

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/009621 A1

(43) Date de la publication internationale
16 janvier 2014 (16.01.2014)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
D21H 17/45 (2006.01) D21H 17/55 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01) D21F 11/02 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051406
- (22) Date de dépôt international :
17 juin 2013 (17.06.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1256575 9 juillet 2012 (09.07.2012) FR
- (71) Déposant : S.P.C.M. SA [FR/FR]; Zac de Milieux, F-42160 Andrezieux Boutheon (FR).
- (72) Inventeurs : HUND, René; 5 Allée du Grand Pré, F-42390 Villars (FR). AURIANT, Christophe; 20 Rue Georges Teissier, F-42000 Saint Etienne (FR).
- (74) Mandataires : DENJEAN, Eric et al.; Cabinet Laurent & Charras, Le Contemporain, 50 Chemin de la Bruyère, F-69574 Dardilly Cédex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : IMPROVED METHOD FOR MANUFACTURING PAPER USING A CATIONIC POLYMER OBTAINED BY HOFMANN DEGRADATION

(54) Titre : PROCEDE AMELIORE DE FABRICATION DE PAPIER UTILISANT UN POLYMERE CATIONIQUE OBTENU PAR DEGRADATION D'HOFMANN

(57) Abstract : A method for manufacturing a sheet of paper and/or of cardboard, according to which, in an apparatus comprising a dilution pump and a head box: - a cellulose-based fibrous suspension is prepared, - the white water is introduced into the thick paste; - the mixture is homogenized in the dilution pump; - the diluted paste is transferred to the head box; - the sheet is formed and then dried, characterized in that, before homogenization of the mixture in the dilution pump, a cationic copolymer obtained by "Hofmann" degradation reaction is introduced into the white water and/or the thick paste and/or the mixture formed by the white water and the thick paste.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'une feuille de papier et/ou de carton, selon lequel, dans une installation comprenant une pompe de dilution et une caisse de tête: -on prépare une suspension fibreuse cellulosique, -on introduit dans la pâte épaisse les eaux blanches; -on homogénéise le mélange dans la pompe de dilution; -on transfère la pâte diluée jusqu'à la caisse de tête; -on forme puis on sèche la feuille, caractérisé en ce que, avant homogénéisation du mélange dans la pompe de dilution, on introduit un copolymère cationique obtenu par réaction de dégradation dite d'Hofmann dans les eaux blanches et/ou la pâte épaisse et/ou le mélange formé par les eaux blanches et la pâte épaisse.

WO 2014/009621 A1

PROCEDE AMELIORE DE FABRICATION DE PAPIER UTILISANT UN POLYMERE CATIONIQUE OBTENU PAR DEGRADATION D'HOFMANN

L'invention concerne un procédé amélioré de fabrication de papier, de carton ou analogues mettant en œuvre au moins un polymère cationique obtenu par dégradation d'Hofmann et permettant d'augmenter le taux de charges dans lesdits papier et cartons, tout en conservant des propriétés de résistance physique intéressantes. Elle a également pour objet les papiers ou cartons obtenus par ce procédé.

Les polymères obtenus par dégradation d'Hofmann sont des composés chimiques couramment utilisés dans l'industrie de fabrication du papier. Par exemple, le document WO2011/015783 décrit notamment des (co)polymères cationiques dérivés d'acrylamide obtenus par une dégradation d'Hofmann. Ces composés sont ajoutés en tant qu'agents d'égouttage dans des pâtes dites diluées, ou pour améliorer les performances de résistance à sec, également dans des pâtes diluées.

La composition de la plupart des suspensions fibreuses utilisées lors de la fabrication du papier contient, suite à un ajout direct ou indirect (par utilisation de papiers recyclés), des charges inorganiques telles que des argiles, des kaolins, du carbonate de calcium, ou encore du dioxyde de titane. Industriellement, les charges les plus utilisées sont les carbonates de calcium, que ce soit sous forme broyée (on parle de GCC pour « Ground Calcium Carbonate »), ou encore sous forme précipitée (on parle de PCC pour « Precipitated Calcium Carbonate »). A l'heure actuelle, eu égard à l'augmentation importante du prix des fibres papetières, il existe un intérêt croissant pour substituer, dans la feuille, une partie de la fibre par des charges minérales moins onéreuses.

Classiquement, des agents de rétention sont utilisés afin d'augmenter la rétention globale dans la feuille (FPR : « First Pass Retention »), et notamment la rétention de charges (FPAR : « First Pass Ash Retention »). Chimiquement, ces agents de rétention sont, généralement, des polymères de hauts poids moléculaires (i.e. supérieur à 1 million de g/mol), tels que les copolymères d'acrylamide. Ces polymères peuvent être combinés avec des composés inorganiques microparticulaires (bentonite, silice colloïdale).

Or, l'augmentation du taux de charges, au détriment des fibres, avec cette technologie très répandue, a tendance à détériorer les propriétés physiques du papier. La quantité de charges incorporées dans la feuille est donc limitée en raison des contraintes de résistance.

Les agents de rétention classiquement utilisés sont ajoutés dans la pâte diluée, i.e. une suspension fibreuse contenant de 0,1 à 1,5% de matière sèche. Ils permettent d'améliorer la rétention de charge, i.e. d'optimiser la quantité de charge utilisée. Leur rôle consiste notamment à retenir les charges dans le papier et ainsi à diminuer la quantité de charges évacuées dans les eaux blanches issues du drainage de la feuille lors de sa formation sur la toile.

Le document WO2009/036271 décrit un procédé permettant d'augmenter la teneur en charge dans le papier par pré-floculation du « slurry » de charges (pâte liquide) en présence de deux flocculants injectés successivement, et combinés avec un agent de rétention global ajouté à proximité de la caisse de tête. Or, cette technique reste délicate à mettre en œuvre en raison de la multitude de composés ajoutés selon une séquence bien définie.

Les documents US2006/0024262 et US2009/0272506 décrivent un traitement mettant en œuvre une PolyVinylAmine (PVA) amphotère issue de l'hydrolyse d'un copolymère base N-VinylFormamide (NVF).

Le document US2012073774A1 décrit un procédé impliquant l'addition d'un polymère cationique et d'une suspension aqueuse d'agent de collage. Le polymère cationique est préférentiellement une polyvinylamine pouvant être obtenue notamment par hydrolyse ou par la réaction de dégradation de Hofmann. Ces deux composés sont typiquement intégrés dans la pâte diluée. Ils permettent de diminuer l'adhésion de la feuille de papier à la toile, lors du séchage.

Bien que ces procédés permettent d'introduire dans la feuille un taux de charge avantageux tout en maintenant des propriétés physiques acceptables, ils présentent néanmoins des limites. Il existe donc un besoin d'augmenter encore la quantité de charges sans pour autant détériorer les performances physiques du papier.

Le problème que se propose de résoudre l'invention concerne notamment l'augmentation optimale de la quantité de charges, ou taux de charges, dans les feuilles de papier ou les cartons, tout en conservant des performances physiques satisfaisantes.

La présente invention propose un procédé amélioré de fabrication du papier, du carton et analogues comprenant l'ajout, dans une suspension fibreuse, d'au moins un polymère obtenu par dégradation d'Hofmann caractérisé en ce que le polymère obtenu par

dégradation d'Hofmann est cationique, et ajouté avant la pompe de dilution (« fan pump ») de la pâte épaisse (thick stock ») avec les eaux blanches.

Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une feuille de papier et/ou de carton et analogues, selon lequel, dans une installation comprenant une

5 pompe de dilution et une caisse de tête :

- on prépare une suspension fibreuse cellulosique, dans laquelle on introduit avantageusement des charges, désignée pâte épaisse (thick stock) ;
- on introduit dans la pâte épaisse les eaux blanches issues du drainage de la feuille ;

10

- on homogénéise le mélange ainsi obtenu dans la pompe de dilution (fan pump) ;
- on transfère la pâte diluée (thin stock) issue de l'homogénéisation jusqu'à la caisse de tête ;
- on forme la feuille ;
- on sèche la feuille.

15

Ce procédé est caractérisé en ce que, avant homogénéisation du mélange dans la pompe de dilution, c'est-à-dire avant la pompe de dilution, on introduit un copolymère cationique obtenu par réaction de dégradation dite d'Hofmann dans les eaux blanches et/ou la pâte épaisse, et/ou le mélange formé par les eaux blanches et la pâte épaisse.

20

Au regard de l'art antérieur, il est tout à fait surprenant de constater qu'une version cationique du polymère obtenue par dégradation d'Hofmann, lorsqu'elle est introduite dans le procédé comme ci-avant mentionné, puisse apporter de meilleures performances que les versions amphotères en termes de rétention de charge tout en conservant de très

25 bonnes propriétés de résistance physique.

La présente invention a également pour objet les papiers ou cartons obtenus susceptibles d'être obtenus selon ce procédé.

30

Sans être lié à une quelconque théorie, la Demanderesse considère que le polymère cationique obtenu par dégradation d'Hofmann peut jouer le rôle d'activateur d'affinités entre les charges et les fibres, ce qui permet aux charges d'être retenues de façon quantitative dans la feuille de papier au moment de la formation du réseau papetier. Par ailleurs, cette très bonne affinité semble renforcer la cohésion de la structure de la feuille

35 de papier, lui conférant ainsi une résistance physique inégalée rapporté au pourcentage de charge présent dans la feuille.

Comme précédemment mentionné, dans un processus de fabrication du papier, cartons ou analogues, les eaux blanches (« white water ») sont ajoutées dans la pâte épaisse (« thick stock ») avant la pompe de dilution (« fan pump »). Une fois mélangée, la pâte forme une pâte diluée (suspension diluée, « thin stock ») qui à la sortie de la pompe de dilution va jusqu'à la caisse de tête (« head box ») où la feuille humide est formée avant d'être séchée. Généralement une étape de cisaillement est prévue entre la pompe de dilution et la caisse de tête : il s'agit du « pressure screen » (épurateur à panier). Les charges sont ajoutées généralement sous forme de pâte liquide (« slurry ») dans la pâte épaisse. Cependant ces charges peuvent provenir d'une matière première contenant des charges, par exemple des pâtes désencrées, des pâtes cassées / collées etc....

La pâte épaisse, ou suspension fibreuse épaisse contient généralement entre 2 et 5% de matière sèche.

Comme déjà indiqué, le polymère cationique obtenu par dégradation d'Hofmann, peut être introduit dans le procédé dans la pâte épaisse et/ou dans les eaux blanches et/ou dans le mélange des deux avant la pompe de dilution.

De manière conventionnelle, des charges sont ajoutées, notamment sous la forme de slurry, avant la pompe de dilution. Elles le sont dans la pâte épaisse et/ou les eaux blanches et/ou le mélange des deux, et ce, en une ou en plusieurs fois. Les charges sont néanmoins le plus souvent ajoutées avantageusement dans la pâte épaisse.

Dans un premier mode de réalisation, le polymère est ajouté à proximité immédiate du ou des points d'introduction des charges.

Dans un second mode de réalisation, le polymère cationique est introduit en même temps que les charges. Avantageusement, il est introduit dans ce cas dans le « slurry » de charges ou pendant sa préparation.

Lorsque le polymère est introduit dans les eaux blanches, il l'est avantageusement juste avant leur mélange avec la pâte épaisse.

Par « slurry » de charge, on désigne une dispersion aqueuse contenant des charges. Généralement un « slurry » contient plus de 10% de charges en poids.

Le procédé amélioré selon l'invention peut comprendre en outre l'addition dans la séquence papetière de tout autre composé minéral ou polymère naturel ou synthétique bien connu de l'homme de métier. On citera de manière non limitative l'addition d'au moins un additif choisi dans le groupe comprenant les agents de coagulation (PAC (polyaluminium chloride), polyDADMAC, polyamine), les agents de rétention (polymères anioniques, cationiques ou amphotères, bentonites, matériaux siliceux), les agents de résistance à sec (DSR) (« Dry-Strength Resins ») (amidon natif, amidon cationique, polyvinylamine) ou encore les agents de drainage (polyethyleneimine).

10 Dans un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention comprend l'ajout d'au moins un polymère cationique obtenu par dégradation d'Hofmann avant la pompe de dilution, et d'au moins un polymère cationique à base d'acrylamide dans la pâte diluée, c'est-à-dire après la pompe de dilution. Préférentiellement ce polymère cationique à base d'acrylamide présente un poids moléculaire supérieur à 1 million de g/mol.

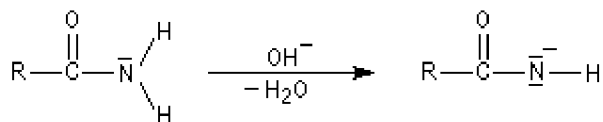
15

La quantité de polymère cationique obtenu par dégradation d'Hofmann introduite selon le procédé de l'invention est comprise entre 50 et 4000 grammes de polymère actif par tonne de pâte sèche (g/t). De préférence, la quantité introduite est comprise entre 100 g/t et 1000 g/t.

20

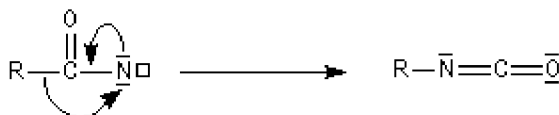
La dégradation d'Hofmann est une réaction découverte par Hofmann à la fin du dix-neuvième siècle, qui permet de convertir une amide en amine primaire par élimination de dioxyde de carbone. Le mécanisme réactionnel est détaillé ci-dessous.

25 En présence d'une base (soude), un proton est arraché à l'amide.



L'ion amidate formé réagit alors avec le chlore actif (Cl₂) de l'hypochlorite (e.g. : NaClO qui est en équilibre : 2 NaOH + Cl₂ ⇌ NaClO + NaCl + H₂O) pour donner un N-chloramide. La base (NaOH) arrache un proton du chloramide pour former un anion.

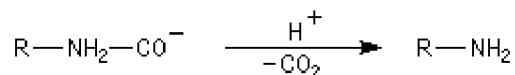
30 L'anion perd un ion chlorure pour former un nitrène qui subit une transposition en isocyanate.



Par réaction entre l'ion hydroxyde et l'isocyanate, un carbamate est formé.



- 5 Après décarboxylation (élimination de CO_2) à partir du carbamate, on obtient une amine primaire



- 10 Pour la conversion de tout ou partie des fonctions amide d'un (co)polymère d'acrylamide en fonction amine, 2 facteurs principaux interviennent (exprimés en rapports molaires). Il s'agit de : - Alpha = (hypohalogénure d'alcalin et/ou alcalino terreux / acrylamide) et - Beta = (hydroxyde d'alcalin et/ou alcalino terreux / hypohalogénure d'alcalin et/ou alcalino terreux).

- 15 Les polymères cationiques obtenus par dégradation Hofmann mis en œuvre dans le procédé selon l'invention sont avantageusement choisis parmi les polymères décrits dans le document WO2011/015783.

- 20 Ils sont obtenus par dégradation d'Hofmann sur un précurseur à base acrylamide ou dérivés, autrement appelé (co)polymère base, préalablement modifié avec au moins un composé polyfonctionnel contenant au moins 3 hétéroatomes identiques ou différents et présentant chacun au moins un hydrogène mobile.

Les hétéroatomes peuvent être : N, S, O, P

- 25 Les composés polyfonctionnels peuvent notamment être des oligomères, des polymères, ou des chaînes carbonées comportant au moins trois atomes de carbone.

- 30 Dans un mode de réalisation avantageux, le composé polyfonctionnel peut être choisi dans le groupe comprenant les polyéthylèneimines (PEI), les polyamines (primaires ou secondaires), les polyallylamine, les polyamines amides (PAA), les polythiols, les polyalcools, les polyamides epichloridrine (PAE) et leurs mélanges.

Dans un mode préférentiel, le composé polyfonctionnel incorporé peut être la polyéthylèneimine (PEI) ou une polyamine amide (PAA).

En pratique, le polymère obtenu à l'issue de la réaction d'Hofmann pourra être ramifié, du fait d'une ramification du polymère base. En d'autres termes, c'est le caractère ramifié du copolymère base qui confèrera son état ramifié au polymère final.

- 5 Dans un mode de réalisation préféré, le polymère est obtenu par réaction de dégradation dite d'Hofmann en présence, en tant qu'hypohalogénure, d'un hypochlorite d'alcalin, avantageusement l'hypochlorite de sodium.

10 Selon une autre caractéristique, le coefficient Alpha hypohalogénure/monomère non ionique (exprimés en rapports molaire) utilisé pour la préparation des polymères de l'invention est supérieur à 0,3, voire à 0,5, avantageusement compris entre 0,8 et 1 inclus.

15 Selon une autre caractéristique, le produit de dégradation d'Hofmann est produit à une concentration supérieure à 4% en poids, de préférence supérieure à 5%, avantageusement supérieure à 7%.

En outre, le copolymère de l'invention peut présenter une densité de charge cationique de préférence supérieure à 2 meq/g et avantageusement supérieure à 5 meq/g.

20 Le polymère mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est avantageusement obtenu par réaction de dégradation d'Hofmann sur un copolymère base comprenant :

- au moins 5 moles % d'un monomère non ionique choisi dans le groupe comprenant l'acrylamide (et/ou le méthacrylamide), le N, N diméthylacrylamide et/ou l'acrylonitrile, préférentiellement l'acrylamide,
- 25 - au moins 0,001 moles % d'au moins un composé polyfonctionnel additionnel choisi dans le groupe comprenant polyéthylèneimine, polyamine (primaire ou secondaire), polyallylamine, polythiols avantageusement polyéthylèneimine,
- optionnellement au moins :
 - 30 ○ un monomère éthylénique cationique non saturé, choisi préférentiellement dans le groupe comprenant les monomères de type dialkylaminoalkyl (meth)acrylamide, diallylamine, methyldiallylamine et leurs sel d'ammonium quaternaire ou d'acides. On citera en particulier le chlorure de dimethyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltrimethylammonium (APTAC) et/ou le
 - 35 chlorure de methacrylamidopropyltrimethylammonium (MAPTAC),
 - et/ou un monomère non ionique choisi préférentiellement dans le groupe comprenant le N-vinyl acetamide, N-vinyl formamide, la N-vinylpyrrolidone et/ou le vinyl acétate.

Avantageusement, le polymère base est ramifié et constitué de préférence des trois types de composés suivants :

- acrylamide,
- polyéthylèneimine, et
- 5 - au moins un co-monomère éthylénique cationique non saturé, choisi dans le groupe comprenant les monomères de type dialkylaminoalkyl (meth)acrylamide, diallylamine, methyldiallylamine et leurs sel d'ammonium quaternaire ou d'acides, de préférence le chlorure de dimethyldiallylammonium.

10 Il est important de noter que, en association avec ces monomères, il est également possible d'utiliser des monomères insolubles dans l'eau tels que les monomères acryliques, allyliques ou vinyliques comportant un groupement hydrophobe. Lors de leur utilisation, ces monomères sont employés dans des quantités généralement inférieures à 20 moles%, de préférence inférieures à 10 moles%. Ils peuvent être choisis
15 préférentiellement dans le groupe comprenant les dérivés de l'acrylamide comme les N-alkylacrylamide par exemple le N-tert-butylacrylamide, l'octylacrylamide ainsi que les N,N-dialkylacrylamides comme le N,N-dihexylacrylamide...

Dans un mode de réalisation préféré, le précurseur à base acrylamide ou dérivés
20 (autrement appelé polymère base sur lequel la dégradation d'Hofmann est effectuée) incorpore, en son sein même, au moins de la polyéthylèneimine (PEI) ;

- le coefficient alpha hypohalogénure/monomère non ionique utilisé pour la préparation des polymères de l'invention est compris entre 0,8 et 1 inclus ;
- le copolymère base est ramifié.

25

On pourra effectuer la ramification de préférence durant (ou éventuellement après) la polymérisation du copolymère " base ", en présence d'un agent ramifiant polyfonctionnel et éventuellement d'un agent de transfert. On trouvera ci-dessous une liste non limitative d'agents ramifiant : méthylène bisacrylamide (MBA), l'éthylène glycol di-acrylate, le
30 polyéthylène glycol diméthacrylate, le diacrylamide, le cyanométhylacrylate, le vinyloxyéthylacrylate ou méthacrylate, la triallylamine, le formaldéhyde, le glyoxal, les composés de type glycidyléther comme l'éthylèneglycol di glycidyléther, ou des époxy ou tout autre moyen bien connu de l'homme de métier permettant la réticulation.

35 En pratique, l'agent de ramification est introduit avantageusement à raison de cinq à cinquante milles (5 à 50000) parties par million en poids par rapport à la matière active, de préférence 5 à 10000, avantageusement de 5 à 5000. Avantageusement, l'agent de ramification est le méthylène bis acrylamide (MBA).

L'incorporation du composé polyfonctionnel additionnel au sein du copolymère base peut être réalisée dans le milieu réactionnel, avant ou pendant la polymérisation des monomères constituant le (co)polymère base, ou par tout autre méthode de greffage sur le copolymère base fini.

5

De façon préférentielle, le composé polyfonctionnel additionnel est mélangé à un comonomère avant polymérisation.

10 L'agent de transfert peut notamment être choisi de manière non limitative dans le groupe comprenant l'alcool isopropylique, l'hypophosphite de sodium, et le mercaptoethanol.

Le copolymère servant de base à la réaction de dégradation d'Hofmann ne nécessite pas le développement de procédé de polymérisation particulier. Les principales techniques de polymérisation, bien connues par l'homme de métier et pouvant être utilisées sont : la polymérisation par précipitation, la polymérisation en émulsion (aqueuse ou inverse) 15 suivie ou non d'une étape de distillation et/ou de « spray drying » (séchage par pulvérisation), et la polymérisation en suspension ou la polymérisation en solution, ces deux techniques étant préférées.

Il est également possible d'ajouter dans la solution de copolymère base, avant ou pendant 20 la réaction de dégradation d'Hofmann certains composés qui sont susceptibles de réagir sur les fonctions isocyanates du polymère générées en cours de dégradation. De manière générale, il s'agit de molécules portant des fonctions chimiques nucléophiles telles que des fonctions hydroxyle, ou amine. A titre d'exemples, les composés en question peuvent donc être de la famille : des alcools, des polyols, des polyamines, des polyéthylèneimines.

25

L'incorporation de sels d'ions cationiques polyvalents, comme mentionnée dans le document de la Demanderesse WO2010/061082, peut aussi être réalisée.

Comme déjà précisé, la réaction d'Hofmann nécessite la conversion des fonctions amide 30 en fonctions amines en faisant intervenir 2 facteurs principaux (exprimés en rapports molaires) :

- Alpha = (hypochlorite d'alcalin et/ou d'alcalino-terreux/ (meth)acrylamide)
- Beta = (hydroxyde d'alcalin et/ou alcalino-terreux / hypochlorite d'alcalin et/ou d'alcalino-terreux)

35

A partir d'une solution de copolymère " base " précédemment décrit de concentration comprise entre 10 et 40% en poids, de préférence entre 15 et 25%, on détermine la quantité molaire de fonction amide totale. On choisit alors le niveau de dégradation Alpha, qui permet de déterminer la quantité sèche d'hypohalogénure d'alcalin et/ou d'alcalino-terreux et ensuite le coefficient béta, qui permet de déterminer la quantité sèche d'hydroxyde d'alcalin et/ou alcalino-terreux.

On prépare alors une solution d'hypohalogénure et d'hydroxyde d'alcalin et/ou alcalino-terreux à partir des rapports alpha et béta. Selon l'invention, les réactifs préférablement utilisés sont l'hypochlorite de sodium (eau de javel) et la soude (hydroxyde de sodium).

Afin de stabiliser les fonctions aminées qui vont être produites, on peut éventuellement rajouter, dans le réacteur contenant le polymère base, un (ou éventuellement plusieurs) dérivé d'ammonium quaternaire tel que cela est décrit dans le document JP 57077398 et bien connu par l'homme de métier, celui-ci a en effet pour but d'éviter la réaction entre les fonctions amine et les fonctions amides résiduelles. On notera, de plus, que l'ajout de ces agents peut être effectué en séparé, en simultané, en mélange ou non, dans un ordre quelconque d'introduction et en un ou plusieurs points d'injection.

L'augmentation en cationicité du copolymère base s'effectue lors de la dégradation dite d'Hofmann, par l'utilisation d'un hypohalogénure d'alcalin ou d'alcalino-terreux.

De même, bien que préparés en solution, les polymères de l'invention peuvent également être proposés sous forme solide. Dans ces conditions, la forme solide contient non seulement le copolymère, mais également une proportion de sel obtenue à l'issue de la réaction de dégradation d'Hofmann. En pratique, ils sont obtenus entre autres par des procédés consistant à sécher la solution précédemment citée. Les principales techniques d'isolation alors utilisées sont celles du séchage par atomisation ou pulvérisation (qui consiste à créer un nuage de fines gouttelettes dans un courant gazeux chaud pendant une durée contrôlée), du séchage à tambour, des sècheurs à lit fluidisé...

L'incorporation du polymère cationique obtenu par dégradation d'Hofmann se fera avec les moyens conventionnels connus de l'homme de l'art.

Le procédé selon l'invention pourra être utilisé avec tous types de pâte : des pâtes de fibres vierges (Kraft, Bisulfite...), de fibres recyclées, des pâtes désencrées, des pâtes mécaniques et thermomécaniques, etc.

En ce qui concerne les charges, il peut s'agir de tous les types de charges pouvant être choisies dans le groupe comprenant les argiles, les kaolins, le carbonate de calcium broyé (GCC), le carbonate de calcium précipité (PCC), le dioxyde de titane, et leurs mélanges. Les charges pourront être ajoutées sous différentes formes, la forme « slurry » étant la plus rencontrée. Elles pourront être préparées avec ou sans dispersant, hors ou sur site de fabrication du papier.

Le polymère cationique obtenu par dégradation d'Hofmann pourra être préparé à proximité de la machine à papier.

10

Les exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention, mais n'ont aucun caractère limitatif.

Polymère A :

Le polymère cationique A est obtenu par une réaction de dégradation d'Hofmann ($\alpha = 1$) sur un copolymère base (solution à 20% de copolymère base), d'acrylamide (70% molaire) et de chlorure de dimethyldiallyl ammonium (DADMAC) (30% molaire) ramifié (MBA : 600 ppm / matière active) modifié avec un polymère de polyéthylèneimine (de type Polymin HM de BASF), à hauteur de 5% en matière active.

20

Pour ce faire, la polyéthylèneimine est mélangée au monomère de DADMAC et au MBA dans le réacteur.

L'acrylamide sera incorporée en coulée continu pendant 2h, dans un milieu réactionnel maintenu à 85°C. La polymérisation est catalysée en présence de SPS (sodium persulfate) et de MBS (sodium metabisulfite), catalyseurs bien connus de l'homme de métier. Le polymère précurseur ainsi obtenu présente une viscosité de 5500 cps (25°C, Brookfield LV3, 12 rpm).

La dégradation Hofmann en elle-même se déroule de la même manière que dans l'exemple 1 du document de la Demanderesse WO2010061082, en effectuant une dégradation Hofmann complète. Le copolymère cationique dérivé d'acrylamide ainsi préparé présente une viscosité bulk de 35 cps (25°C, Brookfield LV1, 60 rpm) et une concentration de 8,5% en matière active.

35

Polymère B :

Le polymère cationique B est obtenu par une réaction de dégradation d'Hofmann ($\alpha = 1$) sur un copolymère base (20% en matière active) d'acrylamide (60% molaire), d'acide acrylique (10% molaire) et de chlorure de dimethyldiallyl ammonium (DADMAC) (30% molaire) ramifié (MBA : 600 ppm / matière active) modifié avec un polymère de polyéthylèneimine (de type Polymin HM de BASF), à hauteur de 5% en matière active.

Pour ce faire, la polyéthylèneimine est mélangée au monomère de DADMAC et au MBA dans le réacteur.

10

L'acrylamide et l'acide acrylique seront incorporés en coulée continu pendant 2h, dans un milieu réactionnel maintenu à 85°C. La polymérisation est catalysée en présence de SPS et de MBS, catalyseurs bien connus de l'homme de métier. Le polymère précurseur ainsi obtenu présente une viscosité de 4500 cps (25°C, Brookfield LV3, 12 rpm).

15

La dégradation Hofmann en elle-même se déroule de la même manière que dans l'exemple 1 du document de la Demanderesse WO2010061082, en effectuant une dégradation Hofmann complète. Le copolymère cationique dérivé d'acrylamide ainsi réalisé présente une viscosité bulk de 55 cps (25°C, Brookfield LV1, 60 rpm) et une concentration de 9%.

20

Ces polymères seront comparés à (1) un copolymère poudre acrylamide/ADAME MeCl de haut poids moléculaire (FO 4190 PG1, de SNF Floerger), agent standard de rétention, et (2) le Luredur PR 8351 de BASF, copolymère amphotère à base de PVA (issue de l'hydrolyse de NVF), référence actuelle en tant qu'agent de rétention de charge et de maintien de performances DSR.

25

Procédure d'évaluation de la résistance à sec

Des formettes de papier sont réalisées avec une formette dynamique automatique.

30

Le « slurry » de pâte est réalisé par désintégration de pâte sèche afin d'obtenir une concentration finale de 3%.

La quantité nécessaire de pâte est prélevée de manière à obtenir au final une feuille présentant un grammage de 60g/m².

35

La pâte concentrée est introduite dans le cuvier de la formette dynamique et y est agitée. A cette pâte est ajouté un « slurry » de charges, injecté simultanément (mais de façon séparée) au polymère A, B ou au Luredur PR 8351 de BASF. Cette pâte est ensuite diluée jusqu'à une concentration de 0,32%.

5

En mode manuel, la pâte est pompée jusqu'au niveau de la buse afin d'amorcer le circuit.

Un buvard et la toile de formation sont placés dans le bol de la formette dynamique avant de démarrer la rotation du bol à 900m/min et de construire le mur d'eau. Potentiellement, un agent de rétention sera injecté 10 secondes avant le démarrage du cycle de fabrication de la feuille. La feuille est alors réalisée (en mode automatique) par 22 aller-retours de la buse projetant la pâte dans le mur d'eau. Une fois que l'eau est drainée et que la séquence automatique est terminée, la toile de formation avec le réseau de fibres formé est retirée du bol de la formette dynamique et placée sur une table. Un buvard sec est déposé du côté du matelas de fibres humides et est pressé une fois avec un rouleau. L'ensemble est retourné et la toile est délicatement séparée du matelas fibreux. Un second buvard sec est déposé et la feuille (entre les deux buvards) est pressée une fois sous une presse délivrant 4 bars puis est séchée sur un sécheur tendu pendant 9 min à 107°C. Les deux buvards sont ensuite retirés et la feuille est stockée pendant une nuit dans une pièce à humidité et température contrôlées (50% d'humidité relative et 23°C). Les propriétés de résistance à sec de toutes les feuilles obtenues par cette procédure sont alors évaluées.

20
25

L'éclatement (Burst index) est mesuré avec un éclatomètre Messmer Buchel M 405 (moyenne sur 14 mesures).

La traction à sec est mesurée dans le sens machine avec un appareil de traction Testometric AX (moyenne sur 5 échantillons).

30

Le taux de charges dans la feuille est mesuré à l'aide d'un four à moufle selon une procédure standard de mesure de matière non organique (570°C pendant 5 heures)

Les tests sont réalisés avec une pâte à pH neutre de composition suivante, en poids par rapport au poids sec de la composition : (cette composition dépasse 100% de matière)

35

- 70% de fibres de kraft de feuillus blanchis
- 10% de fibres de kraft de résineux blanchis
- 20% de fibres de pâte mécanique à base de pin

30% (en poids par rapport à la quantité de fibres) de carbonate de calcium naturel sont ajoutés dans la pâte.

5 *Polymères utilisés seuls :*

Polymère	Dosage Polymère	Eclatement	Longueur rupture	% Charges dans feuille
-	-	1,51	3,82	16,73%
Polymère A	300g/t	1,54	3,94	21,62%
Polymère B	300g/t	1,52	3,92	20,54%
Luredur PR 8351	300g/t	1,53	3,94	20,51%
Polymère A	600g/t	1,54	3,95	23,27%
Polymère B	600g/t	1,53	3,93	21,97%
Luredur PR 8351	600g/t	1,54	3,95	22,12%

Nous pouvons observer que le polymère A apporte plus de rétention de charges mais aussi plus de performances DSR que le Luredur PR 8351.

- 10 Le polymère B, amphotère, donne des performances équivalentes au Luredur PR 8351 mais inférieures au polymère A.

Polymères associés à un agent standard de rétention :

Polymère	Dosage Polymère	Agent de rétention	Dosage Agent de rétention	Eclatement	Longueur rupture	% Charges dans feuille
-	-	FO 4190 PG1	150 g/t	1,53	3,93	20,02%
-	-	FO 4190 PG1	300g/t	1,50	3,74	23,32%
Polymère A	150g/t	FO 4190 PG1	150g/t	1,54	3,91	23,10%
Polymère B	150g/t	FO 4190 PG1	150g/t	1,52	3,91	22,01%
Luredur PR 8351	150g/t	FO 4190 PG1	150g/t	1,53	3,92	22,05%
Polymère A	300g/t	FO 4190 PG1	150g/t	1,54	3,93	25,37%
Polymère B	300g/t	FO 4190 PG1	150g/t	1,53	3,93	23,38%
Luredur PR 8351	300g/t	FO 4190 PG1	150g/t	1,54	3,94	23,44%

- 15 De manière connue de l'homme de métier, l'utilisation simple d'un agent de rétention apporte en rétention de charges, mais détériore fortement les performances physiques.

- 20 En combinaison avec un agent de rétention, le polymère A permet d'obtenir la plus haute quantité de charges dans la feuille de papier tout en conservant de bonnes propriétés de résistances physique de la feuille.

REVENDICATIONS

- 1/ Procédé de fabrication d'une feuille de papier et/ou de carton et analogues, selon lequel, dans une installation comprenant une pompe de dilution et une caisse de tête :
- 5 - on prépare une suspension fibreuse cellulosique, désignée pâte épaisse (thick stock);
- on introduit dans la pâte épaisse les eaux blanches issues du drainage de la feuille ;
- on homogénéise le mélange ainsi obtenu dans la pompe de dilution (fan pump) ;
- 10 - on transfère la pâte diluée (thin stock) issue de l'homogénéisation jusqu'à la caisse de tête ;
- on forme la feuille ;
- on sèche la feuille,
- caractérisé en ce que, avant homogénéisation du mélange dans la pompe de dilution, on
- 15 introduit un copolymère cationique obtenu par réaction de dégradation dite d'Hofmann dans les eaux blanches et/ou la pâte épaisse et/ou le mélange formé par les eaux blanches et la pâte épaisse.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit dans la pâte épaisse
- 20 des charges et en ce qu'on introduit le polymère cationique à proximité immédiate du ou des points d'introduction des charges.
- 3/ Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on introduit dans la pâte épaisse
- 25 des charges et en ce qu'on introduit le polymère cationique simultanément avec les charges.
- 4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on introduit les charges sous la
- forme d'un « slurry » et en ce qu'on introduit le polymère cationique dans le « slurry »
- de charges ou pendant sa préparation.
- 30
- 5/ Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on introduit le polymère cationique dans les eaux blanches, de préférence juste avant introduction desdites eaux blanches dans la pâte épaisse.
- 35 6/ Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que les charges sont choisies dans le groupe comprenant les argiles, les kaolins, le carbonate de calcium broyé (GCC), le carbonate de calcium précipité (PCC), le dioxyde de titane, et leurs mélanges.

7/ Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère cationique est obtenu par réaction de dégradation dite d'Hofmann sur un précurseur à base acrylamide ou dérivés, autrement appelé (co)polymère base, préalablement modifié avec au moins un composé polyfonctionnel contenant au moins 3
5 hétéroatomes identiques ou différents et présentant chacun au moins un hydrogène mobile.

8/ Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé polyfonctionnel est choisi dans le groupe comprenant les polyéthylèneimines (PEI), les polyamines
10 (primaires ou secondaires), les polyallylamines, les polyamines amides (PAA), les polythiols, les polyalcools, les polyamides epichloridrine (PAE) et leurs mélanges.

9/ Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le (co)polymère base est ramifié par ajout d'un agent ramifiant polyfonctionnel et éventuellement d'un agent de transfert.
15

10/ Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que le coefficient alpha hypohalogénure/monomère non ionique (exprimés en rapports molaires) utilisé pour la préparation du polymère est compris entre 0,8 et 1 inclus.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. D21H17/45 D21H21/10
 ADD. D21H17/55 D21F11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 D21H D21F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/073774 A1 (JEHN-RENDU CHRISTIAN [DE] ET AL) 29 March 2012 (2012-03-29)	1-10
Y	paragraphs [0141], [0142], [0157] claims 1-3	1-10
X	WO 2012/017172 A1 (SPCM SA [FR]; FAUCHER GATIEN [FR]; HUND RENE [FR]) 9 February 2012 (2012-02-09)	1-10
Y	claim 1 page 11, line 22 - line 27 page 14, line 24 - line 29	1-10
A	US 5 126 014 A (CHUNG DANIEL K [CA]) 30 June 1992 (1992-06-30) column 5, line 34 - line 49	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 August 2013	Date of mailing of the international search report 21/08/2013
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Ponsaud, Philippe
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051406

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2012073774	A1	29-03-2012	CN 102803605 A	28-11-2012
			EP 2443282 A1	25-04-2012
			US 2012073774 A1	29-03-2012
			WO 2010145990 A1	23-12-2010

WO 2012017172	A1	09-02-2012	CA 2807010 A1	09-02-2012
			CN 103003491 A	27-03-2013
			EP 2601346 A1	12-06-2013
			FR 2963364 A1	03-02-2012
			US 2013139986 A1	06-06-2013
			WO 2012017172 A1	09-02-2012

US 5126014	A	30-06-1992	CA 2062038 A1	17-01-1993
			US 5126014 A	30-06-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051406

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. D21H17/45 D21H21/10 ADD. D21H17/55 D21F11/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) D21H D21F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2012/073774 A1 (JEHN-RENDU CHRISTIAN [DE] ET AL) 29 mars 2012 (2012-03-29)	1-10
Y	alinéas [0141], [0142], [0157] revendications 1-3	1-10
X	WO 2012/017172 A1 (SPCM SA [FR]; FAUCHER GATIEN [FR]; HUND RENE [FR]) 9 février 2012 (2012-02-09)	1-10
Y	revendication 1 page 11, ligne 22 - ligne 27 page 14, ligne 24 - ligne 29	1-10
A	US 5 126 014 A (CHUNG DANIEL K [CA]) 30 juin 1992 (1992-06-30) colonne 5, ligne 34 - ligne 49	1-10
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 13 août 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/08/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Ponsaud, Philippe

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051406

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
US 2012073774	A1	29-03-2012	CN 102803605 A	28-11-2012
			EP 2443282 A1	25-04-2012
			US 2012073774 A1	29-03-2012
			WO 2010145990 A1	23-12-2010

WO 2012017172	A1	09-02-2012	CA 2807010 A1	09-02-2012
			CN 103003491 A	27-03-2013
			EP 2601346 A1	12-06-2013
			FR 2963364 A1	03-02-2012
			US 2013139986 A1	06-06-2013
			WO 2012017172 A1	09-02-2012

US 5126014	A	30-06-1992	CA 2062038 A1	17-01-1993
			US 5126014 A	30-06-1992
