haché, séché pendant 45 minutes à une température de 75°C, broyé et enfin tamisé. On obtient ainsi un polymère sous forme poudre avec une taille de particule inférieure ou égale à 1mm.

[0124] Le polymère sous forme poudre réalisé, on mesure la viscosité Brookfield (Module UL, NaCl 1M, 60 tr.min⁻¹, 23°C). On obtient une viscosité UL de 3.76cps pour une matière active de 92.8% en poids dans l'eau.

[0125]

[Tableaux1]

Nom	Forme	Monomère cationique (%mol)	Type PA	% massique monomères/ polyamine	%MA	UL (cps)
P-1	Emulsion	30	NA	100/0	39	4.21
P-2	Emulsion	10	NA	100/0	32	4.26
H-1	Liquide	NA	H-1	0/100	50	NA
H-2	Liquide	NA	H-2	0/100	50	NA
I-1	Emulsion	30	H-1	90/10	43	3.81
I-2	Emulsion	30	H-1	75/25	42	3.71
I-3	Emulsion	30	H-1	70/30	43	3.46
I-4	Emulsion	30	H-1	66/34	41	3.01
I-5	Emulsion	30	H-1	50/50	40	2.51
I-6	Emulsion	10	H-1	70/30	39	3.61
I-7	Emulsion	30	H-2	70/30	43	3.31
I-8	Emulsion	10	H-1	90/10	39	4.01
I-9	Emulsion	30	H-1	70/30	42	2.31
M-1	Mélange	10	H-1	70/30	36	4.26
M-2	Mélange	30	H-1	70/30	38	4.21
M-3	Mélange	10	H-1	90/10	33	4.26
C-1	Poudre	10	H-1	90/10	93	3.76

[0126] *Tableau 1 : récapitulatif des exemples et des contre-exemples (PA = polyamine, %MA = pourcentage de matière active en poids)*

*** Procédures de tests d'évaluations**

*** Pâte fibres recyclées :**

[0127] La pâte humide est obtenue par désintégration de pâte sèche afin d'obtenir une concentration aqueuse finale de 4% massique dans l'eau pour réaliser la pâte épaisse, que l'on dilue dans l'eau à 1% massique pour obtenir la pâte diluée. Il s'agit d'une pâte à pH neutre composée à 100% de fibres de cartons recyclées.

*** Mesure de la viscosité UL :**

[0128] 500mg de polymère (résultant de la polymérisation des monomères, selon l'invention ou non) sont ajoutés dans 490ml d'eau déionisée. Après dissolution complète, 29,25 grammes de NaCl sont ajoutés.

[0129] La viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield digitale DVII+ sur une vitesse de rotation à 60 tours/minute à 25°C (module UL).

*** Evaluation des performances d'égouttage (DDA) :**

[0130] Le DDA (Dynamic Drainage Analyzer) permet de déterminer, de manière au-

tomatique, le temps (en secondes) nécessaire pour égoutter sous vide une suspension fibreuse. 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 de l'agent d'égouttage cationique

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

[0131] 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.

[0132] De plus, on mesure la turbidité des eaux blanches issues de la mesure de DDA. Plus la valeur de turbidité est faible, plus la rétention des particules solides dans le matelas fibreux est importante.

*** Siccité :**

[0133] Le test de DDA permet d'égoutter l'eau libre de la suspension fibreuse sous vide. Le but du test de siccité est de mesurer la quantité d'eau liée dans le matelas fibreux. Pour cela, on récupère, du test de DDA, la galette de matelas fibreux obtenu, dont on mesure la masse avant et après séchage à l'étuve à 105°C pendant 2 heures. Le rapport des deux masses permet d'obtenir la siccité. Plus cette valeur est forte, plus le polymère d'égouttage élimine l'eau liée.

[0134] *** Evaluation des performances d'égouttage en pâte épaisse :**

[0135] Dans un bécher, on traite 500ml de pâte épaisse à 4% dans l'eau, soumise à un faible taux de cisaillement (vitesse d'agitation de 300 tours par minute). On ajoute le polymère à cette suspension fibreuse avec un temps de contact T=1min.

[0136] On transfère cette pâte traitée dans le Canadian Standard Freeness Tester.

[0137] On enregistre le volume d'eau libéré au cours du temps. Plus la quantité d'eau libérée est importante, meilleur est l'égouttage de la pâte épaisse.

*** Turbidité :**

[0138] La turbidité désigne la teneur de matière en suspension qui trouble le fluide. Elle est mesurée grâce à un spectrophotomètre HANNA, qui mesure la diminution de l'intensité du rayon lumineux sous un angle de 90°, à une longueur d'onde de 860 nm et exprimée en NTU.

[0139] D'après la figure 1, on constate que, toutes choses étant égales par ailleurs, la viscosité UL baisse lorsque le ratio monomères/polyamine chute. On en conclut donc que la polyamine joue le rôle d'agent de transfert au polymère.

[0140] Selon les figures 2 et 3, quels que soient les produits de l'invention (I-1 à I-5) par

rapport au polymère seul (P-1) et par rapport à la polyamine seule (H-1), on observe un effet de synergie concernant l'amélioration de l'égouttage de la pâte épaisse, l'égouttage sous vide de la pâte diluée (DDA) ainsi que de la turbidité. Dans ce cas, le ratio massique monomères/polyamine 70/30 (I-3) permet d'obtenir la combinaison gain égouttage de la pâte épaisse / égouttage sous vide de la pâte diluée (DDA) / turbidité la plus favorable.

- [0141] Selon les figures 4 et 5, on observe que les produits de l'invention (I-3 et I-6) sont bien plus performants en égouttage sous vide de la pâte diluée, en turbidité, ainsi qu'en siccité avant presse par rapport aux mélanges correspondant (M-1 et M-2) ainsi que par rapport aux produits seuls (H-1, P-1 et P-2).
- [0142] Selon la figure 6, quelques soient les produits de l'invention (I-3 et I-7) par rapport aux produits seuls (P-1, H-1, H-2) on observe un effet de synergie concernant l'amélioration de l'égouttage sous vide de la pâte diluée (DDA) ainsi que de la turbidité. Dans ce cas précis, on remarque que la structure de la polyamine a un impact positif sur la performance applicative par rapport à une polyamine linéaire.
- [0143] Selon la figure 7, on observe que la polymérisation sous forme d'émulsion inverse (I-8) reste bien plus performante par rapport à la forme poudre (C-1) et au mélange (M-3) correspondants. De plus la polymérisation sous forme émulsion inverse, avec une polyamine, permet de résoudre le problème de stabilité du simple mélange.

Revendications

- [Revendication 1] Complexe de polymères obtenu par polymérisation en émulsion inverse de monomères hydrosolubles : en présence d'un polymère hôte hydrosoluble cationique comprenant des fonctions amine.
- [Revendication 2] Complexe de polymères selon la revendication 1, **caractérisé** en ce que le polymère hôte est choisi parmi la poly-(diméthylamine (co) épichlorhydrine) et la poly (diméthylamine-co-épichlorohydrine-co-éthylènediamine).
- [Revendication 3] Complexe de polymères selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé** en ce que le polymère hôte est la poly (diméthylamine-co-épichlorohydrine-co-éthylènediamine).
- [Revendication 4] Complexe de polymères selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé** en ce que le ratio massique entre les monomères hydrosolubles et le polymère hôte est compris entre 99 / 1 et 1 / 99, de préférence entre 95 / 5 et 40 / 60.
- [Revendication 5] Complexe de polymères selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé** en ce que les monomères hydrosolubles sont choisis dans le groupe comprenant :
- les sels d'ammonium quaternaires de l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) ; les sels d'ammonium quaternaires du méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) ; le chlorure de diméthylallylammonium (DADMAC) ; le chlorure d'acrylamido propyltriméthyl ammonium (APTAC) ; le chlorure de méthacrylamido propyltriméthyl ammonium (MAPTAC) ;
 - l'acrylamide ; le N-isopropylacrylamide ; le N, N-diméthylacrylamide ; la N-vinylformamide ; la N-vinylpyrrolidone ;
 - l'acide acrylique ; l'acide méthacrylique ; l'acide itaconique ; l'acide crotonique ; l'acide maléique ; l'acide fumarique ; l'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique ; l'acide vinylsulfonique ; l'acide vinylphosphonique ; l'acide allylsulfonique ; l'acide allylphosphonique ; l'acide styrène sulfonique ; les sels hydrosolubles d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, ou d'ammonium de ces monomères.
- [Revendication 6] Procédé de préparation du complexe de polymères objet de l'une des revendications 1 à 5 comprenant les étapes suivantes :
- préparation d'une phase aqueuse comprenant au moins un polymère hôte et des monomères hydrosolubles ;
 - émulsification de ladite solution aqueuse dans une phase huile ;

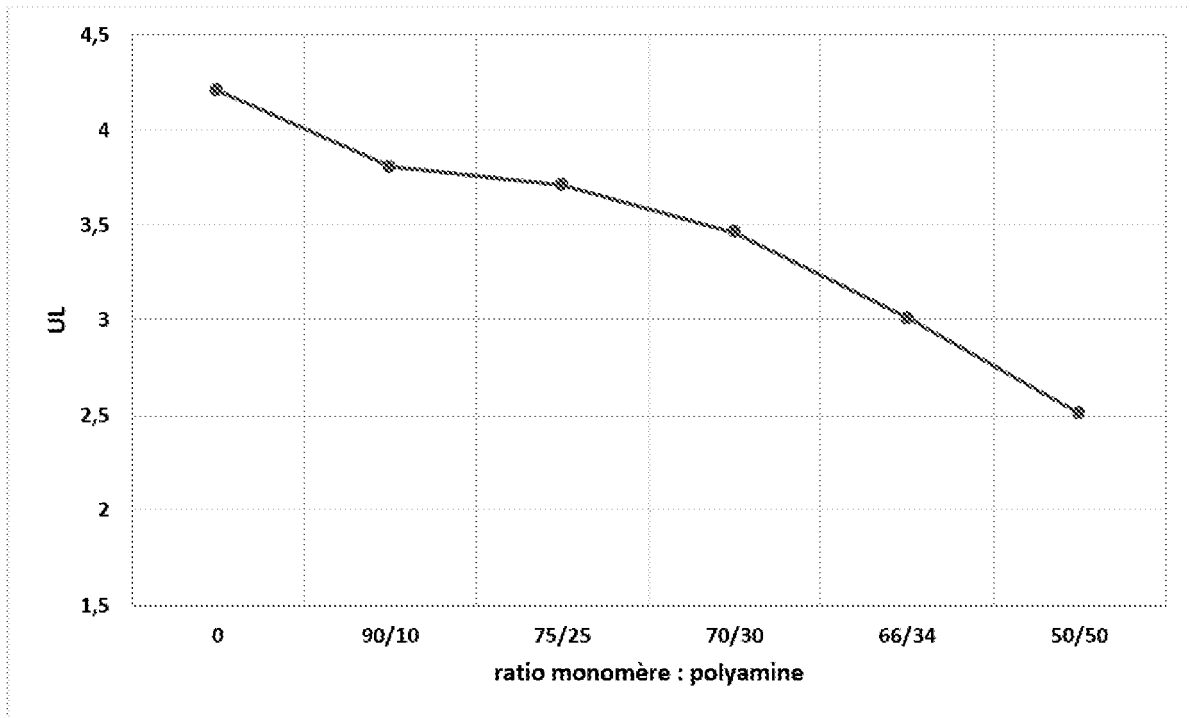
- obtention du complexe de polymères par polymérisation des monomères hydrosolubles.

[Revendication 7] Procédé selon la revendication 6, **caractérisé** en ce que la polymérisation s'effectue en l'absence d'agent ramifiant ou réticulant de type polyfonctionnel éthylénique.

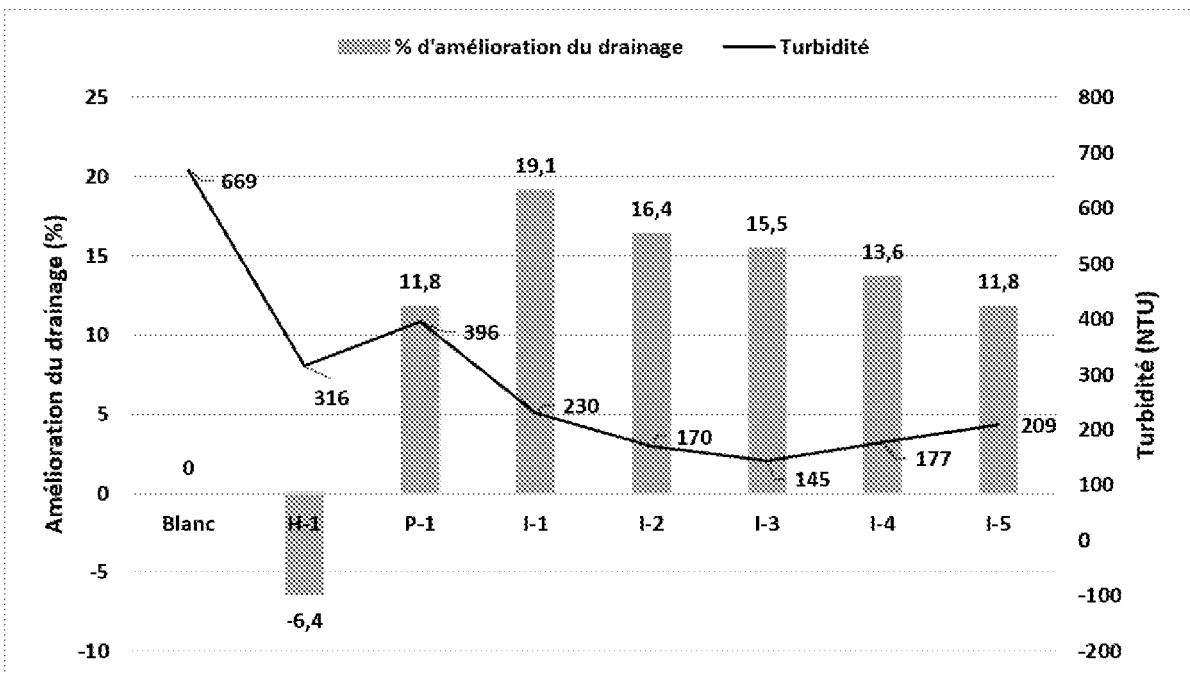
[Revendication 8] Procédé de fabrication de papier, carton ou analogues, selon lequel, avant formation de ladite feuille, on ajoute à la suspension de fibres, en un ou plusieurs points d'injection un complexe de polymères selon l'une des revendication 1 à 5.

[Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, **caractérisé** en ce que la quantité de complexe de polymères ajouté est, en poids sec, comprise entre 3 g / tonne de fibres, avantageusement cellulosiques, et 10000 g/tonne de fibres, préférentiellement entre 10 g/tonne de fibres et 7000g/tonne de fibres, et encore plus préférentiellement entre 30 g/tonne de fibres et 3000 g/tonne de fibres.

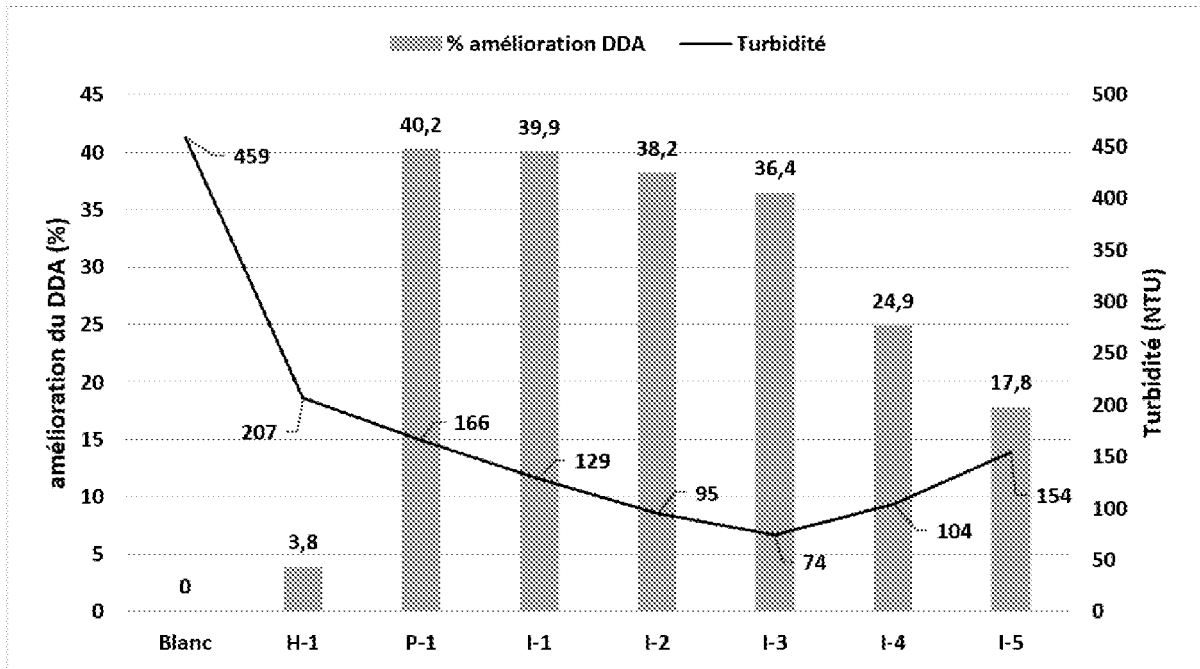
[Fig. 1]



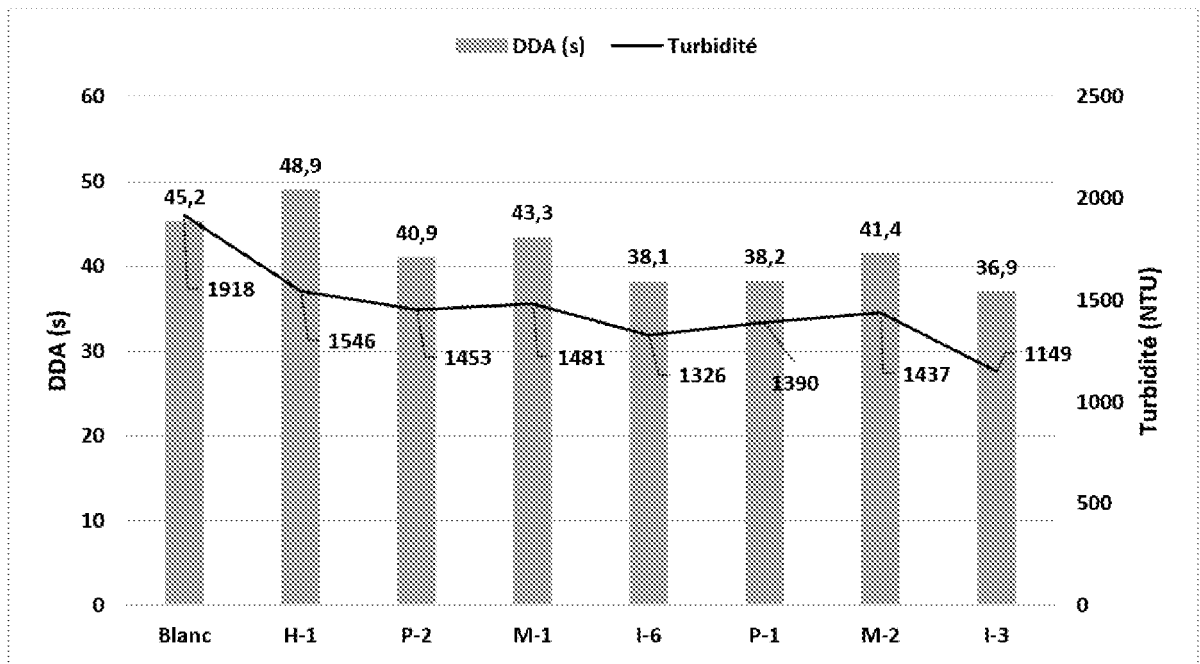
[Fig. 2]



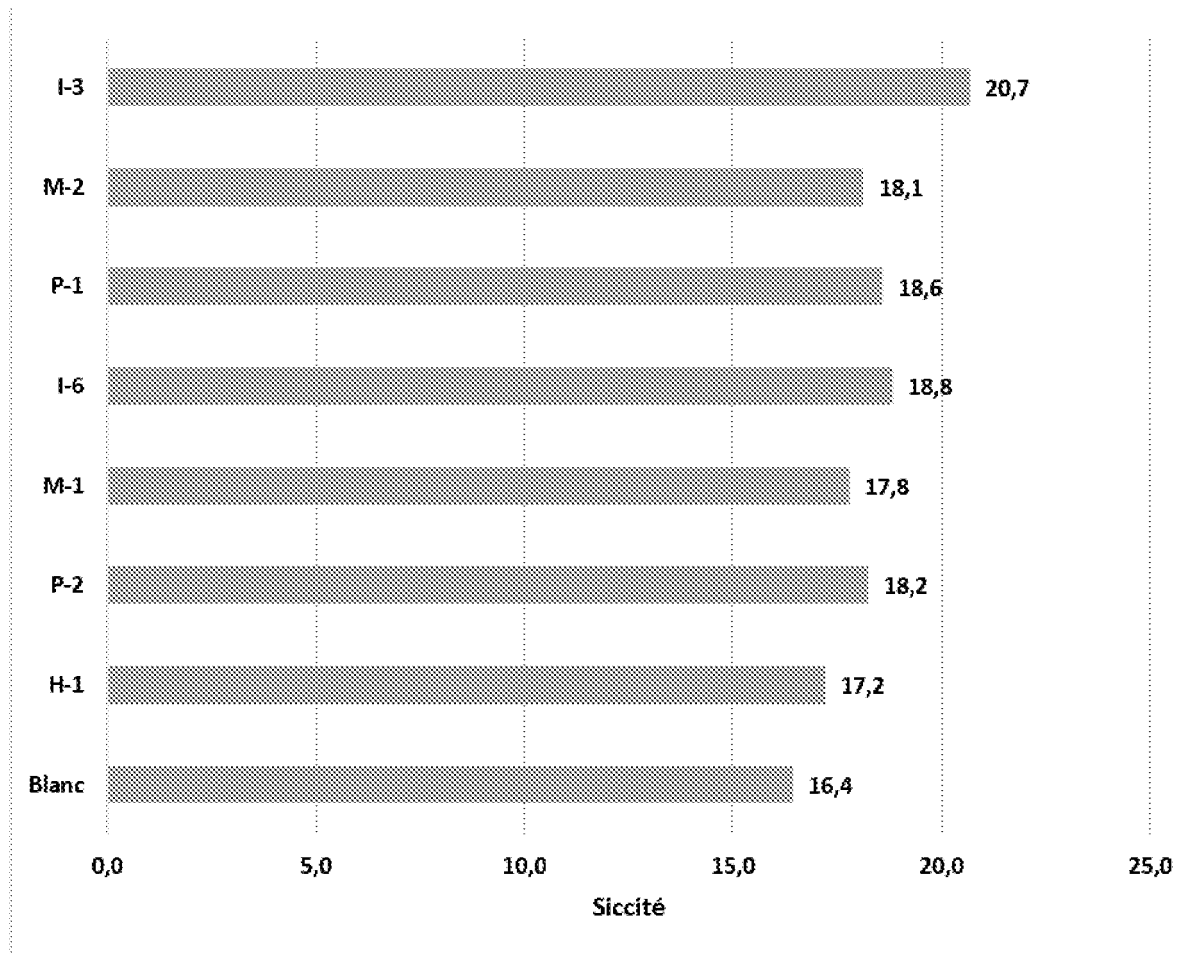
[Fig. 3]



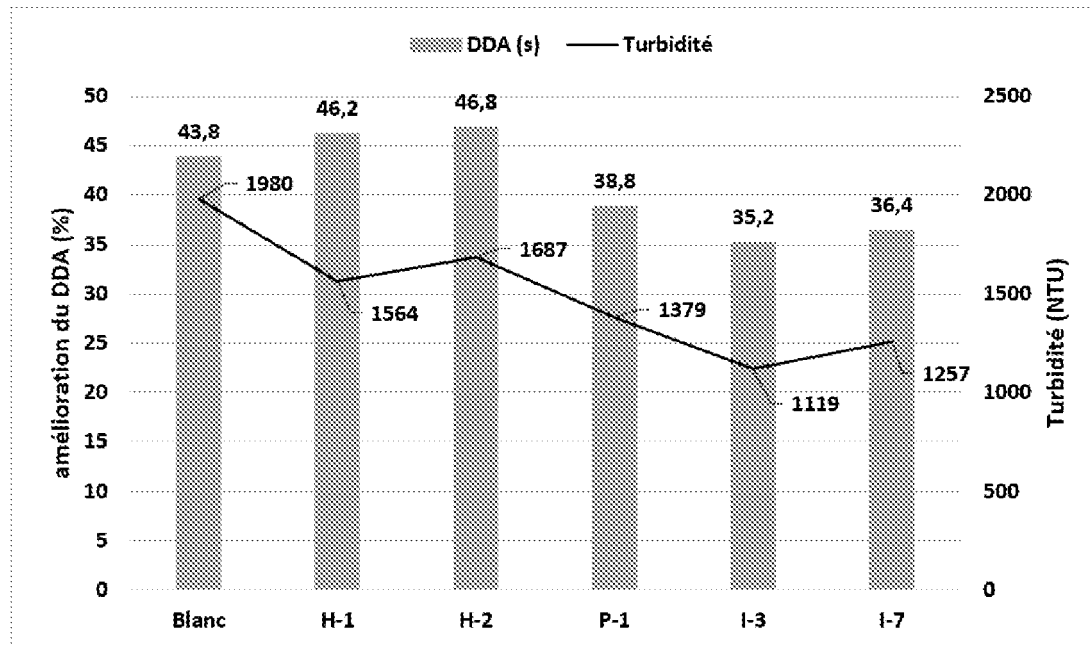
[Fig. 4]



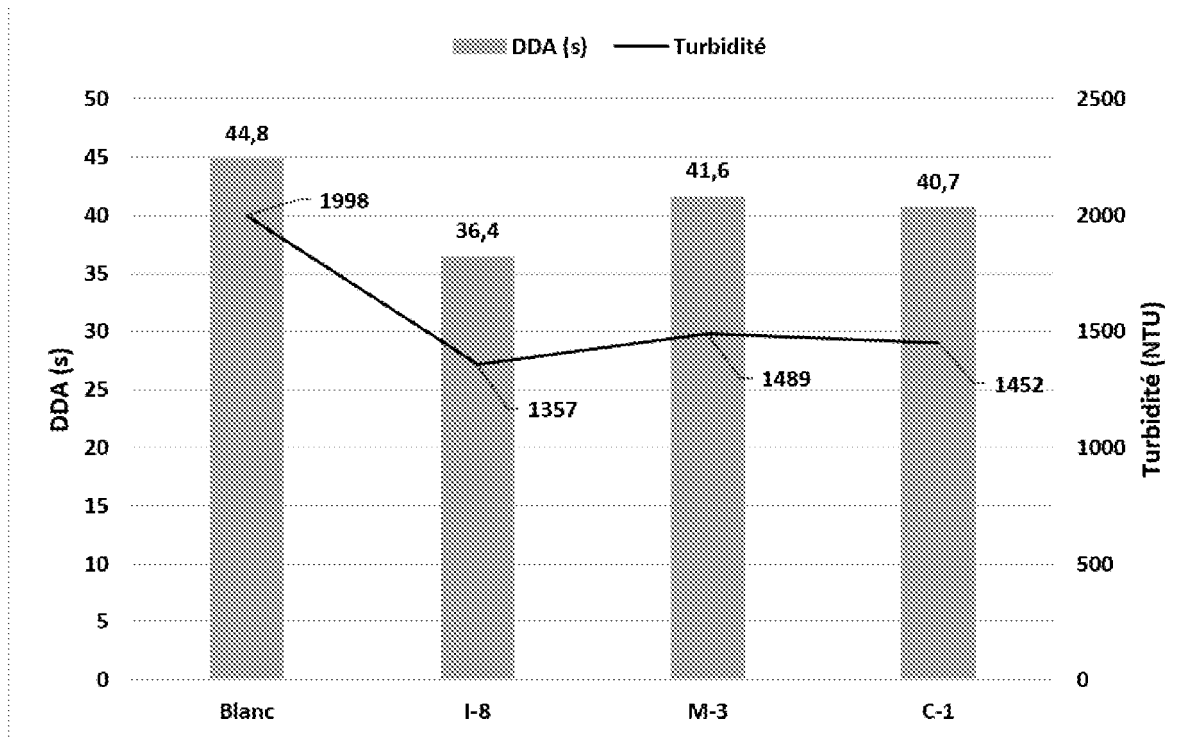
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement
 national

 FA 878771
 FR 2002772

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		
X	FR 3 080 853 A1 (SNF SAS [FR]) 8 novembre 2019 (2019-11-08) * page 18 * -----	1-5,8,9	C08F2/32 C08L79/02 D21H17/37 C08L33/00
X	WO 2010/118841 A1 (ASHLAND LICENSING & INTELLECTU [US]; BROECHER MARKUS [DE] ET AL.) 21 octobre 2010 (2010-10-21) * exemples 1-3 * -----	1,4-9	
X	WO 2009/053029 A1 (ASHLAND LICENSING & INTELLECTU [US]; SCHULTE JOHANN [DE] ET AL.) 30 avril 2009 (2009-04-30) * page 42 - page 43; exemple 1 * -----	1,4-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C08L D21H
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 juillet 2020		Rouault, Yannick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2002772 FA 878771**

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 **16-07-2020**
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 3080853	A1	08-11-2019	FR 3080853 A1	08-11-2019
			WO 2019215413 A1	14-11-2019

WO 2010118841	A1	21-10-2010	AU 2010237400 A1	17-11-2011
			BR PI1014434 A2	12-04-2016
			CA 2758411 A1	21-10-2010
			CN 102803321 A	28-11-2012
			EP 2419462 A1	22-02-2012
			ES 2542739 T3	11-08-2015
			JP 2012524130 A	11-10-2012
			KR 20120027242 A	21-03-2012
			MX 338586 B	22-04-2016
			PL 2419462 T3	31-12-2015
			PT 2419462 E	16-09-2015
			US 2012101194 A1	26-04-2012
			WO 2010118841 A1	21-10-2010
			ZA 201107510 B	25-07-2012

WO 2009053029	A1	30-04-2009	AT 542834 T	15-02-2012
			AU 2008315917 A1	30-04-2009
			BR PI0818243 A2	07-04-2015
			CA 2703601 A1	30-04-2009
			CN 101903410 A	01-12-2010
			EP 2205643 A1	14-07-2010
			ES 2378864 T3	18-04-2012
			JP 5485901 B2	07-05-2014
			JP 2011502186 A	20-01-2011
			KR 20100100812 A	15-09-2010
			PL 2205643 T3	31-08-2012
			PT 2205643 E	21-03-2012
			WO 2009053029 A1	30-04-2009
			ZA 201003017 B	29-06-2011
