(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 274 477 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
22.01.2014 Bulletin 2014/04

(21) Numéro de dépôt: **09742222.4**

(22) Date de dépôt: **01.04.2009**

(51) Int Cl.:
D21H 17/42 *(2006.01)* ***D21H 17/44*** *(2006.01)*
D21H 21/00 *(2006.01)* ***D21H 21/10*** *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2009/050554

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2009/136024 (12.11.2009 Gazette 2009/46)

(54) **PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PAPIER ET CARTON**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER UND KARTON

PROCESS FOR MANUFACTURING PAPER AND BOARD

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **10.04.2008 FR 0852415**
19.05.2008 FR 0853245

(43) Date de publication de la demande:
19.01.2011 Bulletin 2011/03

(73) Titulaire: **S.P.C.M. SA**
42160 Andrézieux Bouthéon (FR)

(72) Inventeurs:
- **HUND, René**
F-42390 Villars (FR)
- **FAUCHER, Gatien**
F-42000 Saint Etienne (FR)

(74) Mandataire: **Denjean, Eric et al**
Cabinet Laurent & Charras
"Le Contemporain"
50, Chemin de la Bruyère
69574 Dardilly Cedex (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-03/074787
WO-A-2005/116336
WO-A-2008/031728
FR-A- 2 870 229
US-A1- 2005 150 622

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 2 274 477 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] L'invention concerne un procédé pour la fabrication du papier, du carton ou analogues mettant en oeuvre au moins deux agents de rétention et d'égouttage chacun organique et de charge globale cationique, respectivement un agent principal et un agent dual de rétention, également désigné agent secondaire de rétention. Elle a également pour objet les papiers ou cartons obtenus par ce procédé. Elle se rapporte enfin à l'utilisation de (co)polymères organiques cationiques réticulés spécifiques, comme agent dual de rétention.

[0002] Les systèmes de rétention et d'égouttage sont bien connus dans le procédé de fabrication du papier. Ils ont pour fonction d'améliorer la rétention des fibres cellulosiques et des charges minérales lors de la fabrication de la feuille. Il existe de très nombreuses publications sur ce sujet, ainsi qu'un certain nombre de produits et procédés utilisés dans l'industrie. Il s'agit donc d'un secteur technique qui a fait l'objet de nombreuses recherches, dont certains paramètres sont bien connus mais dont d'autres paramètres le sont moins.

[0003] On connaît dans l'art antérieur :

- Le brevet EP-A- 235893, qui décrit l'addition d'un polymère cationique de haut poids moléculaire (agent principal de rétention), puis une étape de cisaillement, puis l'addition de bentonite (agent secondaire de rétention). Selon ce brevet, le polymère doit être essentiellement linéaire (sans ajout volontaire d'agent de ramification).
- Les procédés mettant en oeuvre une particule minérale de type silice colloïdale (dont EP 348366) qui décrivent ainsi l'adjonction optionnelle d'un agent coagulant à la pâte, puis d'un polymère cationique, puis d'un acide polysilicique, obtenu par réaction chimique du silicate de sodium avec de l'acide sulfurique, (silice colloïdale), lui-même caractérisé par une surface spécifique très élevée d'au moins 1050 m^2/g.
- Le brevet EP 462365 est relatif à l'utilisation dans un système de rétention de type « dual» d'un polymère (agent principal de rétention) puis d'une microparticule organique (agent secondaire de rétention) obtenues par polymérisation en microémulsion.
- Le brevet US-A-5180473, également relatif à l'utilisation dans un système de type « dual» d'un polymère (agent principal de rétention) puis d'une microparticule organique (agent secondaire de rétention) qui précise (col.3, 1.65) que les microparticules doivent avoir une taille la plus uniforme possible et la plus fine possible.
- Le brevet Hund (EP 1086276) qui propose l'utilisation d'un polymère cationique réticulé associé à une bentonite dans un système de rétention dual et caractérisé en ce que le polymère réticulé nécessite d'être fortement cisaillé (de l'ordre de 10000 tours/min) à forte concentration avant l'introduction ou l'injection dans la suspension à floculer.

[0004] Par le vocable « dispersion » ou des vocables analogues se rapportant au polymère utilisé selon l'invention, l'homme de métier comprendra que l'on désigne une particule organique obtenue par polymérisation et se présentant sous la forme :

- soit d'une émulsion inverse classique de type eau dans huile, à savoir une composition comprenant une phase huile continue, une phase aqueuse discontinue et au moins un émulsifiant,
- soit d'une émulsion « eau dans eau » c'est-à-dire une composition comprenant une phase aqueuse continue dans laquelle le polymère est en suspension.

[0005] Contrairement aux dispersions de l'invention, les microparticules organiques se présentant sous la forme d'une microémulsion de type eau dans l'huile de l'art antérieur se caractérisent par le fait qu'elles nécessitent pour l'émulsification une très forte quantité d'agents tensio-actifs à HLB élevé et se distinguent par le fait que, contrairement aux dispersions « standards » de l'invention, elle sont :

- thermodynamiquement stables,
- translucides,
- et la taille des particules dispersées est très inférieure au micromètre, généralement de l'ordre de 0,1 à 0,3 micron.

[0006] On peut remarquer que, comme cela est le cas pour les systèmes de rétention utilisant des microparticules minérales, l'homme de métier sait que la taille des particules réticulées organiques est une indication directe de leur pouvoir d'agglomération particulaire (i.e. : de rétention) et donc de l'efficacité de la particule. Cela s'explique, en particulier, par le fait qu'une diminution de la taille des particules permet d'accroître la disponibilité des sites chargés, anioniques ou cationiques, qui vont alors pouvoir contribuer en plus grand nombre à la floculation des fibres.

[0007] L'invention concerne donc un procédé de fabrication de papier carton ou analogues qui consiste, séparément ou en mélange, à ajouter à la suspension fibreuse :

- au moins un agent de rétention principal constitué d'un (co)polymère cationique,

- et au moins un agent dual de rétention constitué d'un (co)polymère cationique réticulé obtenu sous la forme d'une dispersion, et mis en solution préalablement à son introduction dans la suspension fibreuse sous faible agitation, ledit (co)polymère cationique réticulé présentant - une viscosité UL comprise entre 1,3 et 2,7 cps, de préférence 1,5 et 2,4 cps, et - un ratio de cationicité apparente compris entre 25 et 75%,
- et, optionnellement, avant ou après l'agent dual, ou l'agent de rétention principal, un, ou plusieurs, agent(s) de rétention tertiaire choisi(s) dans le groupe comprenant les particules minérales et les polymères organiques portant des charges anioniques.

[0008] Dans la suite de la description et dans les revendications, par l'expression « faible agitation », on désigne une agitation n'entraînant pas de modification significative de la structure de l'agent dual de rétention, avant d'être ajouté à la suspension fibreuse. En pratique, l'agitation est de l'ordre de 50 à 500 tours/minute, de préférence de 70 à 200 tours/min.

[0009] On entend par le terme « cationicité » la densité de charges positives portées par un composé.

[0010] Dans un mode de réalisation avantageux, l'agent dual de rétention a une cationicité inférieure à 4 meq/g.

[0011] Le procédé de l'invention permet d'obtenir une rétention nettement améliorée et ce sans effet négatif. On améliore également, ce qui est une caractéristique supplémentaire de ce perfectionnement, les propriétés d'égouttage tout en préservant la qualité de formation de la feuille.

[0012] A la lecture de l'art antérieur, l'homme de métier savait que pour être efficace un système de rétention de type dual ou microparticulaire requérait de façon quasi universelle la combinaison de 2 agents de rétention de charge opposée (en général polymère cationique + bentonite, silice ou polymère organique anionique) et non pas 2 agents de rétention cationiques comme c'est le cas de l'invention. On peut citer, en particulier, les principaux systèmes de rétention utilisés par l'industrie papetière tels que FLOBIND (SNF), HYDROCOL (Ciba), POLYFLEX (Cytec), COMPOSIL (Eka), PARTICOL (Dupont), POSITEK (Nalco)...

[0013] En outre, quand bien même l'utilisation de polymères cationiques réticulés comme agent de rétention était connue de l'art antérieur, l'homme de métier connaissait les conditions différentes de celles de l'invention pour l'utilisation de polymères cationiques réticulés comme agent de rétention, à savoir :

- un très fort cisaillement (de l'ordre de 10 000 rpm) au moment de la mise en solution (EP 1086276) dans le cadre du papier,
- ou une viscosité UL très faible, inférieure à 1,3 cps et une très forte réticulation comme dans le brevet US 5180473.

[0014] De par ces connaissances qui apparaissent rédhibitoires, le risque d'échec était donc important. Ceci explique le fait que la technologie de l'invention, visant à utiliser dans un système dual deux agents de rétention et d'égouttage chacun organique, de même charge globale cationique, et dont l'un est réticulé et obtenu en dispersion (émulsion inverse classique ou dispersion aqueuse) n'ait pas été employée.

[0015] Comme déjà dit, l'invention vise un procédé perfectionné qui consiste à ajouter, à la suspension ou masse fibreuse ou pâte à papier à floculer, comme agent de rétention principal, au moins un (co)polymère cationique, suivi de l'ajout, en mélange ou non, d'au moins un agent dual de rétention organique cationique réticulé, obtenu en dispersion et présentant - une viscosité UL comprise entre 1,3 et 2,7 cps, de préférence 1,5 et 2,4 cps, et - un ratio de cationicité apparente compris entre 25 et 75%.

[0016] Cette sélection d'un (co)polymère organique cationique réticulé, de faible viscosité UL, ayant un ratio de cationicité apparente spécifique et ne nécessitant qu'un faible cisaillement (de l'ordre de 50 à 500 tours/minute, de préférence de 70 à 200 tours/min) au moment de sa mise en solution à une concentration, en pratique comprise entre 2 et 10g/l avant introduction (contrairement au brevet EP 1086276) permet d'atteindre un niveau de performances inégalé jusqu'alors dans l'application papetière pour la rétention totale, la rétention de charges et pour l'égouttage.

[0017] Les additions de l'agent de rétention principal et de l'agent dual sont séparées ou non par une étape de cisaillement, par exemple au niveau de l'épurateur à pression dit « pressure screen ». On se référera dans ce domaine à la description du brevet USP 4,753,710 ainsi qu'à un très vaste art antérieur traitant du point d'addition de l'agent de rétention par rapport aux étapes de cisaillement existant sur la machine, notamment USP 3,052,595, Unbehend, TAPPI Vol. 59, N° 10, octobre 1976, Luner, 1984 Papermakers Conference ou Tappi, avril 1984, pp 95-99, Sharpe, Merck and Co Inc, Rahway, NJ, USA, autour de 1980, Chapter 5 « polyelectrolyte retention aids », Britt, Tappi Vol. 56, octobre 1973, p 46 ff. et Waech, Tappi, mars 1983, pp 137, ou encore le USP 4,388,150.

[0018] Le procédé de l'invention peut revêtir plusieurs formes de réalisation.

[0019] Dans un premier mode de réalisation, le système de rétention égouttage utilisé lors du procédé de fabrication du papier, du carton ou analogues, comprend respectivement un agent principal et un agent dual de rétention, chacun organique et de charge globale cationique tels que définis selon l'invention. Selon ce mode de réalisation, de préférence, l'agent de rétention principal sera introduit après la pompe de mélange dite « fan pump » et avant l'épurateur à pression ou « pressure screen » et l'agent dual de rétention sera injecté après le « pressure screen », dernier point de fort cisaillement avant la caisse de tête.

[0020] Dans un deuxième mode de réalisation, de même que précédemment, on ajoute à la suspension les deux agents de rétention organiques cationiques selon l'invention et un agent de rétention tertiaire choisi parmi les agents de rétention de charge globale anionique bien connus de l'homme de métier. Dans ce cas, l'ordre des points d'addition de l'agent dual de rétention, de l'agent de rétention principal et de l'agent de rétention tertiaire peut être inversé, toutefois, de préférence, l'agent dual sera introduit après l'épurateur à pression ou « pressure screen », et avant l'agent tertiaire.

[0021] Dans un troisième mode de réalisation, on ajoute à la suspension les deux agents de rétention organiques cationiques selon l'invention sous la forme d'un mélange, en un seul ou plusieurs points d'addition, en association ou non avec un agent de rétention tertiaire, avant ou après le « pressure screen ».

A/ L'agent principal de rétention et égouttage : le (co)polymère cationique

[0022] L'agent de rétention principal est caractérisé en ce qu'il s'agit d'un (co)polymère cationique :

- d'au moins un monomère non ionique choisi dans le groupe comprenant l'acrylamide et/ou le méthacrylamide et/ou un de leurs dérivés substitués (tels que le N-isopropylacrylamide ou N-N-diméthylacrylamide...) et/ou la N-vinylformamide et/ou le N-vinyl acetamide et/ou la N-vinylpyrrolidone, avantageusement l'acrylamide,
- et, de préférence, d'au moins un monomère éthylénique cationique non saturé, choisi dans le groupe comprenant les monomères de type dialkylaminoalkyl (meth)acrylate, dialkylaminoalkyl (meth)acrylamide, diallylamine, methyldiallylamine et leurs sels d'ammonium quaternaire ou d'acides. On citera en particulier l'acrylate de dimethylaminoethyl (ADAME) et/ou le methacrylate de dimethylaminoethyle (MADAME) quaternisés ou salifiés, le chlorure de dimethyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltrimethylammonium (APTAC) et/ou le chlorure de methacrylamidopropyltrimethylammonium (MAPTAC).

[0023] Il est à noter que, tout ou partie de la charge cationique de l'agent principal de rétention et égouttage peut également être obtenue directement à partir des (co)polymères précités à l'aide de réactions de dégradation ou d'hydrolyse bien connues de l'homme de métier. On citera, en particulier, la réaction de dégradation dite d'hofmann sur un (co)polymère d'acrylamide, la réaction d'hydrolyse sur un (co)polymère de N-vinylformamide et/ou N-vinyl acetamide ou la réaction dite de Mannich sur des polymères à base d'acrylamide. De manière non préférée, l'agent de rétention principal peut également être un polymère cationique d'origine naturelle comme par exemple les dérivés d'amidon ou de gomme guar...

[0024] Optionnellement, l'agent de rétention principal peut également être de nature amphotère en comportant, en association aux charges cationiques, des charges anioniques portées par des monomères anioniques, tels que, par exemple, l'acide (méth)acrylique, l'acide acrylamidomethylpropane sulfonique, l'acide itaconique, l'anhydride maléique, l'acide maléique, l'acide vinyl-sulfonique, l'acide methallyl sulfonique et leurs sels.

[0025] Ce polymère ne nécessite pas le développement de procédé de polymérisation particulier. Il peut être obtenu par toutes les techniques de polymérisation bien connues par l'homme de métier : polymérisation en gel, polymérisation par précipitation, polymérisation en émulsion (aqueuse ou inverse) suivie ou non d'une étape distillation, polymérisation en suspension, polymérisation en solution, ces polymérisations étant suivies ou non d'une étape permettant d'isoler une forme sèche du (co)polymère par tous types de moyens bien connus de l'homme de métier.

[0026] L'agent principal de rétention peut également être ramifié voir réticulé de préférence durant (et/ou éventuellement après) la polymérisation, en présence d'un agent ramifiant et éventuellement d'un agent de transfert. On trouvera ci dessous une liste non limitative des ramifiants : methylene bisacrylamide (MBA), l'ethylene glycol di-acrylate, le polyethylene glycol dimethacrylate, le diacrylamide, le cyanomethylacrylate, le vinyloxyethylacrylate ou methacrylate, la triallylamine, le formaldehyde, le glyoxal, les composés de type glycidyléther comme l'éthylèneglycol diglycidyléther, ou des époxy ou tout autre moyen bien connu de l'homme de métier permettant la ramification.

[0027] Avantageusement, la quantité de (co)polymère cationique introduite dans la suspension à floculer est comprise entre trente et mille grammes de polymère actif par tonne de pâte sèche (30 et 1000 g/t), soit entre 0,003 pour cent et 0,1 pour cent. On a observé que si la quantité est inférieure à 0,003 %, on n'obtient aucune rétention significative. De même, si cette quantité excède 0,1 %, on n'observe aucune amélioration notable. De préférence, la quantité d'agent principal de rétention introduite est comprise entre 0,015 et 0,05 pour cent (0,015 et 0,05 %) de la quantité de la pâte sèche, soit entre 150 g/t et 500 g/t.

[0028] L'injection ou l'introduction de l'agent principal de rétention selon l'invention est effectuée, préférentiellement, avant une étape de cisaillement, en pratique, avantageusement, avant le « pressure screen », dans la pâte à papier diluée ou « thin stock », c'est à dire une pâte diluée à environ 0,5 - 1,5 % de matières solides telles que fibres de cellulose, charges éventuelles, et les divers additifs usuels de la fabrication du papier.

B/ L'agent dual de rétention et égouttage : le (co)polymère cationique réticulé

[0029] En pratique, l'agent dual de rétention et égouttage est un polymère organique cationique obtenue par polymérisation en dispersion (émulsion de type eau dans eau ou, de préférence, émulsion inverse standard) par des procédés de polymérisation classiques.

[0030] Il est caractérisé en ce que :

- il est réticulé,
- il présente une viscosité UL comprise entre 1,3 et 2,7 cps, de préférence 1,5 et 2,4 cps,
- un ratio de cationicité apparente (RCA) compris entre 25 et 75%,
- il est mis en solution avant introduction dans la suspension fibreuse sous faible agitation, de l'ordre de 50 à 500 tours/minute, de préférence de 70 à 200 tours/min et en pratique de 100 tours/minute.

[0031] Le ratio de cationicité apparente, qui exprime en pourcentage une cationicité mesurée par rapport à une cationicité théorique, consiste à comparer 2 valeurs de cationicité :

- la cationicité apparente du (co)polymère réticulé (C1),
- puis la cationicicité réelle qui consiste en un dosage du ou des contre-ions des monomères cationiques (en général, il s'agit d'ions chlorures) (C2)

[0032] Le ratio cationicité apparente est égal à : C1/C2*100.

[0033] Celui-ci est directement lié au caractère réticulé du polymère : il sera d'autant plus faible que le polymère sera réticulé, et d'autant plus fort que le polymère sera proche d'une structure linéaire.

[0034] Les agents duals de rétention de la présente invention, sont obtenus en utilisant, lors de la polymérisation, un agent réticulant, bien connu de l'homme de métier, et, de préférence, en l'absence d'agent de transfert.

[0035] Plus précisément les agents duals de rétention sont obtenus par polymérisation (ou respectivement copolymérisation, ensemble dans tout le texte et les revendications: "polymérisation"), avantageusement en émulsion inverse standard, d'au moins un monomère cationique et éventuellement d'autres monomères non ioniques ou, de manière non préférée, anioniques, en présence d'un agent réticulant. Ils doivent présenter une charge globale cationique.

[0036] L'homme de métier saura apprécier à partir de ses connaissances propres ou à l'aide d'essais de routine, les conditions de polymérisation à utiliser pour obtenir un polymère final présentant une viscosité UL et un RCA tels que requis.

[0037] De plus, il est également possible de concentrer le polymère par toutes les techniques connues, comme par exemple par distillation azéotropique, précipitation, spray drying (séchage par pulvérisation)...

[0038] Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est obtenu à partir de :

- 5-100 % molaire d'au moins un monomère possédant une charge cationique, avantageusement 10-60% molaire,
- 0-95 % molaire d'au moins un monomère non-ionique et/ou cationique, avantageusement 40-90% molaire.
- la concentration de polymérisation est de préférence comprise entre 20 et 50%,
- et d'un agent réticulant. De préférence, lorsque le réticulant est le méthylène bisacrylamide, le taux d'agent de réticulation doit être supérieure à 2 ppm et inférieur à 75 ppm en poids par rapport à la masse totale des monomères, avantageusement entre 3 et 20 ppm. La quantité requise peut être facilement déterminée à l'aide d'essais de routine en s'assurant simplement que la viscosité UL du (co)polymère cationique réticulé correspond bien à la spécification de l'invention, à savoir comprise entre 1,3 et 2,7 cps, de préférence entre 1,5 et 2,4 cps et en mesurant le RCA.

[0039] On trouvera ci dessous une liste non limitative des monomères pouvant être utilisés :

a/ les monomères cationiques : on citera, en particulier et de façon non limitative, l'acrylate de dimethylaminoethyl (ADAME) et/ou le methacrylate de dimethylaminoethyle (MADAME) quaternisés ou salifiés, le chlorure de dimethyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltrimethylammonium (APTAC) et/ou le chlorure de methacrylamidopropyltrimethylammonium (MAPTAC).
b/ les monomères non ioniques : acrylamide, methacrylamide, N-isopropylacrylamide, N-N diméthylacrylamide, N-vinylformamide, N-vinyl acétamide, N-vinyl pyrrolidone, vinylacetate, esters acrylate, alcool allylique...et/ou les monomères éthyléniques anioniques non saturés possédant une fonction carboxylique (ex : acide acrylique, acide methacrylique, et leurs sels...), possédant une fonction acide sulfonique (ex : acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), l'acide méthallyl sulfonique et leurs sels...)...

[0040] 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 seront employés dans des quantités très faibles, inférieures à 20 moles %, de préférence inférieures à 10 moles %, et ils seront choisis 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...les dérivés d'acide acrylique comme les alkyl acrylates et méthacrylates.

[0041] On trouvera ci dessous une liste non limitative des réticulants : methylene bisacrylamide (MBA), l'ethylene glycol di-acrylate, le polyethylene glycol dimethacrylate, le diacrylamide, le cyanomethylacrylate, le vinyloxyethylacrylate ou methacrylate, la triallylamine, le formaldehyde, le glyoxal, les composés de type glycidyléther comme l'éthylèneglycol diglycidyléther, ou des époxy et leurs dérivés ou tout autre moyen bien connu de l'homme de métier permettant la réticulation.

[0042] L'agent dual de rétention est introduit dans la suspension, de manière tout à fait préférée à raison de 30g/t à 1000g/t en poids de matière active (polymère) par rapport au poids sec de la suspension fibreuse, de préférence de 150g/t à 500g/t.

[0043] Comme déjà indiqué plus haut, on pourra utiliser le polymère soit sous la forme d'une dispersion, dissoute ou « inversée » dans l'eau, soit sous la forme d'une solution dans l'eau de la poudre obtenue à partir de ladite dispersion.

[0044] La mise en solution industrielle des agents duals de rétention et d'égouttage selon l'invention, à savoir sans fort cisaillement, s'effectue par simple agitation grâce à des unités de préparation (dissolution) standard mettant en oeuvre une agitation de l'ordre de 100 tours/min qui représente un cisaillement très faible, contrairement au mode de préparation requis dans l'art antérieur pour ces mêmes polymères (e.g. : EP1086276).

C/ L'agent tertiaire de rétention (optionnel)

[0045] Ces agents anioniques, bien connus de l'homme de métier pour leur utilisation comme agent de rétention, comprennent préférentiellement, mais sans caractère limitatif, seul ou en mélange :

- des particules minérales anioniques telles que les dérivés de la silice comme par exemple les particules de silice dont les bentonites provenant d'hectorites, de smectites, de montmorillonites, de nontronites, de saponites, de sauconites, d'hormites, d'attapulgites et de sépiolites, les dérivés de type silicates, aluminosilicates ou borosilicates, les zéolites, les kaolinites, les silices colloïdales modifiées ou non, ou la silice précipitée. Ce type d'agents tertiaires est, de préférence, introduit juste en amont de la caisse de tête, à raison de 0,01 à 0,5 pour cent (0,01 à 0,5 %) en poids sec par rapport au poids sec de la suspension fibreuse,
- ainsi que les polymères organiques présentant une charge globale anionique et sous toutes leurs formes, à savoir linéaires, ramifiés ou réticulés.

[0046] Dans un mode de réalisation avantageux, avec ou sans agent tertiaire, on ajoute à la suspension fibreuse, préalablement à l'ajout de l'agent de rétention principal, un coagulant.

[0047] Comme l'homme de métier le sait bien, l'utilisation de ce type de produit permet d'améliorer d'autant plus les performances en rétention à des dosages (en actif) de 0,01 à 10 kg/t et préférentiellement entre 0,03 et 3 kg/t. On citera notamment, et à titre d'exemples, les coagulants choisis dans le groupe comprenant les coagulants minéraux tels que le polychlorure d'aluminium (PAC), le sulfate d'alumine, le polychlorosulfate d'aluminium..., ou les coagulants organiques dont - les polymères à base de chlorure de diallyldiméthyl ammonium (DADMAC), - les polyéthylèneimine, - les polyamines quaternaires fabriquées par condensation d'une amine primaire ou secondaire sur de l'épichlorhydrine, les polymères présentant des fonctions de type vinylamine ou les résines de type dicyandiamide... Ces coagulants peuvent être utilisés seuls ou en mélange et sont ajoutés de préférence en pâte épaisse ou souvent dans les eaux blanches.

[0048] Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

<u>Méthodes de mesure :</u>

[0049]

a/ La viscosité UL est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield de type LVT muni d'un adaptateur UL dont le module tourne à 60 tours/minute (0,1% de polymère en poids dans une solution saline de chlorure de sodium 1M).
b/ La viscosité « Bulk » est mesurée directement sur la solution de (co)polymère à l'aide un viscosimètre Brookfield équipé d'un mobile de type LVT et à 20°C.
c/ Le ratio de cationicité apparente est défini par le rapport : RCA = C1I/C2*100. Le principe consiste à déterminer

le pourcentage de cationicité apparente d'un polymère donné par rapport à sa cationicité théorique. Elles sont mesurées après précipitation du polymère dans l'acétone, ceci afin d'isoler le polymère de possibles impuretés.

[0050] En effet, selon la structure du (co)polymère (linéaire, ramifié, réticulé), tous les sites cationiques ne sont pas forcément accessibles et donc dosables par titration colloïdale.

- C1 : cationicité apparente du (co)polymère cationique réticulé

[0051] La cationicité ou densité de charges cationiques (en meq/g) représente la quantité de charges « accessibles » portée par 1 g de polymère. Cette propriété est mesurée par titration colloïdale par un polymère anionique en présence d'un indicateur coloré sensible à l'ionicité du polymère en excès.

[0052] Dans le cadre d'un polymère réticulé, seulement une partie des charges peuvent être et sont dosées, celles enfouies dans le réseau polymérique étant inaccessibles à l'agent de titration

[0053] Dans les exemples ci-après, la cationicité apparente a été déterminée de la manière suivante. Dans un récipient adapté, on introduit 60 ml une solution tampon de phosphate de sodium à 0,001 M - pH6 et 1 ml de solution de bleu d'o-toluidine à $4{,}1.10^{-4}$ M puis 0,5 ml de solution de polymère cationique à doser. Cette solution est titrée avec une solution de polyvinylsulfate de potassium jusqu'à virage de l'indicateur. On obtient la cationicité par la relation suivante :

$$\text{Cationicité (meq/g)} = (V_e\text{pvsk} * \text{Npvsk}) / (\text{Vpc} * \text{Cpc})$$

Dans laquelle :

Vpc est le volume de solution du polymère cationique ; Cpc est la concentration de polymère cationique en solution ; $V_e$pvsk est le volume de solution de polyvinylesulfate de potassium; et Npvsk est la normalité de la solution de polyvinylesulfate de potassium.

- C2 : cationicité théorique (totale) du (co)polymère cationique réticulé

[0054] La valeur de cationicité théorique reflète la cationicité réellement présente dans le polymère. Elle n'est donc pas affectée par la structure du polymère. Elle peut être mesurée par dosage classique des contre-ions des monomères cationiques. Dans les exemples ci-après, la cationicité théorique est mesurée par simple dosage des ions chlorures (titrage argentimétrique au nitrate d'argent).

Présentation des polymères

A/ L'agent principal de rétention : le (co)polymère cationique

[0055] Dans les exemples qui suivent, on utilise les polymères suivants :

Agent principal de rétention	Type	Composition	Cationicité théorique (meq/g)	Présence d'agent de réticulation	Viscosité (en cps)
AP1	Emulsion inverse	AM /ADC	1,7	NON	4,6 (UL)
AP2	Liquide	Produit Hofmann	7,6	NON	30 cps (Bulk)
AP3	Liquide	Luredur (BASF)	7,9	NON	1400 cps (Bulk)

Avec :

- AM : acrylamide
- ADC : acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle

B/ L'agent dual de rétention : le (co)polymère cationique réticulé

[0056] A l'exception de AD4 réalisé en dispersion aqueuse (émulsion « eau dans eau »), tous les polymères organiques ont été préparés par la technique de polymérisation en émulsion inverse classique selon les enseignements du brevet EP202780.

Polymères	Composition	Cationicité théorique (meq/g)	Réticulant (MBA) en poids %	Viscosité UL	% RCA
AD1	AM / ADC	2,8	OUI (5 ppm)	2,3	42
AD2	AM / ADC	2,8	OUI (2 ppm)	2,7	45
AD3	AM / ADC	2,8	OUI (20 ppm)	1,5	39
AD4	AM/ADBZ	2,8	OUI (5 ppm)	2,2	42
X1	AM / ADC	2,8	OUI (5 ppm)	2,3	42
X2	AM / ADC	2,8	NON	4,9	100
X3	AM / ADC	2,8	OUI (100 ppm)	1,2	25

- ADBZ : acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de benzyle.
- MBA : méthylène bis acrylamide
- Les polymères annotés X correspondent à des contre-exemples.

[0057] A l'exception de X1 ((co)polymère obtenu et cisaillé selon le EP 1086276), la préparation des agents duals s'effectue au laboratoire sous simple agitation magnétique sur une solution à la concentration de 5g/l à l'aide d'un barreau aimanté, c'est-à-dire avec un cisaillement faible (comparable à une unité industrielle standard de dissolution de polymère).

C/ Mélange d'un agent principal et d'un agent dual

[0058]

Agent de rétention	Type	Composition	Ratio	Viscosité UL (cps)	%RCA
AP/AD	Emulsion inverse	AP1 /AD1	50/50	3,5	66

D/ Les agents tertiaires anioniques

[0059] Les agents tertiaires anioniques utilisés lors des différents essais sont :

Agents tertiaires	Type	Forme	Nom	Société
BI	Bentonite	Poudre	Accoform BI	Amcol
NP780	Silice	Liquide	NP780	EKA
M100	Organique	Emulsion	Télioform M100	Ciba

Procédure de test

[0060] On a effectué les différents tests dans un récipient de type « Britt Jar » et avec une pâte consistant en un mélange de fibres courtes (70%), fibres longues (10%) pâte mécanique (20%), ainsi que 30% de carbonate de calcium rajouté par rapport au poids total des fibres sèches.

[0061] La pâte utilisée est diluée à une consistance de 0,5%. On prélève 2,5g sec de pâte, soit 500g de pâte à 0,5% . Un volume de 500 ml de cette pâte diluée est donc introduit dans le « Britt Jar » et l'on démarre la séquence.

[0062] Séquence Britt Jar à 1000 rpm (tours par minute) :

T=5s : Ajout éventuel du coagulant
T=10s : Ajout du composant 1 (T1)
T=20s : Ajout du composant 2 (T2)
T=25s : Ajout du composant 3 (T3)
T=30s : Elimination des 20 premiers ml correspondant au volume mort, puis prélèvement de 100ml exactement pour filtration pour le test Britt jar.

[0063] Les analyses suivantes sont alors réalisées :

- % FPAR : rétention des cendres première passe en pourcentage
- % FPR : rétention première passe en pourcentage (rétention totale)
- CSF : mesure du degré d'égouttabillité de la pâte (norme TAPPI T 227OM-94).

[0064] Pour chacune de ces analyses, les valeurs les plus élevées correspondent aux meilleures performances.

- Les mesures de formation : évaluation visuelle (Frm Ind.). Echelle de formation des feuilles obtenues : 1 : excellent, homogène ; 2 : bon, fondu ; 3 : moyen, nuageux ; 4 : mauvais, moutonneux.

Présentation des résultats

[0065]

N°	Cg	T1	T2	T3	Dosage respectif (kg/t)	%FPAR	% FPR	CSF (ml)	Frm Ind.
Blanc					-	3,3	66,0	403	1
0		AP1			0,4	50,4	79,5	426	2
1		AP1	BI		0,3/2	63,4	83,1	499	3
2		AD1	BI		0,3/2	38,5	78,4	442	2
3		X1	BI		0,3/2	62,7	82,9	493	3
4	PAC	AP1	NP780		0,4/0,3/0,45	56,7	80,6	479	2
5	PAC	AD1	NP780		0,4/0,3/0,45	36,4	77,5	444	2
6	PAC	X1	NP780		0,4/0,3/0,45	54,5	80,1	477	2
7*		AP1	AD1		0,2/0,2	67,9	85,6	516	2
8*		AP1	AD2		0,2/0,2	61,7	82,3	495	2
9*		AP1	AD3		0,2/0,2	58,7	81,9	491	2
10*		AP1	AD4		0,2/0,2	67,5	85,4	515	2
11		AP1	X1		0,2/0,2	50,7	80,4	457	3
12		AP1	X2		0,2/0,2	51,9	80,6	442	4
13		AP1	X3		0,2/0,2	47,1	78,6	438	2
14		AP1	M100		0,2/0,2	57,9	81,7	436	3
15*		AP2	AD1		0,2/0,2	61,9	82,5	493	2
16*		AP3	AD1		0,2/0,2	62,1	82,6	499	2
17*		AP/AD	AP/AD		0,2/0,2	60,3	84,8	495	2
18*		AP/AD			0,4	59,4	83,2	491	2
19*			AP/AD		0,4	63,1	85,6	513	3
20		AP1	BI		0,2/2	48,6	78,0	479	3
21*		AP1	BI	AD1	0,2/2/0,2	74,3	88,6	610	2

(suite)

N°	Cg	T1	T2	T3	Dosage respectif (kg/t)	%FPAR	%FPR	CSF (ml)	Frm Ind.
22*		AP1	BI	AD2	0,2/2/0,2	70,8	86,4	603	2
23*		AP1	BI	AD3	0,2/2/0,2	69,2	85,9	599	2
24*		AP1	BI	AD4	0,2/2/0,2	73,8	88,3	607	2
25		AP1	BI	X1	0,2/2/0,2	64,9	84,7	584	3
26		AP1	BI	X2	0,2/2/0,2	65,9	85,1	579	4
27		AP1	BI	X3	0,2/2/0,2	57,2	82,0	524	2
28		AP1	BI	M100	0,2/2/0,2	66,3	85,4	587	3
29*		AP1	AD1	BI	0,2/0,2/2	78,9	89,7	621	2
30*		AP1	N780	AD1	0,2/0,45/0,2	72,5	87,9	598	2
31*		AP1	AD1	NP780	0,2/0,2/0,45	76,6	88,6	613	2
32*		AP1	M100	AD1	0,2/0,15/0,15	61,2	83,2	522	2
33*		AP1	AD1	M100	0,2/0,15/0,15	65,6	84,9	559	2
34*	PAC	AP1	AD1	BI	0,4/0,2/0,2/2	84,2	91,2	651	2
35*	PAC	AP1	AD1	NP780	0,4/0,2/0,2/0,45	80,2	90,3	631	2
36*	PAC	AP1	AD1	M100	0,4/0,2/0,15/0,15	72,3	88,3	622	2
37*	PAC	M100	AP1	AD1	0,4/0,15/0,2/0,15	71,8	87,5	615	2
38*	PAC	M100	N780	AP/AD	0,4/0,15/0,45/0,2	70,9	86,7	605	2

[0066] Les numéros d'essais comportant une * correspondent aux différents systèmes de rétention couverts par l'invention.

Conclusions et avantages commerciaux

[0067] Les avantages qui découlent de la présente invention sont tout autant remarquables qu'inattendus et sont applicables dans tous les systèmes faisant intervenir un polymère de rétention-égouttage cationique.

[0068] Ainsi, la comparaison des différents essais du tableau précédent permet les conclusions suivantes :

A/ Contre-exemples : Essais 1 à 3 et 4 à 6 :

[0069] Conformément aux connaissances de l'homme de métier, et notamment au brevet EP1086276, on constate que l'utilisation de l'agent dual de rétention (à savoir le (co)polymère cationique réticulé préparé sans fort cisaillement selon l'invention) comme unique agent de rétention cationique en association avec une microparticule inorganique, apporte des performances de rétention égouttage nettement moins bonnes qu'un polymère linéaire ou réticulé cisaillé. Il n'y avait donc aucune raison de penser que l'agent dual de rétention de l'invention puisse, en association avec un agent principal cationique et à des dosages plus faibles, être efficace.

B/ Les systèmes de rétention et égouttage de type cationique conventionnel :

Essais 0/7/12

[0070] Ces trois exemples montrent que le procédé de l'invention (essai n°7) permet non seulement d'améliorer de façon conséquente la rétention de charges (de 51,9% à 67,9%) et la rétention globale (de 80,6% à 85,6%), mais également l'égouttage (de 442ml à 516ml), et ceci sans nuire à la formation.

[0071] En effet, étant donné cet égouttage plus important, l'homme de métier aurait pu s'attendre à une formation détériorée. Nous constatons au contraire une amélioration de celle-ci. AVANTAGES INDUSTRIELS liés aux procédés de l'invention : à des dosages équivalents, amélioration des performances.

Essais 0/18

[0072] L'utilisation de l'agent de rétention principal et de l'agent de rétention dual en mélange permet d'obtenir un gain en termes de performances de rétention globale de plus de 3 points (/ à l'essai n°0) et aussi et surtout un gain de 9 points en rétention de charges ainsi qu'un égouttage bien plus performant.

[0073] AVANTAGES INDUSTRIELS liés aux procédés de l'invention : utilisation d'un seul produit commercial sous la forme d'un mélange (i.e. : une seule unité de préparation et une seule unité d'injection) avec des performances améliorées pour la machine (en particulier en ce qui concerne la vitesse machine).

Essais 17/18/19

[0074] Une addition séparée du mélange de l'invention montre une légère amélioration par rapport à un point unique d'addition mais avec ici une conservation de la qualité de formation de la feuille.

Essais 7/17-19

[0075] L'addition séparée (essai n°7) offre de façon systématique de meilleures performances que l'addition simultanée des deux produits en mélange.

Essais 1/17-19

[0076] Le mélange agent de rétention principal et dual selon l'invention s'avère être très compétitif en terme de performances ainsi qu'en terme de coût par rapport à un système de rétention classique de type Hydrocol.

[0077] AVANTAGES INDUSTRIELS liés aux procédés de l'invention : outre les performances de rétention égouttage améliorées, il permet d'éviter les difficultées bien connues liées à l'utilisation de bentonite. En effet, la mise en oeuvre de celle-ci est lourde pour le papetier et nécesite souvent un investissement important au niveau de l'unité de préparation du slurry de bentonite qui requiert un support technique et une attention permanente. Parmi les inconvénients rencontrés liés à l'utilisation de bentonite on citera : dysfonctionnement de la vis doseuse (mauvais dosage de poudre durant la préparation) à cause de problèmes de compactage (free flowing) dû à la forte humidité ambiante autour de la machine à papier, changement de big bag ou chargement de sacs avec risque potentiel pour les opérateurs à cause de la pulvérulence de la poudre. Jusqu'à l'invention, à coût constant, aucun système de rétention et égouttage purement organique ne permettait de s'affranchir de l'utilisation de bentonite.

C/ Les systèmes de rétention et égouttage de type dual :

C1/ Système de rétention type Hydrocol (polymère cationique + bentonite) :

Essais 1/7

[0078] La comparaison de ces deux essais montre, de manière surprenante, que l'utilisation d'un système de rétention cationique/cationique réticulé, selon l'invention, permet de développer des performances supérieures à un système de rétention utilisant la bentonite (type Hydrocol).

Essais 1/21/29/34

[0079] L'essai 1 représente le cadre habituel d'utilisation d'un système de rétention avec bentonite (type Hydrocol). Les essais 21, 29 et 34 sont des variantes de l'invention qui montrent des améliorations de performances très importantes.

Essai	%FPAR	%FPR	CSF (ml)	Frm Ind
1	63,4	83,1	499	3
21	74,3	88,6	610	2
29	78,9	89,7	621	2
34	84,2	91,2	651	2

Essais 21/29

[0080] Ces essais montrent que l'inversion avec l'agent tertiaire de rétention du point d'addition du (co)polymère cationique réticulé n'offre pas d'avantage particulier. Au contraire, l'introduction du polymère réticulé au point d'injection habituel de la bentonite donne de meilleurs résultats en termes de performances de rétention égouttage. Par contre, il est à noter que la contribution du (co)polymère cationique réticulé dans la floculation ne nécessite pas de cisaillement particulier avant l'ajout de la bentonite et que par ailleurs cela n'a pas d'incidence négative sur la formation.

C2/ Système de rétention type Composil (polymère cationique + silice) :

Essais 4/7

[0081] On constate que le système de rétention (co)polymère cationique/(co)polymère cationique réticulé de l'invention (essai n°7) peut se substituer au système classiquement utilisé polymère cationique / silice (essai n°4), tout en apportant de meilleures performances en terme de rétention et d'égouttage.

Essais 4/30/31/35

[0082] Ces essais montrent que l'utilisation des polymères et des séquences selon l'invention sont largement supérieurs aux systèmes base silice traditionnellement utilisés en papèterie.

Essais 1/4/31/35

[0083] Une rapide comparaison des systèmes de rétention dits classiques utilisant soit la bentonite soit la silice (essais 1/4) confirment les observations de l'industrie, à savoir que les systèmes avec bentonite sont plus adaptés aux machines les plus rapides, par rapport aux systèmes avec silice qui présentent, dans ce cas de figure, des performances plus limitées.

[0084] Les (co)polymères cationiques et leurs points d'injection présentés par l'invention permettent de faire remonter le niveau de performances d'un système de type silice à un niveau largement supérieur à un système bentonite type Hydrocol, en rétention globale, de charges, ainsi qu'en égouttage.

[0085] AVANTAGES INDUSTRIELS liés aux procédés de l'invention : outre le gain en performances globales, possibilité pour le papetier de mise en oeuvre de silice par un équipement extrêmement simple (pompe) sur machines à grande vitesse en lieu et place de l'équipement lourd nécessaire à la mise en oeuvre de bentonite.

C3/ Système de rétention type polymère cationique + polymère anionique :

Essais 7 à 16

[0086] Ces essais comparatifs montrent que l'utilisation d'un (co)polymère cationique réticulé tel que décrit dans l'invention, en combinaison avec un agent principal de rétention lui aussi cationique, surpasse tous les autres systèmes en terme de performances, de rétention et d'égouttage. Ils dépassent, en particulier, de façon significative un système (co)polymère cationique/polymère anionique de type Polyflex, (essai 14), bien connu et commercialisé par CIBA.

D/ Les systèmes de rétention et égouttage à trois composants :

[0087] Les systèmes classiques dits tricomposants reposent sur l'utilisation d'un système dual à base généralement d'un (co)polymère cationique et d'une particule inorganique complété par l'addition d'un (co)polymère anionique. Un exemple commercialement développé par la société Ciba est le système Telioform (correspondant à l'essai 28). Ce type de système est particulièrement recommandé lorsque le papetier recherche une forte rétention de charges.

Essais 21 à 28

[0088] Dans ces essais, la particule inorganique qui a été utilisée est la bentonite, toutefois ce choix n'est en rien restrictif.

[0089] La comparaison de ces essais montre que de façon surprenante, la substitution du (co)polymère anionique (Telioform M100) par les (co)polymères cationiques réticulés de l'invention permet d'obtenir des performances largement supérieures et surtout sur le critère de rétention de charges qui passe de 66,3% à 74,3%.

Essais 37 et 38

[0090] L'inversion de la séquence d'addition des agents de rétention, à savoir l'agent ou les agents tertiaires anioniques sont introduits avant l'agent principal et l'agent dual, n'altère en rien les performances qui découlent de la présente invention.

[0091] AVANTAGES INDUSTRIELS liés aux procédés de l'invention : tous les avantages précités liés à la productivité, rentabilité et à la « runnabilité » sont évidemment conservés. De plus, les très fortes améliorations obtenues en rétention de charges vont permettre au papetier de pouvoir substituer une partie de ses fibres (matériaux les plus nobles et les plus chers dans la composition du papier) par des charges minérales (de très bons marchés). Les résultats développés par l'invention dans un système à trois composants offre en effet la possibilité au papetier de diminuer drastiquement le coût de fabrication du papier, tout en améliorant ses propriétés optiques, ainsi que ses propriétés d'imprimabilité (ces paramètres étant majeurs notamment pour l'industrie de l'impression écriture).

E/ Impact de la séquence d'addition sur les performances des polymères cationiques de l'invention :

Essais 21/29 à 33

[0092] Comme cela est précisé dans la description de l'invention, on constate que, pour obtenir de très fortes performances de rétention et d'égouttage ainsi qu'une bonne formation de la feuille, on utilise préférentiellement une séquence selon laquelle l'agent de rétention dual est introduit entre l'agent de rétention principal et l'agent de rétention dit tertiaire.

G/ Impact de l'utilisation d'un coagulant :

Essais 29/31/33 à 36

[0093] Ici, le coagulant utilisé est le PAC, mais ce choix n'est nullement restrictif

[0094] L'homme de métier comprendra que, grâce à l'utilisation d'un coagulant, on observe une nouvelle amélioration de toutes les performances de rétention, de rétention de charges et d'égouttage. Néanmoins, il est intéressant de noter que les valeurs observées sur ces derniers essais sont particulièrement élevées et jusqu'alors inégalées par les systèmes de rétention et égouttage pré-existants.

CONCLUSION :

[0095] Les avantages qui découlent de la présente invention (à savoir un procédé pour la fabrication du papier, du carton ou analogues mettant en oeuvre au moins deux agents de rétention et d'égouttage chacun organique et de charge globale cationique et dont l'un est réticulé) sont tout autant remarquables qu'inattendus et sont applicables dans tous les systèmes faisant intervenir un polymère de rétention-égouttage cationique.

[0096] Comme cela a été démontré, les systèmes de rétention bien connus et largement commercialisés tels que Hydrocol (essai 1), Composil (essai 4) ainsi que Polyflex (essai 14) sont largement surpassés par l'invention (notamment les essais 7 et 10).

[0097] Les avantages des améliorations observées (en terme de rétention et d'égouttage) qui découlent de l'invention auront une traduction directe sur la machine à papier et donc pour le papetier, à savoir :

- une meilleure productivité due notamment à une plus grande vitesse de la machine,
- un meilleur nettoyage des eaux dans le circuit court (eaux blanches),
- moins de casses machines,
- une baisse de la siccité au niveau de la presse et donc une économie d'énergie en vapeur dans la section sécherie,

[0098] La conservation, voire l'amélioration, de la formation de la feuille participant quant à elle à une meilleure qualité de papier produit.

Revendications

1. Procédé de fabrication de papier carton ou analogues qui consiste, séparément ou en mélange, à ajouter à la suspension fibreuse :

    - au moins un agent de rétention principal constitué d'un (co)polymère cationique,

- et au moins un agent dual de rétention constitué d'un (co)polymère cationique réticulé obtenu sous la forme d'une dispersion et mis en solution préalablement à son introduction dans la suspension fibreuse sous faible agitation, ledit (co)polymère cationique réticulé présentant - une viscosité UL comprise entre 1,3 et 2,7 cps, de préférence 1,5 et 2,4 cps, et - un ratio de cationicité apparente compris entre 25 et 75%,

et, optionnellement, avant ou après l'agent dual ou l'agent de rétention principal, un, ou plusieurs, agent(s) de rétention tertiaire choisi(s) dans le groupe comprenant les particules minérales et les polymères organiques portant des charges anioniques.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent dual de rétention est mis en solution sous agitation comprise entre 50 et 500 tours/minute, de préférence entre 70 à 200 tours/min.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent dual de rétention est obtenu par polymérisation ou copolymérisation, en émulsion inverse standard, d'au moins un monomère cationique et éventuellement d'autres monomères non ioniques en présence d'au moins un agent réticulant.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** :

a/ les monomères cationiques sont choisis dans le groupe comprenant l'acrylate de dimethylaminoethyl (ADAME) et/ou le methacrylate de dimethylaminoethyle (MADAME) quaternisés ou salifiés, le chlorure de dimethyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltrimethylammonium (APTAC) et/ou le chlorure de methacrylamidopropyltrimethylammonium (MAPTAC).
b/ les monomères non ioniques sont choisis dans le groupe comprenant acrylamide, methacrylamide, N-isopropylacrylamide, N-N diméthylacrylamide, N-vinylformamide, N-vinyl acétamide, N-vinyl pyrrolidone, vinylacetate, esters acrylate, alcool allylique et/ou les monomères éthyléniques anioniques non saturés possédant une fonction carboxylique, possédant une fonction acide sulfonique.
c/ l'agent réticulant est choisi dans le groupe comprenant le methylene bisacrylamide (MBA), l'ethylene glycol di-acrylate, le polyethylene glycol dimethacrylate, le diacrylamide, le cyanomethylacrylate, le vinyloxyethylacrylate ou methacrylate, la triallylamine, le formaldehyde, le glyoxal, les composés de type glycidyléther comme l'éthylèneglycol diglycidyléther, ou des époxy et leurs dérivés.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent dual de rétention est introduit dans la suspension à raison de 30g/t à 1000g/t en poids de matière active (polymère) par rapport au poids sec de la suspension fibreuse, de préférence de 150g/t à 500g/t.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de rétention principal est un (co)polymère cationique :

- d'au moins un monomère non ionique choisi dans le groupe comprenant l'acrylamide et/ou le méthacrylamide et/ou un de leurs dérivés substitués et/ou la N-vinylformamide et/ou le N-vinyl acetamide et/ou la N-vinylpyrrolidone, avantageusement l'acrylamide,
- et, de préférence, d'au moins un monomère éthylénique cationique non saturé, choisi dans le groupe comprenant les monomères de type dialkylaminoalkyl (meth)acrylate, dialkylaminoalkyl (meth)acrylamide, diallylamine, methyldiallylamine et leurs sels d'ammonium quaternaire ou d'acides.

7. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** l'agent de rétention principal est un (co)polymère cationique obtenu :

- par réaction de dégradation dite d'hofmann sur des (co)polymères à base d'acrylamide,
- par réaction d'hydrolyse sur un (co)polymère de N-vinylformamide et/ou N-vinyl acetamide
- ou par réaction dite de Mannich sur des polymères à base d'acrylamide.

8. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la quantité d'agent de rétention principal introduite dans la suspension à floculer est comprise entre trente et mille grammes de polymère actif par tonne de pâte sèche (30 et 1000 g/t).

9. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent de rétention principal et l'agent dual de rétention se présentent sous la forme d'un mélange.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent dual de rétention est introduit après l'épurateur à pression.

11. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les particules minérales sont choisies dans le groupe comprenant les dérivés de silice choisis dans le groupe comprenant les bentonites provenant d'hectorites, de smectites, de montmorillonites, de nontronites, de saponites, de sauconites, d'hormites, d'attapulgites et de sépiolites, les dérivés de type silicates, aluminosilicates ou borosilicates, les zéolites, les kaolinites, les silices colloïdales modifiées ou non, ou la silice précipitée.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, avec ou sans agent tertiaire, on ajoute à la suspension fibreuse, seul ou en mélange, préalablement à l'ajout de l'agent de rétention principal, un coagulant choisi dans le groupe comprenant les coagulants minéraux ou les coagulants organiques dont - les polymères à base de chlorure de diallyldiméthyl ammonium (DADMAC), - les polyéthylèneimine, - les polyamines quaternaires fabriquées par condensation d'une amine primaire ou secondaire sur de l'épichlorhydrine, les polymères présentant des fonctions de type vinylamine ou les résines de type dicyandiamide.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent dual de rétention a une cationicité inférieure à 4 meq/g.

14. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** l'agent de rétention principal est un polymère cationique d'origine naturelle choisi dans le groupe comprenant les dérivés d'amidon ou de gomme guar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe o. dgl., das darin besteht, der Faserstoffsuspension getrennt oder als Gemisch zuzusetzen:

- mindestens ein Hauptretentionsmittel, das aus einem kationischen (Co)polymer besteht,
- und mindestens ein duales Retentionsmittel, das aus einem vernetzten kationischen (Co)polymer besteht, das in Form einer Suspension erhalten wird und vor seinem Einbringen in die Faserstoffsuspension unter leichtem Rühren aufgelöst wird, wobei das vernetzte kationische (Co)polymer aufweist - eine Viskosität UL, die zwischen 1,3 und 2,7 cps, vorzugsweise zwischen 1,5 und 2,4 cps beträgt, und - ein offensichtliches Kationizitätsverhältnis, das zwischen 25 und 75% beträgt,

und optional vor oder nach dem dualen Retentionsmittel oder dem Hauptretentionsmittel ein tertiäres oder mehrere tertiäre Retentionsmittel, das bzw. die aus der Gruppe ausgewählt ist bzw. sind, die Mineralpartikel und anionische Ladungen tragende organische Polymere umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das duale Retentionsmittel unter Rühren aufgelöst wird, das zwischen 50 und 500 Umdrehungen/Minute, vorzugsweise zwischen 70 und 200 Umdrehungen/Minute liegt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das duale Retentionsmittel durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines kationischen Monomers und gegebenenfalls anderer nicht ionischer Monomere im Beisein mindestens eines Vernetzungsmittels in einer Standardumkehremulsion erhalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass**:

a) die kationischen Monomere aus der Gruppe ausgewählt sind, die Dimethylaminoethylacrylat (ADAME) und/oder Dimethylaminoethylmethacrylat (MADAME), quaternisiert oder in Salz überführt, Dimethyldiallylammoniumchlorid (DADMAC), Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (APTAC) und/oder Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (MAPTAC) umfasst;
b) die nicht ionischen Monomere aus der Gruppe ausgewählt sind, die Acrylamid, Methacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-N-Dimethylacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Acrylatester, Allylalkohol und/oder ethylenische ungesättigte anionische Monomere umfasst, die eine Carboxylfunktion besitzen, eine Sulfonsäurefunktion besitzen;

c) das Vernetzungsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die Methylenbisacrylamid (MBA), Ethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Diacrylamid, Cyanomethacrylat, Vinyloxyethylacrylat oder -methacrylat, Triallylamin, Formaldehyd, Glyoxal, Verbindungen der Art Glycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether oder Epoxide und deren Derivate umfasst.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das duale Retentionsmittel in die Suspension in einem Anteil von 30 g/t bis 1000 g/t auf das Gewicht des Wirkstoffs (Polymer) bezogen in Bezug auf das Trockengewicht der Faserstoffsuspension, vorzugsweise von 150 g/t bis 500 g/t eingebracht wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hauptretentionsmittel ein kationisches (Co)polymer:

- mindestens eines nicht ionischen Monomers ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Acrylamid und/oder Methacrylamid und /oder deren substituierte Derivate und/oder N-Vinylformamid und/oder N-Vinylacetamid und/oder N-Vinylpyrrolidon, vorteilhafter Weise Acrylamid umfasst,
- und vorzugsweise mindestens eines ethylenisch ungesättigten kationischen Monomers ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, welche die Monomere der Art Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamid, Diallylamin, Methyldiallylamin und deren quaternären Ammoniumsalze oder Säuresalze umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hauptretentionsmittel ein kationisches (Co)polymer ist, das erhalten wird:

- durch eine Abbaureaktion, genannt Hofmann-Abbaureaktion, an (Co)polymeren auf Acrylamidbasis;
- durch eine Hydrolysereaktion an einem N-Vinylformamid- und/oder N-Vinylacetamid-(Co)polymer;
- oder durch eine Reaktion, Mannich-Reaktion genannt, an Polymeren auf Acrylamidbasis.

8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des in die auszuflockende Suspension eingebrachten Hauptretentionsmittels zwischen dreißig und tausend Gramm aktiven Polymers pro Tonne Trockenbrei (30 und 1000 g/t) beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hauptretentionsmittel und das duale Retentionsmittel sich in Form eines Gemischs darstellen.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das duale Retentionsmittel nach einem Druckreiniger eingebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mineralpartikel aus der Gruppe ausgewählt sind, die Siliciumdioxidderivate, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die Bentonite umfasst, die von Hectoriten, Smectiten, Montmorilloniten, Nontroniten, Saponiten, Sauconiten, Hormiten, Attapulgiten und Sepioliten stammen, Derivate der Art Silikate, Aluminosilikate oder Borosilikate, Zeolite, Kaolinite, modifizierte oder nicht modifizierte kolloidale Kieselgele oder ausgefälltes Kieselgel umfasst.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** mit tertiärem oder ohne tertiäres Mittel der Faserstoffsuspension allein oder im Gemisch vor der Zugabe des Hauptretentionsmittels ein Koagulans zugesetzt wird, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die mineralische Koagulantien und organische Koagulantien, darunter - Polymere auf Basis von Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), - Polyethylenimin, - quaternäre Polyamine, die durch Kondensation eines primären oder sekundären Amins über Epichlorhydrin hergestellt werden, Polymere, die Funktionen der Art Vinylamin aufweisen, oder Harze der Art Dicyandiamid umfasst.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das duale Retentionsmittel eine Kationizität von unter 4 meq/g besitzt.

14. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hauptretentionsmittel ein kationisches Polymer natürlichen Ursprungs ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Stärke- oder Guargummiderivate umfasst.

Claims

1. A method for producing paper, cardboard or similar materials, which consists, separately or in a mixture, in adding to the fibrous suspension:

   - at least one main retention agent consisting of a cationic (co)polymer,
   - and at least one dual retention agent consisting of a crosslinked cationic (co)polymer obtained in the form of a dispersion and placed in solution prior to its introduction into the fibrous suspension with gentle stirring, said crosslinked cationic (co)polymer having - a UL viscosity of between 1.3 and 2.7 cps, preferably between 1.5 and 2.4 cps, and - an apparent cationicity ratio of between 25 and 75%,

   and, optionally, before or after the dual agent or the main retention agent, one or more tertiary retention agent(s) selected from the group comprising mineral particles and organic polymers carrying anionic charges.

2. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** the dual retention agent is placed in solution with stirring between 50 and 500 rpm, preferably between 70 and 200 rpm.

3. The method as claimed in either of the preceding claims, **characterized in that** the dual retention agent is obtained by polymerization or copolymerization, in standard reverse emulsion, of at least one cationic monomer and, optionally, other nonionic monomers, in the presence of at least one crosslinking agent.

4. The method as claimed in claim 3, **characterized in that**:

   a) the cationic monomers are selected from the group comprising dimethylaminoethyl acrylate (ADAME) and/or dimethylaminoethyl methacrylate (MADAME) quaternized or salified, dimethyldiallylammonium chloride (DADMAC), acrylamidopropyltrimethylammonium chloride (APTAC) and/or methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride (MAPTAC).
   b) the nonionic monomers are selected from the group comprising acrylamide, methacrylamide, N-isopropylacrylamide, N-N dimethylacrylamide, N-vinylformamide, N-vinyl acetamide, N-vinyl pyrrolidone, vinylacetate, acrylate esters, allyl alcohol and/or unsaturated anionic ethylenic monomers having a carboxylic function having a sulfonic acid function,
   c) the crosslinking agent is selected from the group comprising methylene bisacrylamide (MBA), ethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, diacrylamide, cyanomethylacrylate, vinyloxyethylacrylate or methacrylate, triallylamine, formaldehyde, glyoxal, compounds of the glycidylether type such as ethyleneglycol diglycidylether, or epoxy resins and derivatives thereof.

5. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the dual retention agent is introduced into the suspension at the rate of 30g/t to 1000g/t by weight of active material (polymer) of the dry weight of the fibrous suspension, preferably 150g/t to 500g/t.

6. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the main retention agent is a cationic (co)polymer:

   - of at least one nonionic monomer selected from the group comprising acrylamide and/or methacrylamide and/or one of their substituted derivatives and/or N-vinylformamide and/or N-vinyl acetamide and/or N-vinylpyrrolidone, advantageously the acrylamide,
   - and, preferably at least one unsaturated cationic ethylenic monomer, selected from the group comprising the monomers of the type of dialkylaminoalkyl (meth)acrylate, dialkylaminoalkyl (meth)acrylamide, diallylamine, methyldiallylamine and their quaternary ammonium or acidic salts.

7. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** the main retention agent is a cationic (co)polymer obtained:

   - by Hofmann degradation or Hofmann reaction on acrylamide based (co)polymers,
   - by hydrolysis reaction on a (co)polymer of N-vinylformamide and/or N-vinyl acetamide
   - or by the Mannich reaction on acrylamide based polymers.

8. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** the quantity of main retention agent introduced into the suspension to be flocculated is between thirty and one thousand grams of active polymer per tonne of dried pulp

(30 and 1000 g/t).

9. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** the main retention agent and the dual retention agent are in the form of a mixture.

10. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the dual retention agent is introduced after the pressure screen.

11. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** the mineral particles are selected from the group comprising derivatives of silica selected from the group comprising bentonites issuing from hectorites, smectites, montmorillonites, nontronites, saponites, sauconites, hormites, attapulgites and sepiolites, derivatives of the type of silicates, silicoaluminates or borosilicates, zeolites, kaolinites, colloidal silicas modified or not, or precipitated silica.

12. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that**, with or without tertiary agent, a coagulant is added to the fibrous suspension, alone or in a mixture, prior to the addition of the main retention agent, said coagulant being selected from the group comprising inorganic coagulants or organic coagulants including

    - polymers based on diallyldimethyl ammonium chloride (DADMAC),
    - polyethyleneimine, - quaternary polyamines produced by condensation of a primary or secondary amine on epichlorhydrin, polymers having functions of the vinylamine type or resins of the dicyandiamide type.

13. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the dual retention agent has a cationicity lower than 4 meq/g.

14. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** the main retention agent is a cationic polymer of natural origin, selected from the group comprising derivatives of starch or of guar gum.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 235893 A **[0003]**
- EP 348366 A **[0003]**
- EP 462365 A **[0003]**
- US 5180473 A **[0003] [0013]**
- EP 1086276 A **[0003] [0013] [0016] [0044] [0057] [0069]**
- US P4753710 A **[0017]**
- US P3052595 A **[0017]**
- US P4388150 A **[0017]**
- EP 202780 A **[0056]**

Littérature non-brevet citée dans la description

- **UNBEHEND.** *TAPPI,* Octobre 1976, vol. 59 (10 **[0017]**
- polyelectrolyte retention aids. **LUNER.** Papermakers Conference ou Tappi. Sharpe, Merck and Co Inc, Avril 1984, 95-99 **[0017]**
- **BRITT.** *Tappi,* Octobre 1973, vol. 56, 46 ff **[0017]**
- **WAECH.** *Tappi,* Mars 1983, 137 **[0017]**