



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤ Int. Cl.³: C 08 F 220/56
B 01 D 21/01
C 02 F 1/56
C 08 F 220/34

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

631 724

⑲ Numéro de la demande: 5219/78

⑦ Titulaire(s):
Société Française Hoechst,
Puteaux/Hauts-de-Seine (FR)

⑳ Date de dépôt: 12.05.1978

③ Priorité(s): 16.05.1977 FR 77 14994

⑧ Inventeur(s):
Jean Cabestany, Stains/Seine-Saint-Denis (FR)
Claude Trouve, Paris (FR)
Dominique Depernet, Stains/Seine-Saint-Denis (FR)

㉔ Brevet délivré le: 31.08.1982

④ Fascicule du brevet
publié le: 31.08.1982

⑦ Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

⑤ Polyélectrolytes cationiques en poudre, à base d'acrylamide et d'acrylate de diméthyl-aminoéthyle quaternisé ou salifié.

⑥ On décrit des polyélectrolytes cationiques en poudre, à base d'acrylamide et d'acrylate de diméthyl-aminoéthyle quaternisé ou salifié, leur procédé d'obtention et leur utilisation.

Ces polyélectrolytes sont constitués par des copolymères d'acrylamide et d'acrylate de diméthyl-aminoéthyle quaternisé ou salifié contenant en proportions molaires 10 à 50 % de motifs cationiques répartis régulièrement le long des chaînes de copolymères; ils ont une viscosité intrinsèque supérieure à 6 et une cationicité mesurée supérieure à 90 % de la cationicité théorique.

Ces polyélectrolytes sont utilisables pour la floculation des boues urbaines.

REVENDEICATIONS

1. Polyélectrolytes cationiques en poudre solubles dans l'eau, caractérisés par le fait qu'ils sont constitués par des copolymères d'acrylamide et d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié contenant en proportions molaires 10 à 50% de motifs cationiques répartis régulièrement le long des chaînes de copolymères, et par le fait qu'ils ont une viscosité intrinsèque supérieure à 6 et une cationicité mesurée supérieure à 90% de la cationicité théorique.

2. Polyélectrolytes cationiques selon la revendication 1, caractérisés par le fait que l'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé est le chlorure ou le méthylsulfate d'acryloyloxy-2 éthyltriméthylammonium.

3. Polyélectrolytes cationiques selon la revendication 1, caractérisés par le fait que l'acrylate de diméthylaminoéthyle salifié est le chlorure d'acryloyloxy-2 éthyldiméthylammonium.

4. Procédé de fabrication des polyélectrolytes cationiques en poudre selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on copolymérise l'acrylamide avec l'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié en phase inversée, eau dans l'huile, à pH compris entre 3 et 6, et en présence d'un solvant organique non miscible à l'eau et d'un initiateur, et que l'on déshydrate à température inférieure à 80°C.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la copolymérisation a lieu à pH compris entre 4,5 et 6.

6. Procédé selon les revendications 4 et 5, caractérisé par le fait que la phase huile est constituée par un hydrocarbure aliphatique ou cyclanique.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que la phase huile est constituée par de l'heptane ou du cyclohexane.

8. Procédé selon les revendications 6 ou 7, caractérisé par le fait que la déshydratation est effectuée par distillation azéotropique de l'eau jusqu'à une teneur en eau du copolymère qui ne soit pas inférieure à 10%, et par le fait que le séchage est terminé en lit fluidisé à température inférieure à 75°C.

9. Utilisation des polyélectrolytes cationiques en poudre selon l'une des revendications 1 à 3, pour la floculation des boues urbaines.

10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée par le fait que lesdits polyélectrolytes sont utilisés à la dose de 1 à 5 kg par tonne de boues sèches.

La présente invention concerne des polyélectrolytes cationiques en poudre, à base d'acrylamide et d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié, leur procédé d'obtention et leur utilisation pour la floculation des boues urbaines.

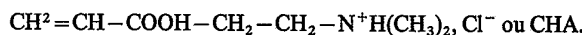
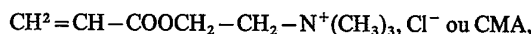
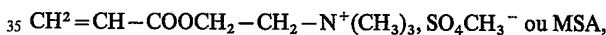
Dans le cadre de la lutte antipollution, le traitement des eaux d'égout urbaines dans les stations d'épuration conduit à des boues qu'il convient de déshydrater en vue de leur mise en décharge ou de leur incinération. Cette déshydratation est effectuée essentiellement par filtration ou par centrifugation et nécessite l'addition aux boues de floculants soit minéraux (sulfate d'alumine, chlorure ferrique), soit organiques (polyélectrolytes). Les floculants minéraux présentent un certain nombre d'inconvénients, entre autres: formation souvent incorrecte du floc, faible résistance mécanique du floc, rendant ainsi ces floculants inutilisables pour la centrifugation, maintien d'une turbidité résiduelle, doses d'emploi importantes, etc.; aussi leur préfère-t-on de plus en plus les floculants organiques, c'est-à-dire les polyélectrolytes, et plus spécialement les polymères synthétiques de haut poids moléculaire, solubles dans l'eau. Ceux-ci peuvent être non ioniques, anioniques ou cationiques. Il est généralement admis que les polyélectrolytes cationiques sont les seuls à pouvoir floculer une boue provenant d'eaux d'égout urbaines. Parmi les polyélectrolytes cationiques, les copolymères d'acrylamide et de monomères cationiques sont très préconisés et notamment les copolymères d'acrylamide

et d'acrylates ou méthacrylates d'aminoalkyle quaternisé ou salifié. Effectivement, la littérature des brevets fournit de nombreuses formules de copolymères de ce type, mais les exemples décrits sont très généralement limités à des copolymères d'acrylamide et de méthacrylates d'aminoalkyle quaternisé ou salifié; en effet, on trouve difficilement dans le commerce des acrylates d'aminoalkyle; le seul qui soit proposé est l'acrylate de diéthylaminoéthyle, et les acrylates présentent généralement l'inconvénient d'être beaucoup plus sensibles à l'hydrolyse que les méthacrylates, d'où des difficultés pour les copolymériser en milieu aqueux.

On a maintenant trouvé que les copolymères d'acrylamide et d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié étaient nettement supérieurs aux copolymères d'acrylamide et de méthacrylates d'aminoalcools quaternisés ou salifiés, en ce qui concerne à la fois la viscosité intrinsèque et la cationicité et, de ce fait, les surclassaient comme floculants pour le traitement des boues urbaines.

Les polyélectrolytes cationiques en poudre, solubles dans l'eau, selon l'invention, sont caractérisés par le fait qu'ils sont constitués par des copolymères d'acrylamide et d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié contenant, en proportions molaires, de 10 à 50% de motifs cationiques répartis régulièrement le long des chaînes de copolymères, et caractérisé par le fait qu'ils ont une viscosité intrinsèque supérieure à 6 et une cationicité mesurée supérieure à 90% de la cationicité théorique.

L'acrylate de diméthylaminoéthyle utilisé peut être obtenu par exemple par action du diméthylaminoéthanol sur l'acrylate d'éthyle en présence d'un titanate d'alcoyle (brevet américain N° 2822348). La quaternisation est effectuée selon les méthodes connues au moyen de sulfate de diméthyle ou de chlorure de méthyle, ou de tout autre halogénure d'alcoyle. La salification est réalisée par action d'un acide minéral fort, de préférence l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi les monomères cationiques suivants:



Dans la suite du texte, les proportions en pour-cent des différents monomères dans les mélanges ou dans les copolymères seront toujours exprimées en moles, un copolymère obtenu à partir de 70% en moles d'acrylamide (AAM) et 30% en moles de MSA sera représenté par AAM/MSA - 70/30.

Afin de vérifier qu'il existait des différences dans la régularité de l'alternance des motifs cationiques dans les chaînes selon que l'on copolymérisait avec l'acrylamide, un acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié, ou un méthacrylate, on a déterminé les rapports de réactivité r_1 et r_2 pour les couples acrylamine/acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle (AAM/CMA) et acrylamide/méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le sulfate de diméthyle (AAM/MSM) selon deux méthodes différentes [M. Finemam et S.D. Ross, «J. Polym. Sci.» 5, p. 259 (1950); F.R. Mayo et F.M. Lewis, «J. Am. Chem. Soc.» 66 (1944), corrigée par A.I. Yezrielev, E.L. Brokhina et Y.E. Roskin, «Vyskmol. Soyed» A 11 (8), p. 1670 (1969)].

On a obtenu les valeurs suivantes:

$$\text{Couple AAM/CMA } r_1 = 0,72 \quad r_2 = 0,66$$

$$\text{Couple AAM/MSM } r_1 = 0,23 \quad r_2 = 2,15$$

On constate donc que, pour le couple AAM/CMA, r_1 et r_2 sont inférieurs à 1 et voisins; il s'ensuit que l'on doit obtenir avec ce couple une répartition alternée plus régulière des motifs cationiques le long des chaînes qu'avec le couple AAM/MSM pour lequel r_1 est inférieur à 1 et r_2 supérieur à 1.

A titre de vérification, on a par exemple établi pour des mélanges de monomères de différentes compositions des deux couples précédents les courbes de composition des copolymères, en fonction du

taux de conversion, et on a calculé les écarts moyens pour les copolymères par rapport à la composition du mélange des monomères. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Molaire de monomère cationique (%)	Ecart moyen (%)	
	AAM/CMA	AAM/MSM
10	1,7	8,3
20	2,3	13,9
30	1,8	17,1
50	0,8	17,9

On constate donc bien que, dans le cas du couple AAM/CMA, la composition des copolymères s'écarte moins de la composition initiale du mélange de monomères que dans le cas du couple AAM/MSM. Les copolymères obtenus à partir du couple AAM/CMA possèdent donc une répartition plus régulière des motifs cationiques que ceux obtenus à partir du couple AAM/MSM.

A titre d'illustration et en l'exprimant différemment, un copolymère AAM/MSM obtenu à partir d'un mélange de monomères à 10% de MSM a, par exemple, 36% de ses chaînes qui contiennent moins de 2% de motifs cationiques alors que le copolymère correspondant AAM/CMA n'a que 1% seulement de ses chaînes qui contiennent moins de 2% de motifs cationiques.

Les copolymères selon l'invention possèdent à la fois une viscosité intrinsèque toujours supérieure à 6 et une cationicité mesurée supérieure à 90% de la cationicité théorique, alors que, on le verra plus loin, les copolymères correspondants acrylamide/méthacrylates de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié ne possèdent pas en même temps ces deux propriétés.

Pour ce qui est de la viscosité intrinsèque $[\eta]$, celle-ci est déterminée d'après la méthode habituelle à 30°C en solution molaire de NaCl.

Par ailleurs, on a appelé cationicité théorique des copolymères le nombre de milliéquivalents cationiques théoriquement présents dans

le copolymère par gramme de copolymère. Pour un copolymère de x% moles d'acrylamide de poids moléculaire A et de y% moles de monomère cationique de poids moléculaire B, c'est-à-dire pour un copolymère dont le poids moléculaire moyen

M d'un motif est $\frac{xA + yB}{100}$, la cationicité théorique est donnée

par la formule $\frac{10y}{M}$.

La cationicité mesurée des copolymères selon l'invention est déterminée selon une méthode inspirée de celle décrite dans «Mise au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique», J.A. Gautier et P. Malangeau, 17^e série, p. 83, Masson et C^{ie}, éditeurs, Paris, et qui consiste à doser les motifs cationiques au moyen d'une solution aqueuse 0,004M d'un agent tensio-actif anionique, le dioctylsulfosuccinate de sodium, en milieu eau/chloroforme tamponné, en présence de jaune de méthyle. La cationicité mesurée est exprimée en milliéquivalents par gramme.

On constate que les copolymères selon l'invention possèdent une cationicité mesurée toujours très voisine de la cationicité théorique, alors que les copolymères correspondants avec des méthacrylates au lieu d'acrylates ont des cationicités mesurées voisines des cationicités théoriques seulement pour les copolymères à forte teneur en motifs cationiques. Une cationicité mesurée voisine de la cationicité théorique indique une bonne répartition des motifs cationiques le long des chaînes; en effet, lorsque les motifs cationiques sont groupés au lieu d'être répartis régulièrement, les chaînes ont tendance à former des pelotes dans lesquelles les motifs cationiques ne sont pas atteints par les réactifs de dosage et ne jouent plus leur rôle correctement.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de viscosité intrinsèque $[\eta]$, de cationicité théorique et de cationicité mesurée pour un certain nombre de copolymères à base de MSM, de CMM (méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé avec du chlorure de méthyle), de CMA ou de CHA (acrylate de diméthylaminoéthyle salifié par HCl).

Monomère cationique	Molaire de monomère cationique (%)	Cationicité théorique	Cationicité mesurée	Cationicité théorique / Cationicité mesurée (%)	$[\eta]$
MSM	15	1,46	0,9	62	6,05
MSM	30	2,23	1,7	76	3,3
MSM	50	2,82	2,75	97	<6
CMM	15	1,64	0,9	55	—
CMM	20	2,03	1,3	64	—
CMM	100	4,81	4,8	100	4,0
CMA	12	1,4	1,5	107	7,6
CMA	20	2,09	2,0	96	6,5
CMA	100	5,1	5,1	99	9,1
CHA	20	2,16	2,0	93	>6
CHA	30	2,89	2,8	97	>6
CHA	50	3,99	3,8	95	>6
CHA	100	5,56	5,9	106	>6

Il apparaît nettement que les copolymères selon l'invention ont à la fois une viscosité intrinsèque supérieure à 6 et une cationicité mesurée supérieure à 90% de la cationicité théorique et qu'il n'en est pas de même des copolymères contenant des méthacrylates, ce qui explique les meilleurs résultats obtenus avec les copolymères selon l'invention dans le traitement des boues urbaines. Ces résultats sont mis en évidence au moyen de deux tests: un test de floculation et un test de filtration. Le premier de ces tests consiste à floculer la boue par agitation avec une quantité donnée de polyélectrolyte et à déterminer le temps de décantation moitié, c'est-à-dire le temps que met la partie décantée pour atteindre la moitié de la hauteur totale

initiale de la boue. En comparant au moyen de ce test, sur des boues de la station d'épuration d'Achères de l'agglomération parisienne amenées à 8 g/l, différents copolymères utilisés à raison de 2 kg/t (2 kg/t de boue sèche), on obtient les résultats suivants pour les temps de décantation moitié:

AAM/CHA - 70/30 22 s
 AAM/CHE - 70/30 58 s
 AAM/MSM - 70/30 8½ min
 AAM/CMA - 80/20 45 s
 AAM/CMM - 80/20 4½ min
 (CHE = acrylate de diéthylaminoéthyle salifié par HCl).

On constate une nette supériorité du pouvoir floculant des produits selon l'invention sur les produits correspondants à base d'acrylate de diéthylaminoéthyle ou de méthacrylates.

Le deuxième test consiste à mesurer le temps de succion capillaire de la boue floculée, lequel peut être lié à la résistance spécifique de la boue à la filtration.

L'appareil, de Triton Electronics, comprend la cellule de filtration avec un cylindre métallique creux, reposant sur un papier filtre Whatman N° 17, et une unité d'enregistrement qui permet de mesurer le temps de passage de la phase aqueuse (après avoir rempli le cylindre avec la boue floculée) entre deux cercles repérés sur le filtre, de rayons respectifs de 32 et 45 mm.

Les résultats comparatifs exprimés en secondes sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, pour des boues d'Achères à 8 g/l contenant 4 kg/t de polyélectrolytes selon l'invention ou de polyélectrolytes de comparaison :

AAM/CHE - 80/20	399 s
AAM/CHA - 80/20	28 s
AAM/CHE - 70/30	364 s
AAM/MSM - 70/30	163 s
AAM/MSA - 70/30	49 s
AAM/CMA - 70/30	21 s
AAM/CHA - 70/30	30 s

On constate également une très nette supériorité des copolymères selon l'invention, à la fois sur les copolymères à base d'acrylate de diéthylaminoéthyle et sur ceux à base de méthacrylate de diméthylaminoéthyle.

Les polyélectrolytes selon l'invention sont donc particulièrement appropriés à l'utilisation pour la floculation des boues urbaines. Ils peuvent être utilisés dans la proportion de 1 à 5 kg/t de boues sèches suivant la nature des boues.

Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, l'acrylate de diméthylaminoéthyle est beaucoup plus facilement hydrolysable que les méthacrylates correspondants. En dissolvant simplement ces produits dans l'eau, ce qui donne une solution de pH voisin de 11, on constate que, à 20°C, le méthacrylate s'hydrolyse très peu (6% en 30 min), alors que, dans le même temps, 50% de l'acrylate sont hydrolysés. A pH 5,5-6, l'hydrolyse de l'acrylate est beaucoup plus faible, elle est en 1 h de 0,8% à 40°C et 3,8% à 60°C, mais elle est encore 4 à 5 fois plus rapide que celle du méthacrylate. Il s'agit donc de pouvoir maîtriser la copolymérisation de l'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié, notamment en vue de l'obtention d'un copolymère en poudre. On peut obtenir relativement facilement des copolymères d'acrylamide et d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ou salifié en solution dans l'eau en effectuant la copolymérisation à un pH convenable, mais on obtient ainsi, même aux faibles concentrations, des gels qu'il est quasiment impossible de transformer en poudre.

Or, pour l'usage industriel, il est préférable que les polyélectrolytes soient sous forme de poudre, plus facile et moins coûteuse à transporter que les solutions aqueuses. La présente invention comporte donc également un procédé d'obtention avantageux des polyélectrolytes selon l'invention sous forme de poudre.

Selon ce mode d'obtention avantageux des polyélectrolytes sous forme de poudre selon l'invention, on procède à la copolymérisation des monomères en émulsion inversée, eau dans l'huile (c'est-à-dire dans l'eau en présence d'un solvant organique non miscible à l'eau) et d'un initiateur, à pH compris entre 3 et 6, de préférence entre 4,5 et 6, puis à une déshydratation à température inférieure à 80°C, de façon à éviter l'hydrolyse.

La déshydratation, lorsque le solvant le permet, peut être effectuée par distillation azéotropique de l'eau, au moyen dudit solvant jusqu'à un taux d'humidité qui ne soit pas inférieur à 10%, puis séchage en lit fluidisé à température inférieure à 75°C.

On peut également, lorsque le solvant ne permet pas de déshydrater azéotropiquement, séparer le copolymère par décantation et le laver avec un solvant comme l'acétone avant de le sécher.

Le solvant organique utilisé est un hydrocarbure aliphatique ou cyclanique tel que l'heptane, les mélanges d'hydrocarbures aliphatiques ramifiés de C₁₀ à C₁₂ ou le cyclohexane. On préfère l'heptane et le cyclohexane qui permettent de déshydrater azéotropiquement le copolymère. La concentration des monomères dans la phase aqueuse peut varier de 40 à 70% et, ainsi qu'il a été indiqué plus haut, le mélange de monomères peut contenir de 10 à 50% de monomère cationique exprimé en moles.

Comme initiateur, on peut utiliser n'importe quel système classique d'initiation, par exemple les photo-initiateurs en présence de lumière, les composés azoïques, les peroxydes, hydroperoxydes organiques (peroxyde de benzoyle, hydroperoxyde de cumène) et les persulfates alcalins, seuls ou assistés, avec, comme activateurs, les amines tertiaires (diméthylparatoluidine, triéthanolamine), les sels organiques et les complexes des métaux de transition [octoate de cobalt (II), acétylacétonate de fer (III)], les sulfites, thiosulfates et métabisulfites alcalins, etc.

Les émulsifiants utilisés sont naturellement ceux de bas HLB (degré d'équilibre hydrophile, lipophile — *Hydrophilic lipophilic balance*), de préférence les esters gras de sorbitanne, par exemple le monooléate de sorbitanne.

Les exemples suivants sont donnés à titre explicatif et nullement limitatif de l'invention.

Exemple 1 :

Copolymère AAM/CMA - 80/20

On charge dans un réacteur une solution de 4,29 kg de mono-oléate de sorbitanne dans 409 kg de cyclohexane puis, après purge de l'air, on coule sous azote, en agitant, une solution aqueuse de 127,4 kg d'acrylamide et 86,8 kg de CMA (acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé avec du chlorure de méthyle) à 20°C, amenée à pH 5 avec de l'ammoniaque 20%, de façon à former une émulsion. Après purge de l'air par passage d'azote, on chauffe à 30°C et introduit un mélange d'initiateurs constitué de 91,8 g d'hydroperoxyde de cumène 70% dans 2 l de cyclohexane et 406,5 g d'acétylacétonate de fer dans 6 l d'acétone; on chauffe lentement jusqu'à initiation de la polymérisation puis on laisse la réaction se poursuivre jusqu'à ébullition à reflux. Vers 45°C, on introduit une solution de 6,43 kg de monooléate de sorbitanne dans 5 kg de cyclohexane. On maintient 1 h à la température d'ébullition, puis on entraîne l'eau par distillation azéotropique. Lorsque la teneur en eau du solide est voisine de 10%, on refroidit, essore, termine le séchage en lit fluidisé à 75°C, tamise et broie; on obtient ainsi un produit de granulométrie inférieure à 1 mm, à 96% d'extrait sec. La solution à 1% dans l'eau a une viscosité de 3000 cPo, mesurée à 20°C au viscosimètre de Brookfield RVT.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ à 30°C dans une solution molaire de NaCl est de 7,2 et la cationicité mesurée est de 2,0, soit 96% de la cationicité théorique.

Exemple 2 :

Copolymère AAM/CMA - 88/12

On charge dans un réacteur une solution de 3,61 kg de mono-oléate de sorbitanne dans 467 kg de cyclohexane; après avoir purgé l'air et mis sous azote, on coule une solution amenée à pH 4,4 de 131,3 kg d'acrylamide et 48,76 kg de CMA dans 220 kg d'eau déminéralisée. On porte à 30°C puis introduit un mélange de 77,1 g d'hydroperoxyde de cumène à 70% dans 2 l de cyclohexane et 341,6 g d'acétylacétonate de Fe III dans 6 l d'acétone. On chauffe lentement et on arrête le chauffage dès que la polymérisation est commencée, puis on laisse monter la température. A 60°C on introduit 5,42 kg de monooléate de sorbitanne dans 5 kg de cyclohexane. Après ébullition à reflux, on maintient pendant 1 h à 70-72°C, puis on déshydrate par distillation azéotropique en ajoutant du cyclohexane, de façon à maintenir un volume suffisant dans le réacteur. On arrête la distillation lorsqu'on a éliminé environ 188 kg d'eau, c'est-à-dire lorsque le copolymère contient encore environ 15% d'eau.

On refroidit, essore, sèche en lit fluidisé à 75°C, tamise et broie. Le produit obtenu a une granulométrie inférieure à 1 mm; son extrait sec est de 97%. La viscosité de la solution à 1% dans l'eau distillée est de 2000 cPo à 20°C.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ à 30°C dans une solution de NaCl molaire est de 7,6 et la cationicité mesurée est de 1,5, soit 107% de la théorie.

Exemple 3:

Copolymères AAM/CMA - 70/30 et 50/50

En utilisant le même mode opératoire qu'à l'exemple 1, on prépare des copolymères contenant respectivement 30 et 50% de CMA en proportions molaires.

Copolymères AAM/CHA	Viscosité à 20°C de la solution aqueuse à 1%	Cationicité mesurée	Cationicité théorique (%)	$[\eta]$
80/20	3750 cPo	2,1	97,2	} > 6
70/30	3750 cPo	2,75	94,8	
50/50	3650 cPo	3,8	95	

Exemple 5:

Copolymères AAM/CMA et AAM/CMM - 80/20

A une solution de 22 g de monooléate de sorbitanne dans 820 g de cyclohexane, on ajoute sous azote et en agitant une solution de 255 g d'acrylamide et 174 g de CMA. Après passage d'azote pendant 30 min, on introduit, à 30°C, 184 mg d'hydroperoxyde de cumène à 70% et 313 mg d'acétylacétate de Fe III dissous dans 5 ml d'acétone. Après quelques minutes, la température monte jusqu'à 70°C. On maintient 1 h à cette température, puis on élimine l'eau par distillation azeotropique. Lorsqu'on a recueilli 480 g d'eau, on sépare par filtration et sèche pendant 30 min par air pulsé à 80°C, puis on broie et tamise le produit obtenu. La viscosité de la solution de ce produit à 1% est de 3750 cPo à 20°C; $[\eta] > 6$.

La cationicité mesurée est de 2 mEq/g, soit 96% de la cationicité théorique.

Le temps de sédimentation moitié pour des boues d'Achères à 8 g/l contenant 2 kg/t du produit est de 45 s.

On effectue un essai dans les mêmes conditions avec les mêmes proportions molaires de monomères, en remplaçant le CMA par du CMM, soit 248 g d'acrylamide et 181 g de CMM.

La viscosité à 20°C de la solution à 1% dans l'eau du produit obtenu est de 650 cPo, la cationicité mesurée de 1,3 mEq/g, soit 64% de la cationicité théorique. Le temps de décantation moitié pour des boues d'Achères à 8 g/l contenant 2 kg/t du produit est de 4½ min.

En remplaçant l'acrylate par le méthacrylate, on obtient donc une viscosité et une cationicité plus faibles et un temps de décantation moitié beaucoup plus long.

Exemple 6:

A une solution de 21,5 g de monooléate de sorbitanne dans

Les produits obtenus présentent les caractéristiques suivantes:

Copolymère AAM/CMA - 70/30

Viscosité de la solution à 1% à 20°C: 2900 cPo

Copolymère AAM/CMA - 50/50

Viscosité de la solution à 1% à 20°C: 3300 cPo (viscosités intrinsèques $[\eta] > 6$).

Exemple 4:

Copolymères AAM/CHA

On effectue selon le mode opératoire de l'exemple 1 des copolymérisations avec des mélanges acrylamides/acrylate de diméthylaminoéthyle salifié par HCl (CHA); on obtient selon les proportions molaires de CHA les produits suivants:

1060 g d'un mélange d'hydrocarbures ramifiés de C₁₀ à C₁₂ placée sous azote, on ajoute, sous agitation, une solution de 313 g d'acrylamide et 116 g de CMA dans 524 g d'eau (mélange de monomères contenant 12% molaire de monomère cationique). On chauffe à 30°C et introduit 184 mg d'hydroperoxyde de cumène à 70% et 813 mg d'acétylacétate de Fe III dissous dans 5 ml d'acétone. On arrête le chauffage dès que la polymérisation est commencée et on laisse monter la température jusqu'à 70°C; on maintient ensuite 1 h à cette température. Après refroidissement, on laisse le copolymère se déposer, on élimine le solvant organique, puis on lave 2 fois les granules de copolymère en agitant avec 1 l d'acétone, on filtre, sèche 1 h à 80°C, broie et tamise.

La cationicité mesurée du produit obtenu est de 1,6 mEq/g, soit 114% de la cationicité théorique.

On effectue une copolymérisation dans les mêmes conditions, mais avec 252 g d'acrylamide et 177 g de MSM (soit 15% de monomère cationique). Le produit obtenu a une cationicité mesurée de 0,9 mEq/g (62% de la cationicité théorique).

Enfin, une copolymérisation, toujours dans les mêmes conditions, de 283 g d'acrylamide et 146 g de CMM (soit 15% de monomère cationique) fournit un produit ayant une cationicité mesurée de 0,9 mEq/g (55% de la théorie).

Donc, les copolymères à 15% de méthacrylates ont des cationicités nettement inférieures à celles du copolymère selon l'invention à 12% seulement de monomère cationique.

Il va de soi que l'invention n'a été décrite qu'à titre purement explicatif, nullement limitatif, et que toute modification utile au niveau des équivalences pourra y être apportée sans sortir de son cadre tel que défini par les revendications.