

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 80 13744**

---

⑮ Composition à base d'un polymère du type ammonium quaternaire, d'un polymère d'addition vinylique et d'un surfactant et ses applications.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 L 79/02; C 02 F 1/52, 11/14; D 21 H 3/38.

⑰ Date de dépôt..... 20 juin 1980.

⑱ ⑲ ⑳ Priorité revendiquée : *EUA, 26 novembre 1979, n° 097 479.*

㉑ Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 29-5-1981.

---

㉒ Déposant : Société dite : BUCKMAN LABORATORIES, INC., résidant aux EUA.

㉓ Invention de : Robert Henry Buckman, Philip Martin Hoekstra, et John Dominic Pera.

㉔ Titulaire : *Idem* ㉒

㉕ Mandataire : Rinuy, Santarelli,  
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne des mélanges hydrosolubles de polymères, leur préparation et les applications de ces mélanges polymériques dans l'industrie papetière pour améliorer l'égouttage, pour permettre la rétention des éléments fins des fibres, des colorants, des pigments, des charges, de l'amidon et de la gomme et pour accroître la résistance mécanique. En outre, ces polymères sont utiles pour réduire la teneur en eau de boues résiduelles et comme résines dans la fabrication de papier électro-conducteur, dans le collage du papier et du carton de même que pour la séparation de substances minérales dans les opérations de traitement des minerais. Plus particulièrement, le mélange de polymères de la présente invention comprend un polymère du type ammonium quaternaire limité à un polymère de condensation amine-épichlorhydrine ou un polymère du type ionène, un polymère d'addition vinylique non ionique et/ou cationique de haut poids moléculaire et un surfactant non ionique et/ou cationique.

Les mélanges polymériques de l'invention peuvent aussi être utilisés pour améliorer des formulations adhésives aqueuses, comme floculants pour la purification de l'eau et pour le traitement de résidus, afin d'améliorer l'aptitude à la teinture et la solidité tinctoriale de matières textiles, et pour accroître l'adhérence d'apprêts hydrofuges et ignifuges à des matières textiles.

Des polymères cationiques ont déjà été utilisés dans l'industrie papetière, l'industrie textile et l'industrie de traitement des eaux aux fins indiquées dans la présente invention ; toutefois, aucun d'eux n'a donné entière satisfaction. Certains sont utiles comme adjuvants de rétention et matières floculantes, mais n'offrent aucun des autres avantages recherchés. Des polymères du type ionène qui sont préparés par réaction d'amines tertiaires avec des composés dihalogénés sont normalement des produits doués de poids moléculaires relativement bas. Ces produits peuvent être efficaces pour combattre les micro-organismes, mais leur utilisation comme matières floculantes est limitée. Les polymères cationiques qui ont la plus grande souplesse

d'utilisation sont les polyéthylène-imines qui peuvent être produites dans diverses plages de poids moléculaires par le choix de différents catalyseurs et par l'utilisation de réactifs de réticulation. Toutefois, la production de polyéthylène-imines nécessite l'utilisation du monomère très toxique que constitue l'éthylène-imine qui, au cours des dernières années, a été considérée comme une substance cancérigène, et des limitations sévères ont été imposées à la manutention du monomère dans des installations commerciales et industrielles, par les organismes gouvernementaux de réglementation.

Les polymères non ioniques et cationiques d'addition vinylique, qui sont des matières solides et qui ont un haut poids moléculaire, sont d'ordinaire difficiles à dissoudre dans l'eau malgré leur grande hydrosolubilité. Lorsqu'on les ajoute à l'eau, les particules solides gonflent et les portions extérieures des particules se recouvrent d'un mélange gélatineux d'eau et de polymère qui retarde la migration de l'eau dans la particule. Il en résulte que des temps excessifs sont nécessaires pour atteindre une solubilité totale, autrement dit une perte notable d'efficacité dans un domaine d'application résulte de la dissolution incomplète du polymère. Pour pallier cet inconvénient, des perfectionnements récents d'ordre pratique ont abouti à l'utilisation d'émulsions de polyélectrolytes de type eau-dans-huile se dissolvant plus rapidement. Toutefois, ces matières sont difficiles à manipuler et tendent à se séparer sous la forme d'une phase huileuse pauvre en polymère et d'une phase riche en polymère. Elles renferment des huiles hydrocarbonées qui sont inflammables, qui encrassent l'appareillage dans lequel on les utilise et qui donnent des solutions troubles de polymère se dissolvant lentement, par addition à l'eau.

Par conséquent, l'un des principaux buts de la présente invention est de trouver des mélanges hydrosolubles de polymères de type ammonium quaternaire avec des polymères non ioniques et cationiques d'addition vinylique et des surfactants non ioniques et cationiques.

Un autre but de la présente invention réside dans des procédés pour améliorer l'égouttage et pour accroître la rétention des éléments fins, des colorants, des pigments, des charges et de l'amidon dans un procédé de fabrication de papier, ainsi que pour accroître la résistance mécanique, le collage et l'électro-conductivité du papier et du carton.

L'invention a pour autre but de trouver des procédés d'amélioration de la réduction de la teneur en eau de boues résiduaires.

Un autre but de la présente invention réside dans des procédés de perfectionnement de formulations adhésives aqueuses.

Un autre objectif de la présente invention est de trouver des procédés de floculation des impuretés dans l'eau et des procédés permettant de perfectionner le traitement de résidus.

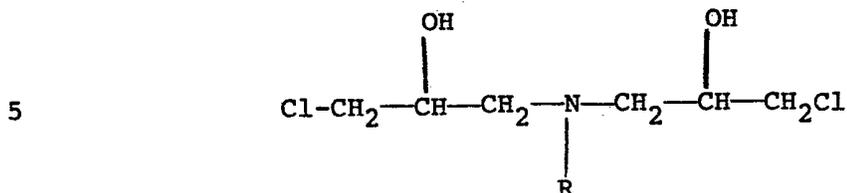
La présente invention a en outre pour objet de trouver des procédés pour améliorer l'aptitude à la teinture et la résistance tinctoriale de matières textiles et pour accroître l'adhérence à des matières textiles d'appâts hydrofuges et ignifuges.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre.

Pour parvenir aux fins indiquées dans ce qui précède, la présente invention comporte les particularités exposées en détail dans ce qui suit pour illustrer certaines formes de réalisation de l'invention qui n'indiquent toutefois que quelques-unes des diverses façons dont les principes de l'invention peuvent être mis en oeuvre.

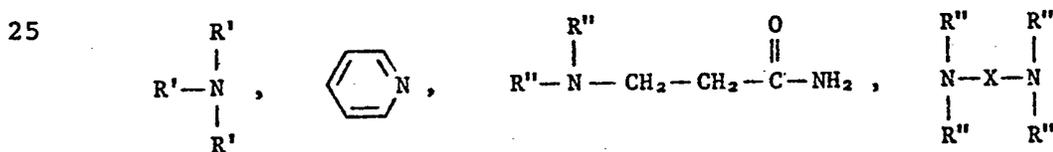
Les polymères hydrosolubles de type ammonium quaternaire de la présente invention sont choisis entre des polymères amine-épichlorhydrine et des polymères du type ionène. Les polymères de type amine-épichlorhydrine sont semblables, par leur structure, aux polymères du type ionène. Ces derniers sont préparés par réaction d'un composé dihalogéné avec une amine ditertiaire. Lorsqu'on fait réagir avec précaution l'ammoniac ou une amine primaire avec l'épi-

chlorhydrine, il se forme tout d'abord un composé dihalogéné de formule suivante :



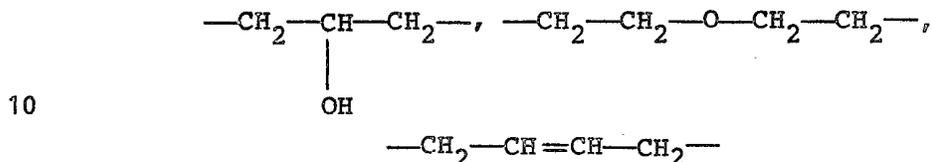
10 On peut faire réagir ce composé intermédiaire avec lui-même avant de le faire réagir avec une amine tertiaire pour produire des polymères, ou bien on peut le faire réagir avec une amine ditertiaire pour former un polymère de la même manière que lorsqu'il s'agit d'un polymère du type ionène. Ainsi, ce type de polymère peut être caractérisé comme étant un polymère du type ionène ramifié.

15 Les polymères amine-épichlorhydrine hydro-solubles cationiques utilisés pour préparer les mélanges de l'invention sont ordinairement obtenus dans un procédé à deux étapes réactionnelles, dans lequel on fait réagir environ 1 mole d'ammoniac avec environ 3 moles d'épichlorhydrine, ou 20 environ 1 mole de l'amine primaire de formule  $\text{RNH}_2$  avec environ 2 moles d'épichlorhydrine, pour former ainsi un précurseur polymérique, que l'on fait ensuite réagir avec une amine tertiaire ayant l'une des formules suivantes :



30 dans lesquelles R représente un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant 1 à 20 atomes de carbone et 0 à 2 doubles liaisons carbone-à-carbone, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant 1 à 6 atomes de carbone et un ou plusieurs substituants hydroxyle ou chloro, un 35 groupe aryle saturé ou un groupe benzyle ; et chacun des groupes R' représente, indépendamment, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant 1 à 20 atomes de carbone

et 0 à 2 doubles liaisons carbone-à-carbone, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant 1 à 6 atomes de carbone et portant un ou plusieurs substituants hydroxyle ou chloro, un groupe aryle saturé ou un groupe benzyle ; R'' représente  
 5 un groupe alkyle à chaîne droite renfermant 1 à 6 atomes de carbone ; X représente un groupe polyméthylène contenant 1 à 12 atomes de carbone ou un groupe de formule :



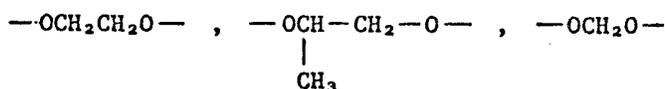
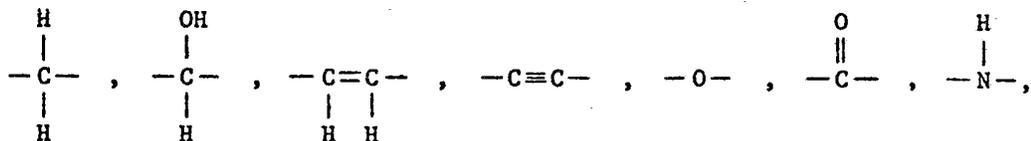
Ces polymères amine-épichlorhydrine sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 054 542.

Les polymères de type ionène utilisés dans la présente invention sont préparés par réaction d'un composé  
 15 organique dihalogéné avec une amine secondaire ou une amine ditertiaire. Ces procédés de polymérisation accompagnés de réactions convenables ont été décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 261 002, N° 2 271 378 et  
 20 N° 3 489 663.

En plus des composés organiques dihalogénés décrits dans les brevets précités, d'autres composés dihalogénés convenables comprennent ceux qui répondent à la  
 formule :



dans laquelle A représente Br ou Cl ; Y représente un groupe CH<sub>2</sub> et/ou un groupe CH<sub>2</sub> substitué dont l'un des atomes  
 30 d'hydrogène est remplacé par un radical alkyle ou hydroxyméthyle ; et m et n représentent, indépendamment, des nombres entiers qui varient de 1 à 10. Z représente un radical :



ou un radical arylène.

Bien que, comme on l'a indiqué ci-dessus, on puisse utiliser dans le procédé une amine secondaire ou une amine ditertiaire, on préfère généralement utiliser une amine ditertiaire, attendu que les composés organiques dihalogénés réagissent directement avec ces amines pour former un produit polyquaternaire. Si on utilise une amine secondaire, le composé dihalogéné réagit avec cette amine pour former un sel d'amine ditertiaire qui, par neutralisation, subit une polymérisation avec une quantité additionnelle du composé dihalogéné. La réaction entre le composé dihalogéné et l'amine est conduite en présence d'un solvant inerte. L'eau constitue le solvant de choix. La température de réaction varie avantageusement de 50 à 100°C.

Les polymères non ioniques d'addition vinylique qui sont des composants appréciés des mélanges de l'invention sont les polymères et copolymères d'acrylamide et de méthacrylamide dont le poids moléculaire dépasse un million.

Les polymères cationiques d'addition vinylique de haut poids moléculaire utilisés dans la présente invention sont également caractérisés par des poids moléculaires supérieurs à environ un million. Des exemples de ces polymères sont les homopolymères et les copolymères hydro-solubles de N-vinylpyridine, des sels de mono-alkyl-, dialkyl- ou trialkyl-ammonium à insaturation éthylénique tels que le chlorure de vinylbenzène-triméthylammonium, le chlorhydrate de l'acrylate amino-éthylrique, l'acrylate de N-méthylamino-éthyle, le méthacrylate de N,N-diméthylamino-éthyle, le N,N-diméthylaminométhyl-N-acrylamide, le N,N-diméthylamino-éthyl-N-acrylamide, etc. On apprécie des polymères renfermant plusieurs monomères du type acrylamide portant sur l'atome d'azote un substituant amino-alkyle qui est hydrophile, contenant par exemple environ moins de 8 atomes de carbone.

Des polymères cationiques d'addition vinylique utiles comprennent généralement les copolymères décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 104 896, les copolymères de type ester décrits dans le brevet des Etats-

Unis d'Amérique N° 3 023 162, les homopolymères et copolymères vinylbenzyliques d'ammonium quaternaire décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 055 827, les copolymères d'hémi-amides du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 157 595, les composés quaternaires nouveaux du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 170 901 et, en général, tous polymères du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 171 805 de poids moléculaire suffisant pour qu'on puisse les caractériser, au sens du présent mémoire, comme étant des polymères de haut poids moléculaire.

On s'est aperçu que des mélanges d'un polymère d'ammonium quaternaire avec les polymères d'addition vinylique dans l'eau produisent un mélange non homogène qui contient des particules gélatineuses non dissoutes ou qui se divise en deux couches au repos. Toutefois, lorsque la quantité correcte de surfactant est ajoutée, le mélange devient une solution claire à opalescente ou une solution ou émulsion homogène, trouble et stable.

On a découvert que les surfactants non ioniques qui peuvent être utilisés avantageusement comme composants des mélanges de la présente invention sont les produits de condensation d'alkylphénols ou d'alcools alkylés primaires et secondaires avec 6 à 18 moles d'oxyde d'éthylène. Des exemples des groupes alkyle des phénols sont les groupes octyle, nonyle et dodécyle. Les groupes alkyle des alcools primaires et secondaires doivent contenir 6 à 18 atomes de carbone. D'autres surfactants non ioniques qui conviennent sont les polymères séquencés de 4 à 30 moles d'oxyde d'éthylène avec 10 à 30 moles d'oxyde de propylène.

Des surfactants cationiques qui peuvent être utilisés pour former les mélanges de la présente invention sont les chlorures d'ammonium quaternaire tels que les chlorures d'alkyltriméthylammonium, les chlorures d'alkylbenzyltriméthylammonium, les chlorures d'alkyldiméthyléthylbenzylammonium dont les groupes alkyle renferment 10 à 18 atomes de carbone. Des imidazolines quaternisées substituées par des groupes alkyle ayant 10 à 18 atomes de carbone constituent également des surfactants efficaces. Des

alkylamines et leurs produits de condensation avec 3 à 10 moles d'oxyde d'éthylène, dont les groupes alkyle renferment 10 à 18 atomes de carbone, conviennent également à la préparation des mélanges de l'invention.

5 Les mélanges de polymères de l'invention peuvent être préparés par simple opération de mélange du polymère cationique amine-épichlorhydrine de bas poids moléculaire ou des polymères de type ionène et des polymères d'addition de haut poids moléculaire avec le surfactant dans l'eau. On peut  
10 chauffer pour faciliter le mélange. Les polymères peuvent être ajoutés en particules solides, sous la forme de solutions ou sous la forme d'émulsions. Toutefois, on préfère utiliser les solutions et les émulsions à cause de la longue période nécessaire pour solubiliser les matières solides dans  
15 ces mélanges. Les solutions aqueuses des polymères amine-épichlorhydrine contiennent habituellement environ 10 à environ 50 ou plus de 50 % en poids de matières solides polymériques. Les mélanges de polymères de l'invention renferment 1 à environ 10 % du polymère amine-épichlorhydrine  
20 ou du polymère de type ionène sur base polymérique solide, 0,5 à environ 7 % du polymère d'addition vinylique de haut poids moléculaire et 0,1 à 5 % du surfactant. Le solvant est habituellement l'eau, bien que dans certains cas, de petites quantités d'alcools ou de glycols puissent être ajoutées pour  
25 réduire le point de congélation de ces mélanges. Ces derniers se dissolvent bien dans l'eau par simple addition du mélange de polymères à l'eau de dilution et en agitant légèrement pour obtenir la dissolution.

30 La présente invention propose un procédé de production de papier ou de carton dans lequel un liquide aqueux contenant de la pâte cellulosique et d'autres ingrédients entrant dans la fabrication du papier est transformé en une feuille sur la toile métallique d'une machine à table plate, l'un des mélanges de polymères de l'invention  
35 étant ajouté au liquide aqueux avant que la charge n'entre en contact avec la toile métallique de la machine. Ainsi, les compositions polymériques de la présente invention sont utiles comme auxiliaires d'égouttage, de formation, de

rétention, comme agents de collage et comme agents améliorant la résistance mécanique du papier et du carton, ainsi que comme résines. Lorsque ces mélanges polymériques sont utilisés comme auxiliaires de fabrication d'un papier conduisant le courant électrique, un ou plusieurs d'entre eux peuvent, par exemple, être ajoutés en continu dans le circuit de la machine à papier en des points convenablement choisis, par exemple dans le cuvier de la machine, dans la pompe de mélange ou dans la caisse d'arrivée de la pâte à des concentrations allant de 0,05 à 2 % par rapport au poids de la pâte sur base sèche. Les résultats avantageux obtenus en utilisant ces procédés peuvent être récapitulés comme suit :

1. Amélioration de la production par unité d'appareillage ;
2. Amélioration des propriétés de feutrage et de résistance mécanique du papier et du carton ;
3. Amélioration du rendement total de la fabrique du fait que les pertes de colorants, de fibres fines, de pigments, de charges, d'amidon et d'autres composants du papier sont minimisées par l'amélioration de la rétention de ces produits dans le papier et dans le carton ; et
4. Atténuation des problèmes de pollution de l'eau par l'utilisation des polymères dans la récupération de matières de valeur restant dans les eaux de traitement de la fabrique de papier et de pâte.

Ces compositions polymériques peuvent aussi être utilisées pour éliminer la matière dissoute ou la matière solide en particules restant dans l'eau avant qu'elle ne soit déchargée même si cette matière n'est pas de nature propre à être utilisée, mais doit être détruite par décomposition microbienne ou par combustion, ou enfouie dans un terrain sanitaire.

Ces compositions polymériques conformes à l'invention sont utiles pour le traitement à l'arrivée de l'eau d'alimentation. Ces compositions sont des flocculants à action rapide et permettent de réduire la durée de traitement tout en assurant le degré désiré d'accomplissement de l'élimination des matières solides finement divisées ou

dissoutes. Des principes similaires s'appliquent à l'élimination de la matière dissoute ou en particules de l'eau évacuée comme effluents industriels ou municipaux.

5 Selon une autre de ses particularités, l'invention propose un procédé de floculation de matières solides dans un milieu aqueux, procédé qui consiste à ajouter au milieu aqueux un ou plusieurs des mélanges de polymères définis ci-dessus, en une quantité suffisante pour provoquer la floculation des matières solides. Un ou plusieurs des  
10 mélanges de polymères hydrosolubles peuvent être ajoutés à une suspension aqueuse donnée sous agitation suffisante pour assurer une distribution uniforme. Après ce traitement, les corps floculés se sédimentent. La quantité de mélange hydro-soluble de polymères nécessaire pour obtenir le résultat  
15 désiré est très variable selon la quantité et la nature de la matière en particules sur laquelle un effet doit être produit, ainsi que des autres composants du milieu ionique dans lequel les polymères et la matière en particules sont présents. Des quantités convenables des mélanges de  
20 l'invention peuvent varier d'une limite s'abaissant à 0,1 partie par million sur la base du poids total de l'eau et de la matière en particules, à une limite atteignant 25 parties par million sur la même base, une plage appréciée allant de 0,5 à 5 parties par million.

25 Dans les installations modernes de traitement des eaux résiduaires et dans d'autres procédés industriels, il est souvent nécessaire de séparer des matières solides organiques et/ou inorganiques de solutions aqueuses par filtration. Le plus souvent, les matières solides en  
30 suspension dans ces milieux portent une charge négative. Par conséquent, les mélanges de polymères très cationiques de l'invention sont facilement adsorbés sur les particules et provoquent la floculation et l'agglomération des matières solides en suspension, ce qui facilite donc la séparation de  
35 ces matières solides de l'eau.

La nature cationique des polymères hydrosolubles permet également d'accroître l'efficacité de formulations adhésives aqueuses. Ce résultat s'obtient par l'utilisation

de la forte charge positive des polymères dans des liaisons électrostatiques ou par l'utilisation des caractéristiques non polaires de liaison des polymères à des matières et surfaces adhésives qui ne portent, en réalité, pas de charges assez fortes pour former des liaisons électrostatiques. Par exemple, la liaison adhésive du polyéthylène au papier est notablement améliorée par traitement de l'adhésif qui est appliqué au papier avec de petites quantités des mélanges cationiques de polymères de l'invention.

10 Dans l'industrie textile, les mêmes effets qui rendent ces polymères utiles dans la fabrication du papier s'appliquent à diverses opérations utilisées pour le traitement de matières textiles à base de coton. L'affinité des polymères pour la cellulose de même que pour divers colorants, pigments et apprêts améliore la rétention sur les fibres de même qu'elle accroît la résistance de la matière textile traitée au lessivage et à d'autres processus qui réduisent l'efficacité de l'additif dont le coton est pourvu. Les polymères produisent moins efficacement ces effets avec des fibres synthétiques, mais les polymères de l'invention ont encore une certaine utilité. En particulier, les polymères cationiques sont utiles pour conférer des propriétés anti-statiques à des produits textiles synthétiques de même qu'à des étoffes formées de fibres naturelles.

25 L'invention est illustrée par les exemples suivants, donnés à titre non limitatif. Il y a lieu de remarquer toutefois qu'elle n'est pas limitée aux conditions ou aux détails particuliers donnés dans ces exemples, excepté les limitations qui ont été précisées, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre. Dans les exemples qui suivent, les parties sont exprimées en poids.

#### EXEMPLE 1

35 On charge, dans un réacteur à garniture de verre, équipé d'une chemise, 600 parties de n-propanol et 800 parties de méthylamine aqueuse à 50 %. On refroidit la solution et on y ajoute 2424 parties d'épichlorhydrine, à une température de 35°C. Lorsque la réaction est achevée, on

ajoute 272 parties d'acide sulfurique concentré. On charge ensuite dans le réacteur 2007 parties d'eau et 2275 parties d'une solution aqueuse contenant 60 % de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine. On chauffe le mélange à 70-75°C jusqu'à ce qu'il soit très visqueux et, à ce stade, on le dilue avec 7678 parties d'eau. On le réchauffe ensuite jusqu'à ce que la viscosité augmente de nouveau et on interrompt ensuite la polymérisation par addition de 402 parties d'acide sulfurique et de 298 parties d'eau. La solution finale contient 25 % de matières solides polymériques.

#### EXEMPLE 2

On prépare un polymère du type ionène en mélangeant 4592 parties de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine et 6543 parties d'eau, en chauffant au reflux la solution obtenue et en ajoutant lentement 5500 parties d'éther de bis-(2-chloréthyle). Après chauffage du mélange réactionnel au reflux pendant 6 heures, on ajuste la concentration à 60 % de poly-(dichlorure d'oxyéthylène-(diméthyliminio)-éthylène-(diméthyliminio)-éthylène) en chassant de l'eau du produit par distillation.

#### EXEMPLE 3

Le polymère de type ionène, à savoir le poly-(dichlorure d'hydroxyéthylène-(diméthyliminio)-éthylène-(diméthyliminio)-méthylène), est préparé par mélange de 375 parties d'une solution aqueuse contenant 60 % de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) et de 4496 parties d'acide chlorhydrique technique (HCl à 31,5 %) à une température inférieure à 50°C. En maintenant la température à 40-50°C par refroidissement, on ajoute 3588 parties d'épichlorhydrine. On agite encore le mélange pendant une demi-heure, puis on le chauffe à 60-70°C, température à laquelle on le maintient tout en ajoutant encore 3750 parties de solution aqueuse de TMEDA. On ajuste la concentration à 60 % de matières solides polymériques par élimination d'un peu d'eau du produit par distillation.

**EXEMPLE 4**

On prépare un polyacrylamide de haut poids moléculaire dans un mélange d'eau désionisée, d'huile hydrocarbonée paraffinique à point d'ébullition moyen et de surfactants non ioniques. La polymérisation est amorcée au 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrile) et la température est maintenue à 46-48°C pendant 3 heures. Lorsque ce premier stade de polymérisation est achevé, on ajoute encore du monomère, du surfactant et de l'eau et on accomplit un second 10 stade de polymérisation. Le produit final contient environ 35 % de polyacrylamide, dont la viscosité réduite est d'environ 20 dl/g.

**EXEMPLE 5**

On suit le mode opératoire de l'exemple 4, en 15 utilisant un mélange d'acrylamide monomère et de méthosulfate de méthacrylate de diméthylamino-éthyle dans un rapport en poids de 87,5 à 12,5. Le produit final contient environ 35 % du copolymère cationique dont la viscosité réduite est égale à environ 13 dl/g.

**EXEMPLE 6**

Le polymère cationique amine-épichlorhydrine préparé dans l'exemple 1 est mélangé avec le polymère non ionique d'addition vinylique préparé dans l'exemple 4, avec de l'eau et avec un surfactant du commerce produit à partir 25 de dodécylphénol et de 9 moles d'oxyde d'éthylène. On prépare ces mélanges par addition du polymère cationique à de l'eau contenant 0,5 g du surfactant et en chauffant à 50°C. On ajoute le mélange contenant le polyacrylamide et une quantité suffisante d'eau pour ajuster le poids total à 100 g et on 30 continue d'agiter jusqu'à ce que le mélange soit homogène et uniforme. Les mélanges indiqués sur le tableau I suivant ont été préparés par ce procédé.

**TABLEAU I**

		Solution de polymère cationique, %	Mélange du poly- acrylamide, %	Surfactant, %	Eau, %
5	A	5	4	0,5	90,5
	B	10	2	0,5	87,5
	C	10	4	0,5	85,5
	D	15	3	0,5	81,5
	E	15	3	0,0	82,0
10	F	20	4	0,5	75,5

Tous les produits obtenus sont des produits homogènes légèrement opaques, excepté le produit E qui contient des blocs de polymère qui n'on pas pu être dissous dans le produit.

**EXEMPLE 7**

Le polymère cationique amine-épichlorhydrine préparé dans l'exemple 1 est mélangé avec le copolymère cationique d'addition vinylique préparé dans l'exemple 5, avec de l'eau, et avec un surfactant du commerce produit à partir de dodécylphénol et de 9 moles d'oxyde d'éthylène. On prépare ces mélanges en ajoutant les deux mélanges polymériques à de l'eau, en agitant correctement, puis en ajoutant 0,5 g du surfactant. Le poids final du mélange est de 100 g. On continue d'agiter jusqu'à ce que le mélange soit homogène et uniforme. Les mélanges indiqués sur le tableau II suivant ont été préparés par ce mode opératoire.

**TABLEAU II**

		Solution de polymère cationique, %	Mélange de copoly- mère cationique, %	Surfactant, %	Eau, %
30	A	5,0	5	0,5	89,5
	B	7,5	6	0,5	86,0
	C	10,0	5	0,5	84,5
35	D	10,0	6	0,5	83,5
	E	10,0	6	0,0	84,0
	F	15,0	5	0,5	79,5
	G	20,0	2	0,5	77,5

Tous ces mélanges sont des mélanges homogènes stables, opaques, excepté le mélange E qui contient des blocs de polymère qui n'ont pas pu être dispersés ni dissous.

**EXEMPLE 8**

5 Le polymère de type ionène préparé dans l'exemple 2 est mélangé avec le polymère non ionique d'addition vinylique préparé dans l'exemple 4, avec de l'eau et avec un surfactant du commerce préparé à partir de dodécylphénol et de 9 moles d'oxyde d'éthylène. Ces mélanges  
10 sont préparés par addition du polymère cationique à de l'eau contenant 0,5 g du surfactant et chauffage à 50°C. Le mélange du polyacrylamide et une quantité suffisante d'eau pour ajuster le poids total à 100 g sont ajoutés et l'agitation est poursuivie jusqu'à ce que le mélange obtenu soit homogène  
15 et uniforme. Les mélanges indiqués sur le tableau III suivant ont été préparés par ce mode opératoire.

**TABLEAU III**

	Solution de polymère cationique, %	Mélange du polyacrylamide, %	Surfactant, %	Eau, %
20	A 5	5,0	0,5	89,5
	B 10	6,0	0,5	83,5
	C 15	4,5	0,5	80,0
	D 20	5,0	0,5	74,5
25	E 25	4,0	0,5	70,5
	F 25	4,0	0,0	71,0

Tous ces produits sont homogènes et stables, excepté le produit F qui contient des blocs de polymère qui  
30 n'ont pas pu être dispersés ni dissous.

**EXEMPLE 9**

Le polymère du type ionène préparé dans l'exemple 2 est mélangé avec le copolymère cationique d'addition vinylique obtenu dans l'exemple 5, avec de l'eau  
35 et avec un surfactant du commerce produit à partir de dodécylphénol et de 9 moles d'oxyde d'éthylène. On prépare ces mélanges en ajoutant les deux mélanges polymériques à de l'eau, en agitant correctement, puis en ajoutant 0,5 g du surfactant. On ajuste la quantité d'eau pour obtenir un poids

total de 100 g. On continue d'agiter jusqu'à ce que le mélange soit homogène et uniforme. Les mélanges indiqués sur le tableau IV ont été préparés par ce mode opératoire.

**TABLEAU IV**

	Solution de polymère type ionène, %	Mélange de polymère cationique, %	Surfactant, %	Eau, %
5	A 10	4	0,5	85,5
	B 10	5	0,5	84,5
10	C 10	6	0,5	83,5
	D 15	5	0,5	79,5
	E 20	4	0,5	75,5
	F 20	6	0,5	73,5

**15 EXEMPLE 10**

Le polymère du type ionène préparé dans l'exemple 3 est mélangé avec le polymère non ionique d'addition vinylique préparé dans l'exemple 4, avec de l'eau et avec un surfactant du commerce produit à partir de dodécylphénol et de 9 moles d'oxyde d'éthylène. Ces mélanges sont préparés par addition du polymère du type ionène à de l'eau contenant 0,5 g du surfactant et chauffage à 50°C. Le polyacrylamide et une quantité suffisante d'eau pour ajuster le poids total à 100 g sont ajoutés et l'agitation est poursuivie jusqu'à ce que le mélange soit homogène et uniforme. Les mélanges indiqués sur le tableau V ont été préparés par ce mode opératoire.

**TABLEAU V**

	Solution de polymère type ionène, %	Mélange du poly- acrylamide, %	Surfactant, %	Eau, %
30	A 10	4	0,5	85,5
	B 10	5	0,5	84,5
	C 15	4	0,5	80,5
35	D 15	6	0,5	78,5
	E 20	4	0,5	75,5
	F 20	5	0,5	74,5

**EXEMPLE 11**

Le polymère du type ionène préparé dans l'exemple 3 est mélangé avec le copolymère cationique d'addition vinylique préparé dans l'exemple 5, avec de l'eau et avec un surfactant du commerce produit à partir de dodécylphénol et de 9 moles d'oxyde d'éthylène. On prépare ces mélanges par addition des deux mélanges polymériques à de l'eau, agitation correcte, puis addition de 0,5 g du surfactant. La quantité d'eau est ajustée de manière que le poids total soit égal à 100 g. On continue d'agiter jusqu'à ce que le mélange soit homogène et uniforme. Les mélanges indiqués sur le tableau VI suivant ont été préparés par ce mode opératoire.

**TABLEAU VI**

	Solution du polymère de type ionène, %	Mélange du copolymère cationique, %	Surfactant, %	Eau, %	
15	A	10	6	0,0	84,0
	B	10	4	0,5	85,5
20	C	10	5	0,5	84,5
	D	10	6	0,5	83,5
	E	20	4	0,5	75,5
	F	20	6	0,5	73,5

Tous ces produits sont homogènes et uniformes, excepté le produit A qui contient des blocs de polymère qui n'ont pas pu être dispersés ni dissous.

**EXEMPLE 12**

On répète la préparation du mélange D de l'exemple 6 et la préparation du mélange C de l'exemple 7 en utilisant les surfactants suivants, à la place du surfactant préparé à partir de dodécylphénol et de 9 moles d'oxyde d'éthylène :

Produits de condensation de :

- octylphénol et 9-10 moles d'oxyde d'éthylène
- octylphénol et 12-13 moles d'oxyde d'éthylène
- nonylphénol et 7-8 moles d'oxyde d'éthylène
- nonylphénol et 15 moles d'oxyde d'éthylène

d'éthylène alcool secondaire (C<sub>11</sub> à C<sub>15</sub>) et 9 moles d'oxyde

d'éthylène alcool primaire (C<sub>12</sub> à C<sub>15</sub>) et 9 moles d'oxyde

5 d'éthylène alcool primaire (C<sub>12</sub> à C<sub>15</sub>) et 12 moles d'oxyde

d'éthylène 30 moles d'oxyde d'éthylène et 43 moles d'oxyde

10 de propylène 26 moles d'oxyde d'éthylène et 23 moles d'oxyde

chlorure d'hexadécyltriméthylammonium

chlorure d'alkyl-(C<sub>12</sub> à C<sub>16</sub>)-benzyldiméthyl-

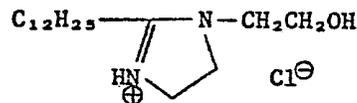
ammonium décylamine

15 produit de condensation d'une alkylamine à radical alkyle en C<sub>16</sub> à C<sub>18</sub> et de 5 moles d'oxyde d'éthylène

produit de condensation d'alkylamine à radical alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>16</sub> et de 5 moles d'oxyde d'éthylène

diméthyl-octadécylamine

20



25

### EXEMPLE 13

Les mélanges polymériques de l'invention ont été soumis à des épreuves d'efficacité dans l'amélioration de l'égouttage de suspensions de pâte à papier. L'essai a été

30 conduit avec un appareil de détermination de l'indice d'égouttage, d'emploi classique au Canada. La charge utilisée dans ces essais est un mélange à 70/30 de pâte blanchie de feuillu et de pâte blanchie de résineux raffiné à une consistance de 1,5 % dans une pile raffineuse "Valley" de

35 laboratoire pendant 25 minutes. A ce stade, de l'argile et du bioxyde de titane sont ajoutés en proportions respectives de 7,5 et 2,5 % sur la base du poids de pâte présent. La charge est diluée à une consistance de 0,5 % et son pH est ajusté à

environ 5 par l'addition d'alun à une concentration de 8,9 kg de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  par tonne de matières solides.

On traite 1 litre de la suspension à 0,5 % obtenue ci-dessus avec une quantité suffisante de solution du mélange polymérique pour obtenir les concentrations indiquées sur le tableau VII. On agite le mélange pendant 15 secondes et on le déverse dans l'appareil. Les accroissements du nombre recueilli de millilitres de liquide sont indiqués sur le tableau VII.

10

**TABLEAU VII**

N° d'exemple	Produit	Proportion utilisée de mélange polymérique, kg/tonne de pâte	Indice d'égouttage (normes canadiennes)		
			Témoin	Traité	
			millilitres		
15	6	D	7,14	134	226
	7	A	7,14	128	232
	7	B	7,45	125	250
	7	C	7,14	128	239
20	7	C	8,93	125	251
	7	D	6,38	139	210
	7	F	6,38	139	203
	8	C	7,14	134	216
	9	F	7,14	134	213
25	10	A	7,14	134	183

**EXEMPLE 14**

Les propriétés flocculantes des mélanges de polymères de l'invention ont été déterminées au moyen d'un mélange de pâte et d'argile. La méthode est la suivante :

On charge 550 ml d'eau et 50 ml d'une suspension contenant 0,3 g de pâte broyée de bois d'épicéa et 0,5 g de kaolin dans un bécher de 800 ml. On disperse la pâte et l'argile par agitation des solutions-mères au moyen d'un mélangeur Waring. On introduit ensuite dans le bécher une palette d'agitation tournant à 100 tr/min et on verse à des intervalles de 1 minute une solution d'alun en quantité suffisante pour qu'il y ait 40 parties par million de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  et une solution du mélange polymérique à éprouver. On agite le mélange pendant 1 minute et on réduit

ensuite à 10 tr/min la vitesse des palettes. Des observations des vitesses de sédimentation de l'argile et de la pâte sont effectuées après 1 et 5 minutes. Les palettes sont ensuite arrêtées et le mélange est laissé au repos pendant 10 minutes avant que les observations finales ne soient effectuées.

Les propriétés floculantes et la limpidité des mélanges d'essai ont été évaluées sur la base d'une échelle de notation de 0 à 10 (10 correspond à un résultat parfait) après les divers intervalles de temps. Plusieurs produits indiqués dans les exemples précédents ont été éprouvés et ont donné les résultats suivants.

**TABLEAU VIII**

N° d'exemple	Produit	Concentration du mélange polymérique utilisé (parties par million)	Floculation		Limpidité	
			1 min	5 min	1 min	5 min
15	6 C	20	9	9	7	7
	6 D	15	9	9	8	7
20	6 F	15	9	9	7	7
	7 B	20	8	9	7	8
	7 C	20	9	10	6	7
	7 D	20	8	8	6	7
25	8 C	20	8	8	7	7
	9 F	20	8	7	5	4
	10 A	20	8	8	7	7
	11 D	30	3	3	1	6
	Témoin non traité	--	0	0	0	0

**30 EXEMPLE 15**

On a éprouvé l'efficacité de rétention des matières solides totales de la suspension de pâte à papier décrite dans l'exemple 13, des mélanges polymériques de l'invention. La méthode utilisée était semblable à celle qui a été décrite par K. W. Britt dans "Mechanisms of Retention During Paper Formation", TAPPI 56(10), 46-50 (Octobre 1973).

L'appareil utilisé est un récipient d'égouttage dynamique qui est équipé d'un agitateur permettant de créer une turbulence réglée et un fort cisaillement dynamique. Le récipient d'égouttage dynamique est formé de deux parties.

L'échantillon à éprouver est introduit dans une chambre supérieure qui a une capacité de 1 litre. La chambre inférieure est une chambre contenant de l'air utilisée pour empêcher l'échantillon de s'échapper de la chambre supérieure. Les deux chambres sont séparées par une toile métallique revêtue d'un dépôt électrolytique de nickel et présentant des perforations coniques de 0,076 mm de diamètre en nombre calculé de manière que la surface découverte soit de 14,5 %. L'agitateur qui se trouve dans la chambre supérieure est une hélice de 5,08 cm entraînée par un moteur synchrone à vitesse variable. La vitesse de l'agitateur est maintenue dans tous les essais à 1000 tr/min.

Dans ces essais, on mélange 500 ml de la suspension de pâte à papier à 0,5 % avec la quantité désirée d'auxiliaire polymérique de rétention dans la chambre supérieure. On agite le mélange pendant 1 minute, puis on retire le bouchon de la chambre inférieure. On filtre ensuite l'échantillon à travers la toile métallique et lorsque 50 ml ont traversé la toile, on recueille un échantillon en vue de l'analyse. 100 ml de cet échantillon sont filtrés sous vide à travers un papier-filtre "Whatman" N° 42 de poids connu. On sèche ce papier dans une étuve à 110°C et on le pèse pour déterminer le pourcentage de matières solides totales dans le filtrat.

On note des résultats représentant le pourcentage de matières solides totales dans le filtrat pour des essais témoins (sans utilisation d'auxiliaire de rétention) et pour chaque auxiliaire de rétention à l'étude à chaque taux désiré de traitement. Plusieurs mélanges de polymères décrits dans les exemples précédents ont été éprouvés par cette méthode et les résultats obtenus sont reproduits sur le tableau IX. ("L'amélioration de rétention" est le pourcentage de réduction de la quantité de matières solides dans le filtrat par suite de l'addition du mélange de polymères).

TABLEAU IX

N° d'exemple	Produit	Taux d'utilisation, kg/tonne de pâte	Amélioration de rétention, %	
5	6	D	7,14	61
	7	A	6,38	56
	7	B	7,14	71
	7	C	6,38	61
	7	D	6,38	68
10	7	F	6,38	60
	8	C	7,14	58
	9	F	7,14	52
	10	A	7,14	39

15 Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Composition, caractérisée en ce qu'elle renferme, en mélange, environ 1 à environ 10 parties d'un polymère du type ammonium quaternaire choisi entre un polymère de condensation amine-épichlorhydrine et un polymère de type ionène, environ 0,5 à environ 7 parties d'un polymère d'addition vinylique choisi entre des polymères non ioniques et cationiques d'addition vinylique de haut poids moléculaire et environ 0,1 à environ 5 parties d'un surfactant choisi entre des surfactants non ioniques et cationiques.
2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère de condensation amine-épichlorhydrine est préparé à partir d'épichlorhydrine, de N,N,N',N'-tétraméthyléthylène-diamine et de méthylamine ou d'éthylamine.
3. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère de type ionène est préparé à partir d'éther de bis-(2-chloréthyle) ou de dichlorure de N,N'-bis-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-N,N,N',N'-tétraméthyléthylène-diammonium, et de N,N,N',N'-tétraméthyléthylène-diamine.
4. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère non ionique d'addition vinylique est un polyacrylamide de haut poids moléculaire.
5. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère cationique d'addition vinylique est un copolymère de haut poids moléculaire d'acrylamide et de méthosulfate de méthacrylate de diméthyl-amino-éthyle.
6. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le surfactant non ionique est le produit de condensation de dodécylphénol, d'octylphénol ou de nonylphénol et d'oxyde d'éthylène dans un rapport molaire de 6 à 18 moles d'oxyde d'éthylène par mole, respectivement, de dodécylphénol, d'octylphénol ou de nonylphénol.
7. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le surfactant cationique est un

chlorure d'alkylbenzyl-diméthylammonium dont le groupe alkyle comprend 10 à 18 atomes de carbone.

5 8. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère de condensation amine-épichlorhydrine est préparé à partir de méthylamine, d'épichlorhydrine et de N,N,N',N'-tétraméthyléthylène-diamine ; le polymère d'addition vinylique de haut poids moléculaire est le polyacrylamide ou un copolymère dérivé d'acrylamide et de méthosulfate de méthacrylate de diméthyl-10 amino-éthyle ; et le surfactant est le produit de condensation du dodécylphénol et de l'oxyde d'éthylène dans le rapport molaire de 9 moles d'oxyde d'éthylène par mole de dodécylphénol.

15 9. Utilisation de la composition suivant la revendication 1 en quantité suffisante pour obtenir le but recherché tel que l'élévation de la vitesse d'élimination de l'eau de feuilles fibreuses humides au cours de la fabrication du papier et du carton, l'amélioration de la rétention des composants d'une charge de fabrication du 20 papier dans la feuille fibreuse humide au cours de la fabrication du papier et du carton, l'amélioration de la résistance mécanique du papier et du carton, le collage du papier ou du carton, une opération destinée à rendre électro-conductrice la surface de papier ou de carton, la floculation 25 des matières solides d'un milieu aqueux contenant des matières solides en suspension ou en solution, l'élévation du taux d'élimination de l'eau au cours de la réduction de la teneur en eau de boues humides provenant d'effluents municipaux et industriels, l'amélioration des propriétés 30 adhésives d'adhésifs hydrosolubles, l'amélioration de la rétention de colorants, de substances hydrofuges et de substances ignifuges dans des matières textiles au cours de l'apprêtage de ces matières, etc.