

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 24.01.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 27.07.01 Bulletin 01/30.

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 :

71 Demandeur(s) : ATOFINA — FR.

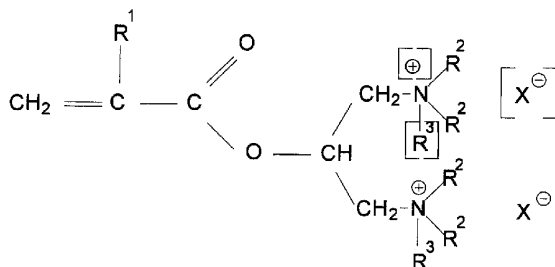
72 Inventeur(s) : RIONDEL ALAIN, TEMBOUZUDIE DENIS et VANHOYE DIDIER.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 DISPERSIONS AQUEUSES SANS SEL DE (CO)POLYMERES HYDROSOLUBLES A BASE DE MONOMERES CATIONIQUES, LEUR PROCEDE DE FABRICATION ET LEURS APPLICATIONS.

57 On décrit une dispersion aqueuse sans sel d'un copolymère hydrosoluble obtenu à partir d'une composition de monomères comprenant, pour 100 parties en moles, de 0,5 à 99,5 parties en moles d'au moins un monomère:



R¹ = H ou -CH₃; R² = -CH₃; -C₂H₅; -C₃H₇ ou -C₄H₉; et le composé (I) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les R³, X⁽⁻⁾ et X⁽⁺⁾ associés à cet azote sont entre crochets; lorsque le composé (I) est quaternisé sur un seul azote, R³ et X⁽⁻⁾ ont les si-

gnifications suivantes: (1) R³ = -CH₂-C₆H₅; et X⁽⁻⁾ = Cl⁽⁻⁾ ou CH₃OSO₃⁽⁻⁾; ou (2) R³ = -(CH₂)_pCH₃ avec p entier de 3 à 11; et X⁽⁻⁾ = Br⁽⁻⁾ ou I⁽⁻⁾; lorsque le composé (I) est quaternisé sur les deux azotes, les deux X⁽⁻⁾ peuvent être identiques ou différents et les deux R³ peuvent être identiques ou différents, auquel cas (3) R³ = -CH₂C₆H₅; et X⁽⁻⁾ = Cl⁽⁻⁾; et (4) R³ = -(CH₂)_pCH₃ avec p entier de 3 à 11; et X⁽⁻⁾ = Br⁽⁻⁾ ou I⁽⁻⁾; (5) parmi les composés (I) quaternisés sur les deux azotes et ayant les deux R³ différents, si l'un des R³ = -CH₃, -C₂H₅ ou -C₃H₇; et X⁽⁻⁾ = Cl⁽⁻⁾ ou CH₃OSO₃⁽⁻⁾, l'autre = -CH₂C₆H₅, le X⁽⁻⁾ associé représentant Cl⁽⁻⁾, ou représente -(CH₂)_pCH₃ avec p entier de 3 à 11, le X⁽⁻⁾ associé représentant Br⁽⁻⁾ ou I⁽⁻⁾.



DISPERSIONS AQUEUSES SANS SEL DE COPOLYMÈRES HYDROSOLUBLES
À BASE DE MONOMÈRES CATIONIQUES, LEUR PROCÉDÉ DE FABRICATION
ET LEURS APPLICATIONS.

La présente invention porte sur des dispersions
5 aqueuses sans sel de copolymères hydrosolubles à base de
monomères cationiques, sur la préparation de ces dispersions
et sur leurs applications.

Parmi ces monomères cationiques, certains sont
nouveaux, leur synthèse faisant l'objet d'une demande de
10 brevet français déposée ce jour au nom de la Société
déposante et ayant pour titre "Nouveaux monomères à groupes
amino quaternaires, leur procédé de fabrication, et les
nouveaux (co)polymères obtenus à partir de ces nouveaux
monomères". Ce nouveau procédé de fabrication s'applique
15 également à des monomères connus, conformément à une demande
de brevet également déposée ce jour au nom de la Société
déposante.

Les polymères hydrosolubles sont utilisés pour
différentes applications et, en particulier, comme
20 flocculants pour le traitement des eaux urbaines, résiduaires
et industrielles, la déshydratation des boues générées,
comme épaississants et agents de traitement des sols. Il
est bien connu que les systèmes aqueux de tels polymères
hydrosolubles à haut extrait sec sont gélatineux et
25 présentent des viscosités très élevées, qui rendent leur
manipulation et leur stockage difficiles. Le problème posé
à l'homme du métier est la réalisation de tels systèmes
aqueux mais ayant à la fois un extrait sec élevé et une
faible viscosité.

30 Les procédés conventionnels de synthèse de ces
polymères comprennent la polymérisation en solution, en
suspension inverse et en émulsion inverse.
La polymérisation en solution et la polymérisation en
suspension inverse conduisent à des produits à l'état de
35 poudre qui présentent l'inconvénient de générer de la
poussière au moment de l'utilisation, de se dissoudre
difficilement dans l'eau et de ne pas pouvoir former des

solutions aqueuses de polymères de concentration élevée qui puissent être manipulées aisément. Outre cette mise en oeuvre incommode qui est propre à l'état pulvérulent du produit, ces deux procédés présentent un désavantage en termes de productivité, d'une part en raison de la faible concentration en monomère utilisée en cours de la polymérisation, et, d'autre part, à cause d'une étape de séchage et/ou broyage induisant une augmentation du temps de cycle et un surcoût de consommation d'énergie. Le procédé en émulsion inverse qui est connu depuis environ deux décennies conduit quant à lui à un produit ayant un solvant organique polluant.

Pour remédier à ces inconvénients, il a été développé une nouvelle technique de polymérisation conduisant à des dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles dont l'originalité réside sur le plan de la présentation, c'est-à-dire exemptes de solvant polluant, ne générant pas de poussière, rapidement solubles dans l'eau, de faible viscosité à taux de polymère élevé et prêtes à l'emploi. En revanche, cette technologie nécessite la mise au point des dispersants polymères adaptés pour la stabilité du polymère dispersé en milieu salin ou non salin.

Certains auteurs ont préparé des polymères hydrosolubles cationiques ou non ioniques par polymérisation de monomères hydrosolubles en présence de dispersant polymère de faible masse. Le brevet européen EP-B-170 394 décrit une dispersion de particules de gel de polymère de taille supérieure à 20 μm dans une solution de dispersant de poly(acrylique de sodium) ou de poly(chlorure de diallyldiméthylammonium). Cependant, ce produit présente l'inconvénient d'avoir une viscosité élevée après une longue période de stockage, la viscosité ne pouvant être diminuée qu'après cisaillement ou agitation.

Les demandes de brevets européens EP-A-183 466 et EP-A-525 751, les brevets américains US-A-4 929 655 et US-A-5 006 590, et la demande de brevet européen EP-A-657 478 proposent le cas de polymérisation précipitante en milieu salin de monomères hydrosolubles, dont le polymère

précipite sous forme de particules, puis est dispersé par le biais de l'agitation et stabilisé par des dispersants polymères de faible masse, solubles quant à eux en milieu salin. Par ailleurs, ces particules sont difficiles à stabiliser à raison de leur grosse taille (2-50 μm).

En ce qui concerne les dispersions aqueuses contenant des sels, le problème qui se pose à l'homme du métier comprend :

- (1) la mise au point de dispersants polymères solubles en milieu aqueux salin et assurant une bonne stabilité des particules ; et
- (2) la mise au point de comonomères hydrosolubles, permettant la fabrication de copolymères insolubles dans une solution aqueuse de sels, pour permettre, par précipitation, la formation des particules et, par conséquent, la dispersion de polymère dite "émulsion eau/eau".

Concernant le dispersant, deux approches peuvent être envisagées pour atteindre cet objectif de stabilisation: d'une part en viscosifiant la phase continue par le biais des effets associatifs apportés par le dispersant pour éviter la sédimentation des particules, et, d'autre part, en favorisant une adsorption efficace du dispersant à la surface des particules pour une meilleure efficacité en tant que colloïde protecteur, pour éviter la coalescence des particules. Dans ce dernier cas, les motifs hydrophobes présents dans la structure du dispersant peuvent fortement y contribuer. Ces dispersants doivent avoir des faibles masses, pour assurer leur solubilité en milieu aqueux salin et posséder des fonctions cationiques nécessaires pour la floculation. Les dispersants typiques de ces polymérisations sont le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) ou le copolymère chlorure de diallyldiméthylammonium/chlorure de (méth)acryloxyéthyl-diméthylhexadécylammonium (cf. demande de brevet européen EP-A-657 478). Dans ce dernier cas, il est décrit que le caractère associatif peut être assuré par les chaînes alkyle du chlorure de (méth)acryloxyéthyl-diméthylhexadécyl-

ammonium. La synthèse de ce dispersant s'opère en milieu aqueux, ne permettant ainsi que l'utilisation du second comonomère qui certes est moins hydrophile que le chlorure de diallyldiméthylammonium, mais doit être hydrosoluble. Ce point limite considérablement le caractère hydrophobe de ces copolymères dispersants. Il est important de préciser qu'une augmentation du caractère hydrophobe devrait permettre l'obtention d'une dispersion de fluidité améliorée.

Concernant le polymère précipité à stabiliser, des copolymères cationiques ou amphotères sont obtenus en polymérisant en présence de dispersant, d'eau et de sels, un mélange de monomères hydrosolubles. Le copolymère n'étant pas soluble en milieu aqueux salin, il se forme des particules de polymère, par précipitation, en raison de la diminution des répulsions électrostatiques du polyélectrolyte de masse molaire élevée. Le mélange typique de monomère pour ce type de polymérisation est constitué de (méth)acrylamide, de chlorure de (méth)acryloxyéthyl-diméthyltriméthyl ammonium et le chlorure de (méth)acryloxy-éthyl-diméthyl-diméthyl benzyl ammonium (brevet américain US-A-4 929 655). Ce dernier joue un rôle important dans la précipitation du polymère cationique formé en cours de synthèse et dans la formation de particules. Le brevet américain US-A-5 587 415 montre qu'il est possible de s'affranchir de ce monomère en le substituant par un autre équivalent dans lequel le groupe benzyle est remplacé par une chaîne alkyle suffisamment hydrophobe en C₄₋₁₀. De même, le brevet américain US-A-5 614 602 montre qu'on peut atteindre le même résultats en substituant partiellement le (méth)acrylamide par un N-alkylacrylamide ou par un N,N-dialkylacrylamide. La demande de brevet européen EP-A-0 717 056 revendique des dispersions de polymères hydrosolubles amphotères à base de monomères cationiques, dont le chlorure de (méth)acryloxyéthyl-diméthyl-diméthyl benzyl ammonium, et anioniques (acide acrylique), synthétisées en présence de dispersant.

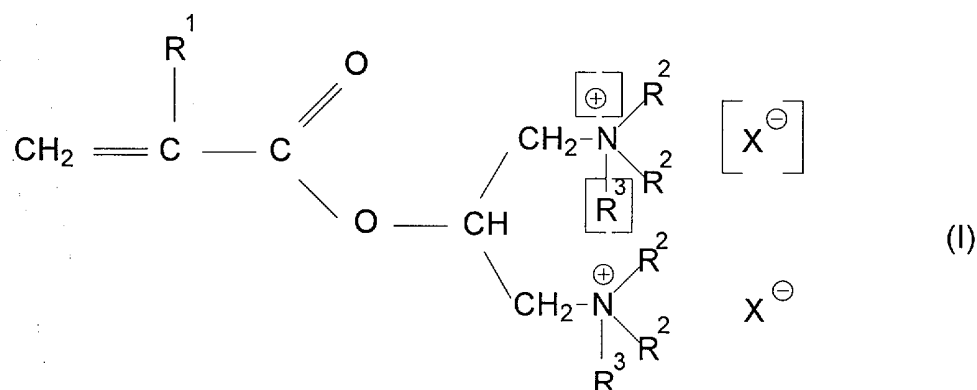
La présence de sel dans ces dispersions contribue notablement à l'obtention de produits fluides. Cependant le sel peut limiter l'utilisation de ces dispersions pour certaines applications (épaississants ou agents facilitant le nettoyage du textile par exemple). La demande de brevet allemand DE-A-4 216 167 et le brevet américain US-A-5 403 883 décrivent une technique d'obtention des dispersions sans sel, de faible viscosité par polymérisation en présence du dispersant poly(chlorure de diallyldiméthylammonium), d'un mélange de monomères hydrophiles, hydrophobes et éventuellement amphiphiles. Sur la même base, la demande de brevet européen EP-A-0 670 333 décrit des dispersions de polymères réticulés obtenues en ajoutant dans le mélange de monomères à polymériser un agent réticulant tel que le N-méthylol acrylamide ou le N,N-méthylène bisacrylamide. Une post-addition du même dispersant permet une diminution de la viscosité des systèmes décrits précédemment (brevet canadien n° 3 123 460). Cependant, elle a pour effet d'augmenter le taux de dispersant et de conduire à une dispersion ayant un faible taux de polymère dispersé.

L'état antérieur de la technique montre que la viabilité des dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles sans sel, qui présentent un handicap par rapport à leurs homologues avec sel, repose sur la proposition de solutions permettant de réduire la viscosité des dispersions soit par le biais de nouveaux comonomères, soit par le biais de nouveaux dispersants.

Comme indiqué ci-dessus, la Société déposante a découvert des monomères cationiques qui permettent de préparer des dispersions de copolymères hydrosolubles sans sel à propriétés améliorées, en l'occurrence de faible viscosité.

La présente invention a donc d'abord pour objet une dispersion aqueuse sans sel d'un copolymère hydrosoluble obtenu à partir d'une composition de monomères, comprenant pour 100 parties en moles :

(a) de 0,5 à 99,5 parties en moles d'au moins un monomère de formule (I) :



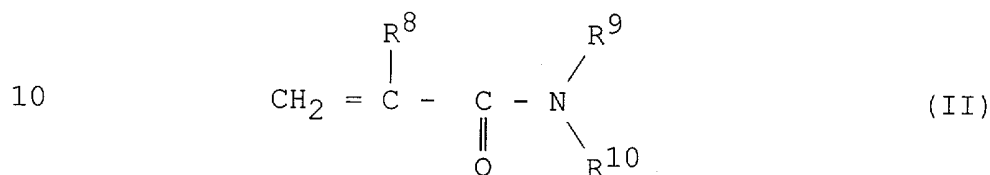
dans laquelle :

- R^1 représente H ou $-CH_3$;
- R^2 représente $-CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$ ou $-C_4H_9$; et
- le composé (I) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les R^3 , $X^\ominus$ et $\oplus$ associés à cet azote sont entre crochets ;
- lorsque le composé (I) est quaternisé sur un seul azote, R^3 et $X^\ominus$ ont les significations suivantes:
 - (1) R^3 représente $-CH_2-C_6H_5$; et $X^\ominus$ représente $Cl^\ominus$ ou $CH_3OSO_3^\ominus$; ou
 - (2) R^3 représente $-(CH_2)_pCH_3$ avec p entier de 3 à 11 ; et $X^\ominus$ représente $Br^\ominus$ ou $I^\ominus$;
- lorsque le composé (I) est quaternisé sur les deux azotes, les deux $X^\ominus$ peuvent être identiques ou différents et les deux R^3 peuvent être identiques ou différents, auquel cas :
 - (3) R^3 représente $-CH_2-C_6H_5$; et $X^\ominus$ représente $Cl^\ominus$; ou
 - (4) R^3 représente $-(CH_2)_pCH_3$ avec p entier de 3 à 11 ; et $X^\ominus$ représente $Br^\ominus$ ou $I^\ominus$;
 - (5) parmi les composés (I) quaternisés sur les deux azotes et ayant les deux R^3 différents, si l'un des R^3 représente $-CH_3$, $-C_2H_5$ ou $-C_3H_7$; et $X^\ominus$ représente $Cl^\ominus$ ou $CH_3OSO_3^\ominus$,

l'autre représente $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, le $\text{X}^\ominus$ associé représentant $\text{Cl}^\ominus$, ou représente $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ avec p entier de 3 à 11, le $\text{X}^\ominus$ associé représentant $\text{Br}^\ominus$ ou $\text{I}^\ominus$;

- 5 (b) de 99,5 à 0,5 parties en moles d'au moins un monomère hydrosoluble choisi parmi :

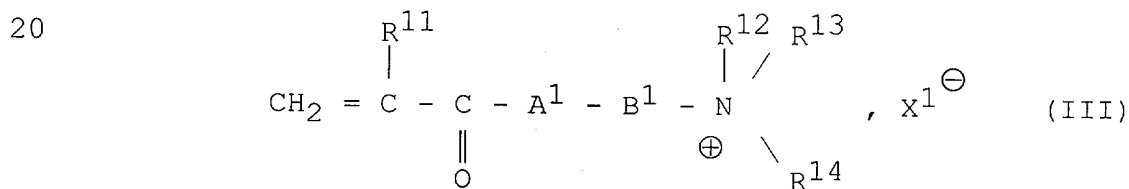
- ceux de formule (II) :



dans laquelle :

- 15
 - R^8 représente H ou $-\text{CH}_3$;
 - R^9 et R^{10} , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H ou alkyle en C_{1-5} ;

- ceux de formule (III) :



25 dans laquelle :

- 30
 - R^{11} représente H ou $-\text{CH}_3$;
 - A^1 représente $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$;
 - B^1 représente $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2-$;
 - R^{12} , R^{13} et R^{14} représentent chacun indépendamment hydrogène, alkyle en C_1-C_6 , hydroxyalkyle en C_1-C_6 , cycloalkyle en C_5-

C_{12} , aryle en C_6-C_{12} ou alkylaryle en C_7-C_{12} ;

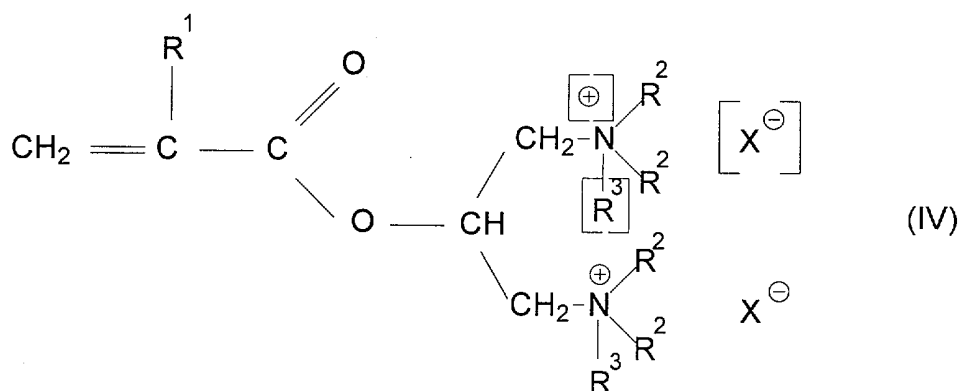
- $X^{\ominus}$ représente un anion monovalent, tel que $Cl^{\ominus}$, $SCN^{\ominus}$, $CH_3SO_3^{\ominus}$ et $Br^{\ominus}$;

5

- les acides carboxyliques à insaturation éthylénique, les acides sulfuriques à insaturation éthylénique, les acides sulfoniques à insaturation éthylénique, et leurs dérivés, tels que, par exemple, les sels ;

10

- ceux de la formule (IV) :



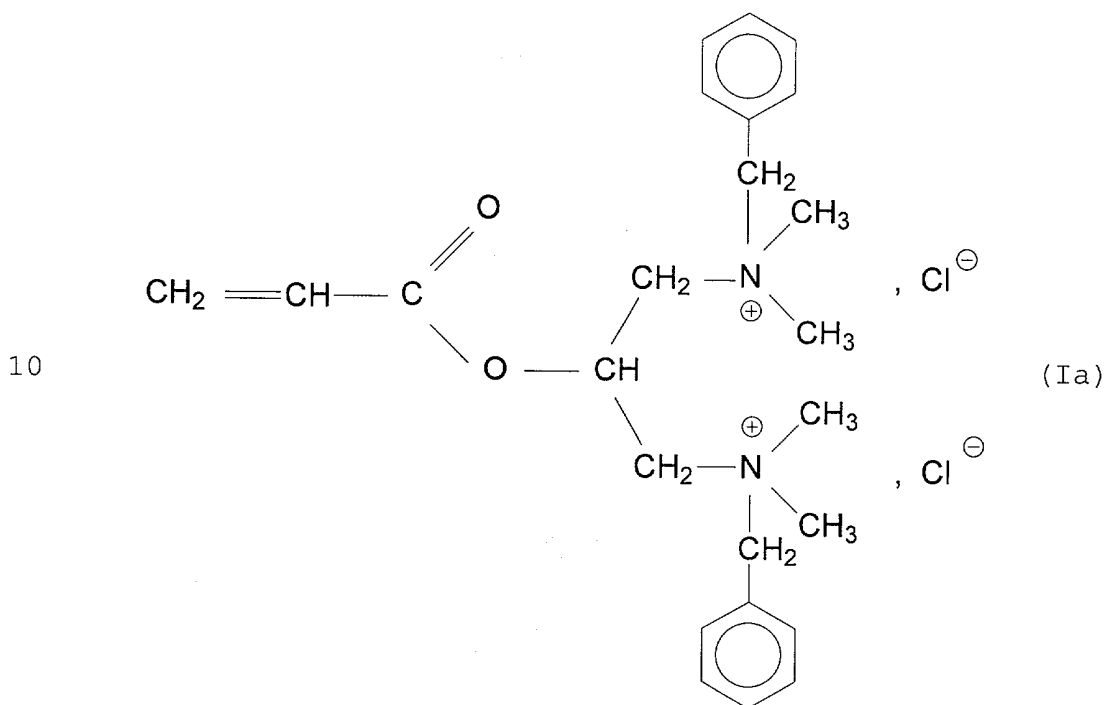
dans laquelle :

- R^1 représente H ou $-CH_3$;
- R^2 représente $-CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$; et
- le composé (IV) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les R^3 , $X^{\ominus}$ et $\oplus$ associés à cet azote sont entre crochets ;
- R^3 représente $-CH_3$, $-C_2H_5$ ou $-C_3H_7$; et
- $X^{\ominus}$ représente $Cl^{\ominus}$ ou $CH_3OSO_3^{\ominus}$; et
- lorsque le composé (IV) est quaternisé sur les deux azotes, les deux $X^{\ominus}$ peuvent être identiques ou différents et les deux R^3 peuvent être identiques ou différents ;

25 ladite composition de monomères pouvant renfermer, pour 100 parties en moles de (a) + (b) :

- (c) jusqu'à 30 parties en moles d'au moins un monomère hydrophobe ; et/ou
 (d) jusqu'à 10 parties en moles d'au moins un monomère réticulant ;
 5 (e) jusqu'à 30 parties en moles d'au moins un monomère amphiphile.

Le monomère de formule (I) préféré est le composé de formule (Ia) :

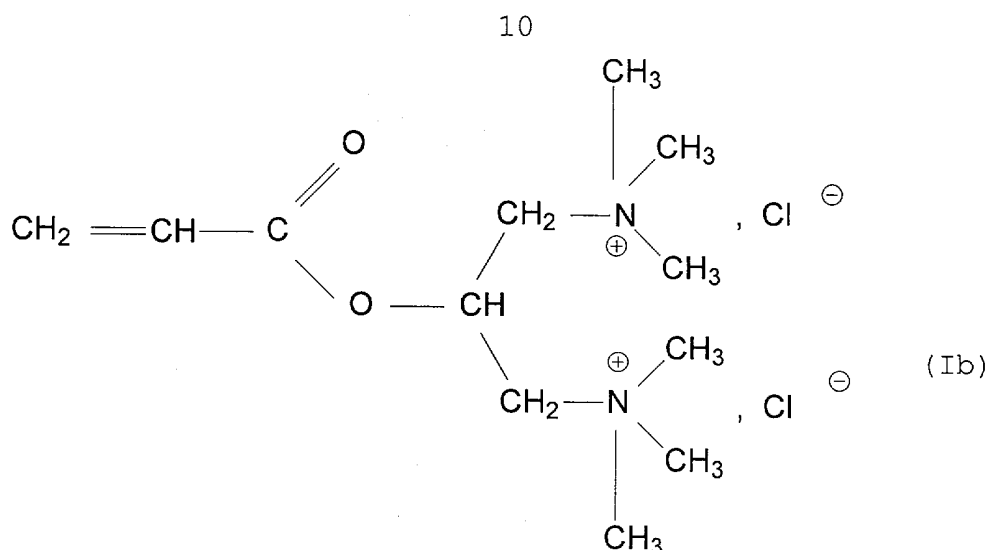


A titre d'exemples de monomères de formule (II), on peut citer l'acrylamide, le N-méthylacrylamide et le N,N-diméthylacrylamide.

15 A titre d'exemples de monomères de formule (III), on peut citer les halogénures (chlorures) de (méth)acryloxyéthyltriméthyl ammonium ou de (méth)acryloxyéthyl diméthyl benzyl ammonium.

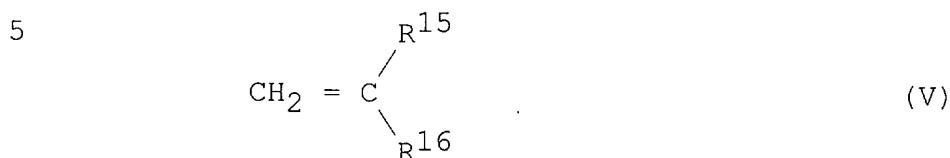
A titre d'exemples d'acides carboxyliques à insaturation éthylénique, on peut citer l'acide 20 (méth)acrylique et l'acide itaconique.

A titre d'exemple de monomère (b) de formule (I), on peut citer le composé de formule (Ib) :



Les monomères (c) peuvent être choisis parmi :

- ceux de formule (V) :



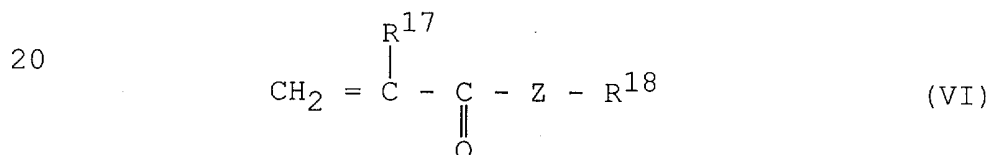
10 dans laquelle :

- R^{15} et R^{16} , identiques ou différents, représentent chacun H, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_3$, alkyle en

15

C_{1-12} , cycloalkyle en C_{5-12} , aryle en C_{6-12} ou arylalkyle en C_{8-32} ;

- ceux de formule (VI) :



25 dans laquelle :

- R^{17} représente H ou CH_3 ;
- Z représente $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$ ou $-\text{NR}^{19}-$, avec R^{19} représentant alkyle en C_{1-4} ;

- R^{18} représente alkyle en C_{1-32} , cycloalkyle en C_{5-12} , aryle en C_{6-12} ou arylalkyle en C_{8-32} ;

- l'anhydride maléique ;
- le chlorure de vinylidène ;
- 5 - le fluorure de vinylidène ;
- le chlorure de vinyle ; et
- les monomères (méth)acryliques perfluorés.

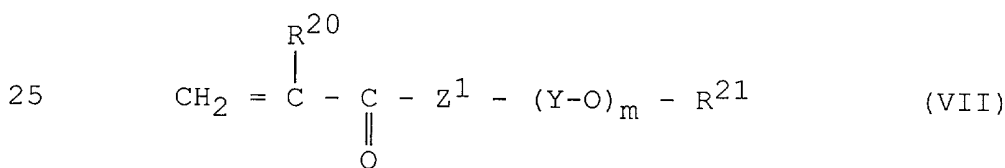
A titre d'exemples de monomères de formule (V), on peut citer le styrène et l'acétate de vinyle, et à titre
10 d'exemples de monomères de formule (VI), on peut citer le (méth)acrylate de butyle et le (méth)acrylate de méthyle.

Les monomères (d) peuvent être choisis parmi :

- les monomères à fonction méthylol ; et
- les monomères ayant au moins deux insaturations
15 polymérisables.

A titre d'exemples de monomères à fonction méthylol, on peut citer le N-méthylol acrylamide et à titre
d'exemples de monomères ayant au moins deux insaturations polymérisables, on peut citer le N,N-méthylène bisacrylamide
20 et le diméthacrylate de l'éthylèneglycol.

Les monomères (e) peuvent être choisis parmi ceux de formule (VII) :



dans laquelle :

- R^{20} représente H ou CH_3 ;
- 30 - Z^1 représente $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$ ou $-\text{NR}^{22}-$, avec R^{22} représentant alkyle en C_{1-6} ou hydroxyalkyle en C_{1-6} ;
- Y représente alkylène en C_{1-6} ;
- m est un nombre entier compris entre 1 et 60 ;
- R^{21} représente alkyle en C_{1-36} , aryle en C_{6-50} ou
35 aralkyle en C_{6-56} .

A titre d'exemples de monomères de formule (VII), on peut citer les (méth)acrylates polyéthoxylés avec 10, 20 ou 40 unités d'oxyde d'éthylène.

Conformément à un mode de réalisation préféré des
5 dispersions selon l'invention, celles-ci contiennent :

- (A) de 5 à 50 parties en poids, en particulier de 10 à 30 parties en poids, de copolymère dispersé à base de la composition des monomères (a) à (e) précités ; et
- 10 (B) de 0,5 à 25 parties en poids, en particulier de 1 à 15 parties en poids, d'au moins un (co)polymère dispersant,

le complément étant constitué par l'eau.

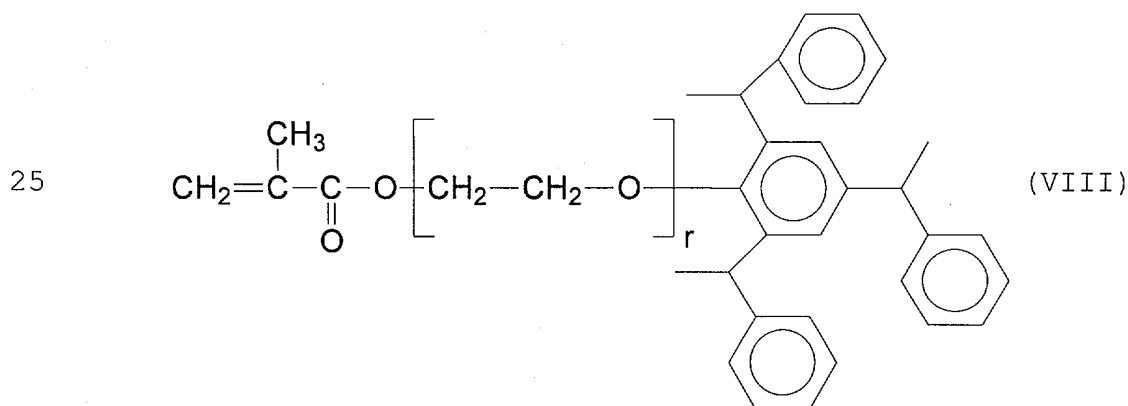
Le ou les (co)polymères dispersants (B) sont choisis parmi les (co)polymères de masse molaire inférieure
15 à 600 000, en particulier de 10 000 à 600 000, cationiques, amphotères ou non ioniques, et incompatibles avec le copolymère que l'on souhaite disperser (copolymère A). Les deux polymères (A) et (B) sont considérés incompatibles quand leur mélange en milieu aqueux conduit, dans un domaine
20 de composition donné, à la séparation de phase entre les deux polymères (A) et (B).

A titre d'exemples de (co)polymères dispersants (B), on peut indiquer :

- le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) ;
- 25 • le poly(chlorure de (méth)acryloxyéthyltriméthyl ammonium) ;
- les copolymères à base de chlorure de diallyldiméthylammonium ou de chlorure de (méth)acryloxyéthyltriméthyl ammonium ;
- 30 • les copolymères styrène-anhydride maléique imidisés et quaternisés par un chlorure d'alkyle ou de benzyle ou par un acide ;
- le poly(chlorure d'acrylamido propyl propyl triméthyl ammonium) ;
- 35 • le polyacrylamide ;
- le poly(alcool vinylique) ;
- le poly(oxyde d'éthylène).

Les dispersants préférés sont :

- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle, soit une chaîne alkyle ;
- les polymères amphotères à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium, d'acide méthacrylique et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle, soit une chaîne alkyle ;
- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure de diallyldiméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle, soit une chaîne alkyle ;
- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de (méth)acrylate d'alkyle à longue chaîne en C₁₂₋₃₀ ; et
- les copolymères styrène-anhydride maléique imidisés et quaternisés par le chlorure de méthyle, le méthacrylate polyéthoxy avec un groupement triphényl styryl, comonomère amphiphile étant représenté par la formule (VIII) :



avec r entier de 1 à 60.

La présente invention porte également sur un procédé de fabrication d'une dispersion aqueuse telle que

définie ci-dessus, caractérisée par le fait que l'on conduit une polymérisation radicalaire en milieu aqueux du ou des monomères (a) à (e) tels que définis ci-dessus, en présence d'au moins un dispersant polymère (B) tel que défini ci-dessus.

On prépare la dispersion aqueuse en utilisant notamment :

- de 5 à 50 parties en poids, notamment de 15 à 30 parties en poids, de la composition des monomères (a) à (e) précités ; et
- de 0,5 à 25 parties en poids, notamment de 1 à 10 parties en poids, du ou des dispersants polymères (B),

ces parties étant rapportées à 100 parties en poids du mélange réactionnel constitué par l'eau, le ou les polymères dispersants (B) et la composition des monomères (a) à (e).

La polymérisation peut être amorcée par différents moyens, comme les générateurs de radicaux libres tels que les peroxydes, les composés diazoïques ou les persulfates, ou par irradiation. Le mode préféré selon l'invention est l'amorçage par le dichlorhydrate de 2,2'-azo-bis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine) ou le chlorhydrate de 2,2'-azo-bis(2-aminopropane). Ces amorceurs peuvent être combinés avec un accélérateur de décomposition. La température de polymérisation est comprise entre -40°C et 160°C, étant de préférence de 30 à 95°C. La conversion est supérieure à 99%.

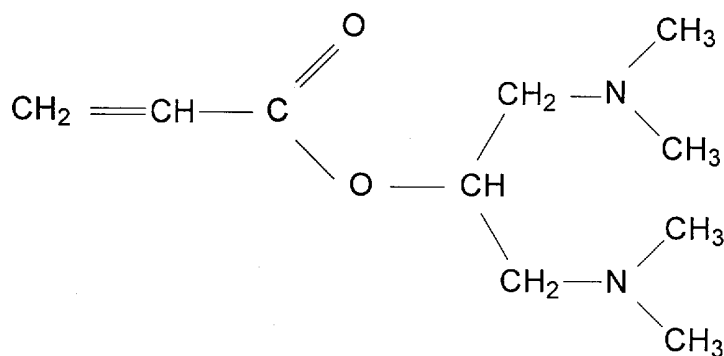
La présente invention porte également sur l'utilisation des dispersions de copolymères hydrosolubles telles que définies ci-dessus ou préparées par le procédé tel que défini ci-dessus, comme agents de floculation pour le traitement des eaux usées ; agents de rétention de fibres et charges dans les procédés de fabrication du papier ; agents facilitant le nettoyage de supports tels que le textile ; agents de dispersion de charges ; agents d'inhibition pour le transfert de pigments et colorants sur divers supports tels que le textile ; épaississants ; et agents déshydratants.

Les exemples qui vont suivre, donnés à titre indicatif, permettent de mieux comprendre l'invention. Dans ces exemples, les parties et pourcentages indiqués sont en poids sauf indication contraire, et les abréviations
5 suivantes ont été utilisées :

ADAME : acrylate de diméthylaminoéthyle

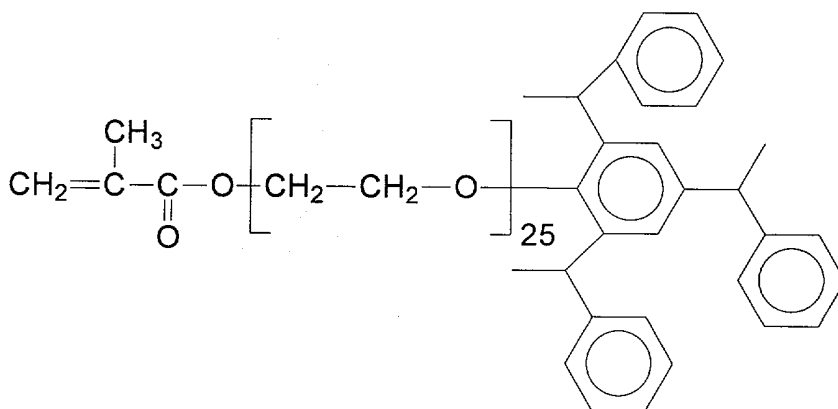
ADAMQUAT MC : chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium

10 S-ADAME : acrylate de (2-diméthylamino-1-diméthylaminométhyl)éthyle :



S-ADAMQUAT 2BZ : composé de la formule (Ia) précitée

15 SIPOMER SEM : méthacrylate polyéthoxy avec un groupement triphényl styryle, de formule :



- AMA : acide méthacrylique
- ABAH : chlorhydrate de 2,2'-azo-bis-(2-amino-
propane)
- VA-044 : dichlorhydrate de 2,2'-azo-bis-(N,N'-
5 diméthylèneisobutyramidine)

EXEMPLE 1 (DE PRÉPARATION) :

(a) Synthèse du S-ADAME

- Dans un réacteur en verre de 1 litre, on charge :
- 10 - 292 g de 1,3-bis-diméthylamino-2 propanol ;
- 242 g de triéthylamine ; et
- 0,373 g de phénothiazine en tant que stabilisant.

- Dans ce mélange agité, sous bullage d'air, à
température ambiante, on ajoute, en 1 heure, 226 g
15 d'anhydride acrylique. La température augmente pour
atteindre 50°C. Après 2 heures supplémentaires de réaction,
le mélange est refroidi et on ajoute 50 ml d'eau. Après
décantation, on obtient une phase organique supérieure de
450 g, laquelle est distillée sous pression réduite pour
20 isoler 250 g du composé de l'intitulé (pureté GC $\geq$ 99%).

(b) Quaternisation du S-ADAME en S-ADAMQUAT 2BZ

- Dans un réacteur en verre de 250 ml, on charge
44,2 g du S-ADAME obtenu au point (a) stabilisé avec
1500 ppm d'éther méthylique de l'hydroquinone et 150 g de
25 CHCl_3 . Le mélange sous agitation et sous bullage d'air est
porté à 50°C. On ajoute en 1 heure, 55,9 g de chlorure de
benzyle. Après 25 heures de réaction, l'acrylate de départ
a disparu et l'on ajoute 33 g d'eau. On décante une phase
supérieure qui est débarrassée des traces de CHCl_3 par
30 stripping à l'air à 45°C sous pression réduite
($P = 1,33 \times 10^4$ Pa) (100 mm Hg)). On obtient ainsi 115,2 g
de solution aqueuse contenant 75% de monomère cationique

quaternaire ayant la structure attendue, déterminée par RMN ^{13}C . Ce monomère est appelé S-ADAMQUAT 2BZ.

EXEMPLE 2 : Préparation d'un copolymère dispersant

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit sous agitation :

- 703,3 parties d'eau ;
- 36,83 parties de styrène ;
- 339,4 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC; et
- 10 - 33,6 parties de solution aqueuse commerciale constituée de SIPOMER SEM, AMA et eau dans les proportions de 60% de SIPOMER SEM, 20% d'AMA et 20% d'eau.

On porte le réacteur à 70°C sous balayage d'azote et agitation (150 tpm ; agitateur à ancre). On introduit ensuite, quand la température du milieu réactionnel est stabilisée à 70°C, 0,2 partie d'ABAH. Après 3 heures de réaction à 70°C, on porte la température du milieu réactionnel à 80°C et on introduit 0,2 partie d'ABAH. Après 2 heures de cuisson à 80°C, on refroidit et on récupère une solution à 30,3% de copolymère hydrosoluble ayant la composition molaire :

styrène	/	ADAMQUAT MC	/	SIPOMER SEM	/	AMA
19,23	/	76,25	/	0,67	/	3,84.

25 EXEMPLE 3 (COMPARATIF) : Préparation d'une dispersion de copolymère hydrosoluble stabilisée par le copolymère dispersant obtenu à l'Exemple 2

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous agitation :

- 192 parties d'eau ;
- 178 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à l'Exemple 2 ;

- 67,5 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau
- 46,87 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC;
- 3,75 parties d'acrylate de butyle ; et
- 0,0055 partie de diméthacrylate d'éthylène glycol.

5 On porte le réacteur à 55°C, on effectue pendant
1 heure un balayage d'azote, et on introduit 0,0075 partie
de VA-044 dilué dans 5 parties d'eau. La température est
maintenue à 55°C pendant 1h 30. On chauffe le réacteur à
la température de 65°C. Ensuite on rajoute 0,075 partie de
10 VA-044 dilué dans 5 parties d'eau et on laisse la réaction
se faire pendant 2 heures supplémentaires à 65°C.
On chauffe le réacteur à une température de 80°C et au bout
d'1 heure, on refroidit à 30°C, et on vide le réacteur.

15 On obtient une dispersion de copolymère
acrylamide/ADAMQUAT MC/acrylate de butyle/ diméthacrylate
d'éthylène glycol, stabilisé par le dispersant copolymère
de l'Exemple 2, et ayant une viscosité Brookfield de
200 000 mPa.s (200 000 cP) à 25°C.

20 EXEMPLE 4 : Préparation d'une dispersion de copolymère
hydrosoluble stabilisée par le copolymère
dispersant de l'Exemple 2

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous
agitation :

- 190,75 parties d'eau ;
- 25 - 178 parties de la solution aqueuse à 30,3% de
copolymère hydrosoluble dispersant obtenue à
l'Exemple 2 ;
- 20 parties de la solution aqueuse à 75% de S-ADAMQUAT
2 BZ obtenue à l'Exemple 1 ;
- 30 - 67,5 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau ;
- 28,12 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC;
- 3,75 parties d'acrylate de butyle ; et
- 0,0055 partie de diméthacrylate d'éthylène glycol.

On porte le réacteur à 55°C, on effectue pendant 1 heure un balayage d'azote et on introduit 0,0075 partie de VA-044 dilué dans 5 parties d'eau. La température est maintenue à 55°C pendant 1h 30. On chauffe le réacteur à la température de 65°C. Ensuite, on rajoute 0,075 partie de VA-044 dilué dans 5 parties d'eau, et on laisse la réaction se faire pendant 2 heures supplémentaires à 65°C. On chauffe le réacteur à une température de 80°C et au bout de 1 heure, on refroidit à 30°C, et on vide le réacteur.

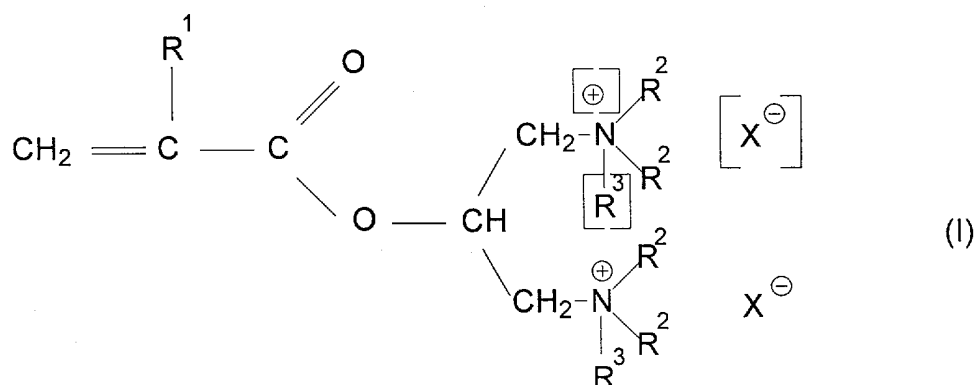
On obtient une dispersion de copolymère acrylamide/S-ADAMQUAT 2BZ/ADAMQUAT MC/ acrylate de butyle/ diméthacrylate d'éthylène glycol, stabilisé par le dispersant copolymère de l'Exemple 2 et ayant une viscosité Brookfield de 60 000 MPa.s (60 000 cP) à 25°C.

L'incorporation de S-ADAMQUAT 2BZ dans la composition du polymère dispersé a donc pour effet de diminuer la viscosité de la dispersion.

REVENDICATIONS

1 - Dispersion aqueuse sans sel d'un copolymère hydrosoluble obtenu à partir d'une composition de monomères, comprenant pour 100 parties en moles :

- 5 (a) de 0,5 à 99,5 parties en moles d'au moins un monomère de formule (I) :



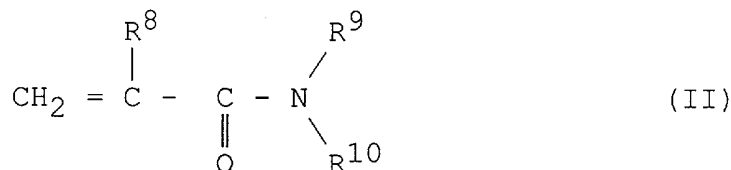
dans laquelle :

- R^1 représente H ou $-CH_3$;
- R^2 représente $-CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$ ou $-C_4H_9$; et
- 10 - le composé (I) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les R^3 , $X^\ominus$ et $\oplus$ associés à cet azote sont entre crochets ;
- lorsque le composé (I) est quaternisé sur un seul
- 15 azote, R^3 et $X^\ominus$ ont les significations suivantes:
 - (1) R^3 représente $-CH_2C_6H_5$; et $X^\ominus$ représente $Cl^\ominus$ ou $CH_3OSO_3^\ominus$; ou
 - (2) R^3 représente $-(CH_2)_pCH_3$ avec p entier de 3 à 11 ; et $X^\ominus$ représente $Br^\ominus$ ou $I^\ominus$;
- 20 - lorsque le composé (I) est quaternisé sur les deux azotes, les deux $X^\ominus$ peuvent être identiques ou différents et les deux R^3 peuvent être identiques ou différents, auquel cas :
 - (3) R^3 représente $-CH_2-C_6H_5$; et $X^\ominus$ représente
 - 25 $Cl^\ominus$; ou

- (4) R^3 représente $-(CH_2)_pCH_3$ avec p entier de 3 à 11 ; et $X^\ominus$ représente $Br^\ominus$ ou $I^\ominus$;
- (5) parmi les composés (I) quaternisés sur les deux azotes et ayant les deux R^3 différents, si l'un des R^3 représente $-CH_3$, $-C_2H_5$ ou $-C_3H_7$; et $X^\ominus$ représente $Cl^\ominus$ ou $CH_3OSO_3^\ominus$, l'autre représente $-CH_2C_6H_5$, le $X^\ominus$ associé représentant $Cl^\ominus$, ou représente $-(CH_2)_pCH_3$ avec p entier de 3 à 11, le $X^\ominus$ associé représentant $Br^\ominus$ ou $I^\ominus$;

(b) de 99,5 à 0,5 parties en moles d'au moins un monomère hydrosoluble choisi parmi :

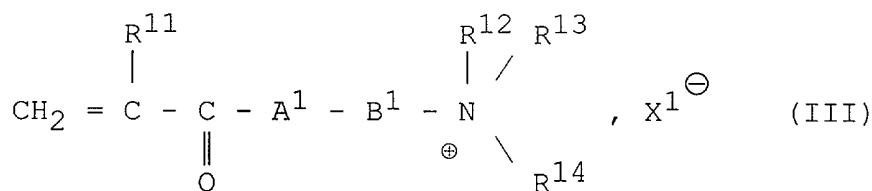
- ceux de formule (II) :



dans laquelle :

- R^8 représente H ou $-CH_3$;
- R^9 et R^{10} , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H ou alkyle en C_{1-5} ;

- ceux de formule (III) :



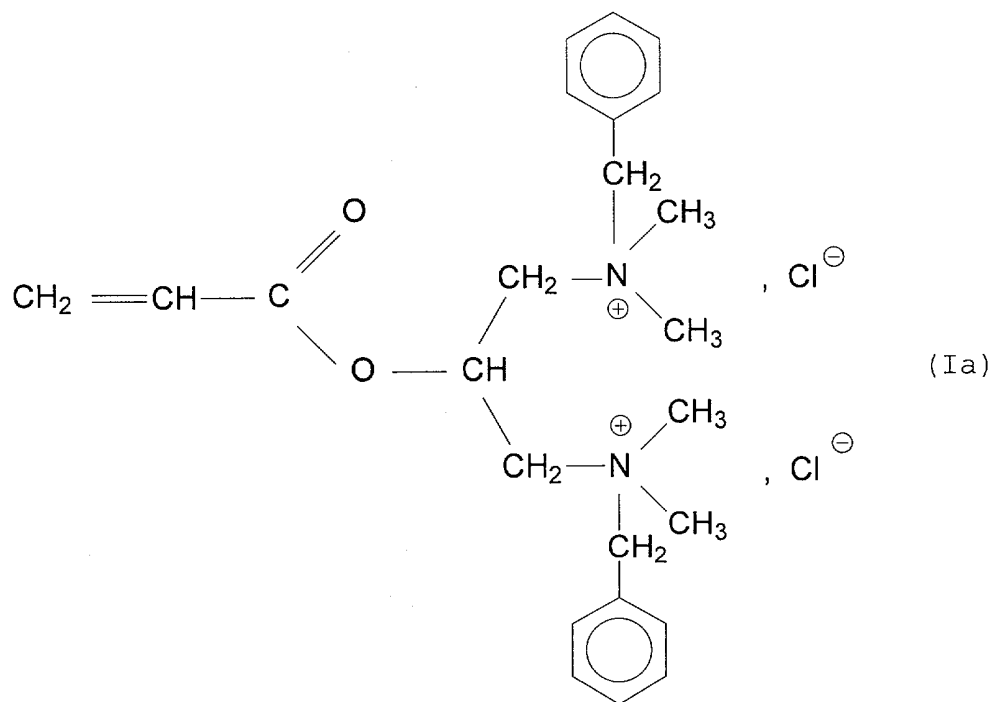
dans laquelle :

- R^{11} représente H ou $-CH_3$;
- A^1 représente $-O-$ ou $-NH-$;
- B^1 représente $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$ ou

ladite composition de monomères pouvant renfermer, pour 100 parties en moles de (a) + (b) :

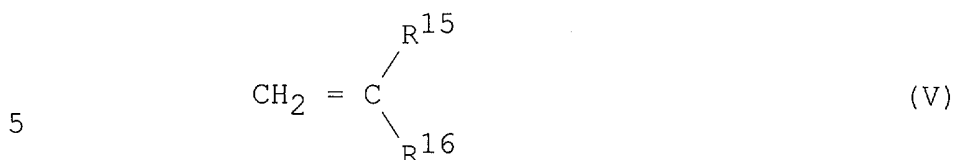
- (c) jusqu'à 30 parties en moles d'au moins un monomère hydrophobe ; et/ou
- 5 (d) jusqu'à 10 parties en moles d'au moins un monomère réticulant ;
- (e) jusqu'à 30 parties en moles d'au moins un monomère amphiphile.

2 - Dispersion aqueuse selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé (I) est celui représenté par la formule (Ia) :



3 - Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que les 15 monomères (c) sont choisis parmi :

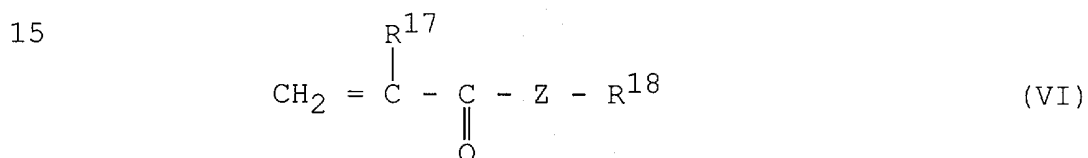
- ceux de formule (V) :



dans laquelle :

- 10
- R^{15} et R^{16} , identiques ou différents, représentent chacun H, $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$, alkyle en
- $$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$
- C_{1-12} , cycloalkyle en C_{5-12} , aryle en C_{6-12} ou arylalkyle en C_{8-32} ;

- ceux de formule (VI) :



20 dans laquelle :

- R^{17} représente H ou CH_3 ;
 - Z représente $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$ ou $-\text{NR}^{19}-$, avec R^{19} représentant alkyle en C_{1-4} ;
 - R^{18} représente alkyle en C_{1-32} , cycloalkyle en
- 25 C_{5-12} , aryle en C_{6-12} ou arylalkyle en C_{8-32} ;

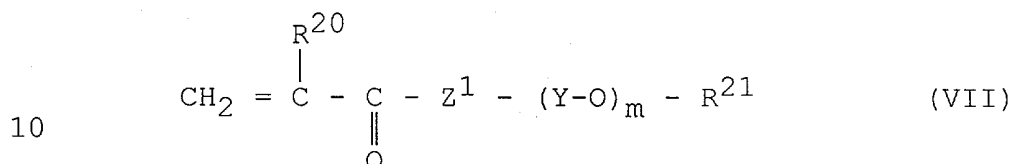
- l'anhydride maléique ;
 - le chlorure de vinylidène ;
 - le fluorure de vinylidène ;
 - le chlorure de vinyle ; et
- 30 - les monomères (méth)acryliques perfluorés.

4 - Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les monomères (d) sont choisis parmi :

- les monomères à fonction méthylol ; et

- les monomères ayant au moins deux insaturations polymérisables.

5 - Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les monomères (e) sont choisis parmi ceux de formule (VII) :



dans laquelle :

- R^{20} représente H ou CH_3 ;
- Z^1 représente -O- ou -NH- ou -NR²²-, avec R²² représentant alkyle en C₁₋₆ ou hydroxyalkyle en C₁₋₆ ;
- Y représente alkylène en C₁₋₆ ;
- m est un nombre entier compris entre 1 et 60 ;
- R²¹ représente alkyle en C₁₋₃₆, aryle en C₆₋₅₀ ou aralkyle en C₆₋₅₆.

6 - Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient, pour 100 parties en poids :

- (A) de 5 à 50 parties en poids de copolymère dispersé à base de la composition des monomères (a) à (e) tels que définis à l'une des revendications 1 à 4 ; et
- (B) de 0,5 à 25 parties en poids d'au moins un (co)polymère dispersant,

le complément étant constitué par l'eau.

7 - Dispersion aqueuse selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle contient :

- (A) de 10 à 30 parties en poids du copolymère dispersé ; et
- (B) de 1 à 15 parties en poids du ou des (co)polymères dispersants,

le complément étant constitué par l'eau.

8 - Dispersion selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisée par le fait que le ou les (co)polymères

dispersants (B) sont choisis parmi les (co)polymères de masse moléculaire inférieure à 600 000, cationiques, amphotères ou non-ioniques.

9 - Dispersion selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le ou les (co)polymères dispersants (B) sont choisis parmi :

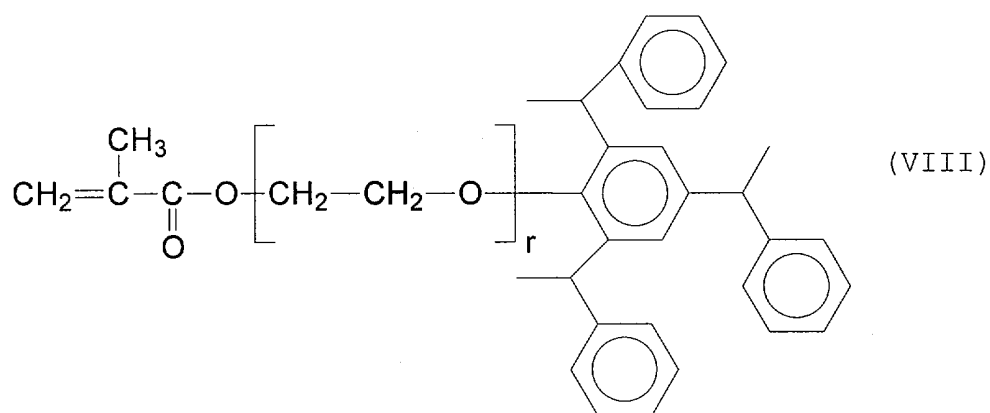
- le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) ;
- le poly(chlorure de (méth)acryloxyéthyltriméthyl ammonium) ;
- 10 • les copolymères à base de chlorure de diallyldiméthylammonium ou de chlorure de (méth)acryloxyéthyltriméthyl ammonium ;
- les copolymères styrène-anhydride maléique imidisés et quaternisés par un chlorure d'alkyle ou de benzyle ou
- 15 par un acide ;
- le poly(chlorure d'acrylamido propyl propyl triméthyl ammonium) ;
- le polyacrylamide ;
- le poly(alcool vinylique) ; et
- 20 • le poly(oxyde d'éthylène).

10 - Dispersion selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les (co)polymères dispersants (B) sont choisis parmi :

- 25 - les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle, soit une chaîne alkyle ;
- 30 - les polymères amphotères à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium, d'acide méthacrylique et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle, soit une chaîne alkyle ;
- 35 - les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure de diallyldiméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle, soit une chaîne alkyle ;

- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de (méth)acrylate d'alkyle à longue chaîne en C₁₂-C₃₀ ; et
- 5 - les copolymères styrène-anhydride maléique imidisés et quaternisés par le chlorure de méthyle,

le méthacrylate polyéthoxy avec un groupement triphényl styryle étant représenté par la formule (VIII):



10 avec r entier de 1 à 60.

11 - Procédé de fabrication d'une dispersion aqueuse telle que définie à l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l'on conduit la polymérisation radicalaire en milieu aqueux du ou des monomères (a) à (e) tels que définis à l'une des revendications 1 à 5, en présence d'au moins un dispersant polymère (B) tel que défini à l'une des revendications 6 à 10.

12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que l'on prépare la dispersion aqueuse en utilisant :

- de 5 à 50 parties en poids de la composition des monomères hydrosolubles (a) à (e) ; et
- de 0,5 à 25 parties en poids du ou des dispersants polymères (B),

ces parties étant rapportées à 100 parties en poids du mélange réactionnel constitué par l'eau, le ou les polymères dispersants (B) et la composition des monomères (a) à (e).

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que l'on prépare la dispersion aqueuse en utilisant :

- de 15 à 30 parties en poids de la composition des monomères hydrosolubles (a) à (e) ; et

- de 1 à 10 parties en poids du ou des dispersants polymères (B),

ces parties étant rapportées à 100 parties en poids du mélange réactionnel constitué par l'eau, le ou les polymères dispersants (B) et la composition des monomères (a) à (e).

14 - Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé par le fait qu'il est conduit à une température de -40°C à 160°C.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait qu'il est conduit à une température de 30 à 95°C.

16 - Utilisation des dispersions de copolymères hydrosolubles telles que définies à l'une des revendications 1 à 11 ou préparée par le procédé tel que défini à l'une des revendications 12 à 15, comme agents de floculation pour le traitement des eaux usées ; agents de rétention de fibres et charges dans les procédés de fabrication du papier ; agents facilitant le nettoyage de supports tels que le textile ; agents de dispersion de charges ; agents d'inhibition pour le transfert de pigments et colorants sur divers supports tels que le textile ; épaississants, et agents déshydratants.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

2804122

N° d'enregistrement
national

FA 587814
FR 0000833

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 915 103 A (ATOCHEM ELF SA) 12 mai 1999 (1999-05-12) * page 2, ligne 47 - ligne 49 * * revendications *	1-14	C08L33/26 C02F1/56
A	SOLOVSKII, M. V. ET AL.: "Synthesis and antimicrobial properties of mono and polymeric quaternary ammonium salts containing aminoalkyl esters of methacrylic acid" KHIM.-FARM. ZH. (1974), 8(6), 20-4, 1974, pages 348-349, XP000952593 * exemples *	1-14	
A	EP 0 915 107 A (ATOCHEM ELF SA) 12 mai 1999 (1999-05-12) * le document en entier *	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08F C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 octobre 2000		Pollio, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			