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

(11) **EP 3 423 630 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
**15.07.2020 Bulletin 2020/29**

(21) Numéro de dépôt: **17707367.3**

(22) Date de dépôt: **25.01.2017**

(51) Int Cl.:
***D21H 17/41*** *(2006.01)* ***D21H 21/10*** *(2006.01)*
***D21H 21/18*** *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
**PCT/FR2017/050167**

(87) Numéro de publication internationale:
**WO 2017/149214 (08.09.2017 Gazette 2017/36)**

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

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER UND PAPPE

PROCESS FOR MANUFACTURING PAPER AND BOARD

(84) Etats contractants désignés:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **03.03.2016 FR 1651794**

(43) Date de publication de la demande:
**09.01.2019 Bulletin 2019/02**

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

(72) Inventeurs:
- **FAUCHER, Gatien**
  **42160 Andrezieux Boutheon (FR)**
- **FOUGEROUSE, Damien**
  **42160 Andrezieux Boutheon (FR)**
- **HUND, René**
  **42160 Andrezieux Boutheon (FR)**

(74) Mandataire: **Cabinet Laurent & Charras**
**Le Contemporain**
**50 Chemin de la Bruyère**
**69574 Dardilly Cedex (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A1- 1 835 074**
**WO-A1-98/24973**
**US-A1- 2009 272 506**

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 3 423 630 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

## Description

### DOMAINE DE L'INVENTION

**[0001]** L'invention concerne un procédé pour la fabrication du papier et du carton présentant des propriétés de rétention totale, de rétention de charges et d'égouttage améliorées sans pour autant affecter négativement les caractéristiques mécaniques du papier/carton. Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de fabrication mettant en œuvre au moins deux agents de rétention et d'égouttage, soit respectivement :

- au moins un polymère cationique hydrosoluble, et
- au moins un polymère amphotère hydrosoluble.

**[0002]** Elle a également pour objet les papiers ou cartons obtenus par ce procédé.

### ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

**[0003]** L'industrie papetière est en recherche constante d'optimisation de son procédé de fabrication, plus particulièrement en termes de rendement, productivité, réduction des coûts et qualité du produit fini.

**[0004]** De nombreux documents décrivent des procédés de fabrication de papiers et cartons présentant des propriétés de rétention améliorées.

**[0005]** Le document EP 0 580 529 décrit un procédé de fabrication de papiers et cartons présentant des propriétés de rétention améliorées dans lequel on ajoute à la suspension fibreuse un terpolymère à base d'acrylamide amphotère linéaire, sous forme de poudre mise en solution, et de la bentonite.

**[0006]** La mise en œuvre de la bentonite présente un désagrément indéniable du point de vue du papetier. En effet, les unités industrielles de préparation de bentonite représentent un investissement important ainsi qu'une maintenance lourde pour les papeteries. La bentonite peut également présenter des problèmes de compactage à cause de l'humidité ambiante autour de la machine à papier, ce qui perturbe la préparation de la dispersion de bentonite proprement dite.

**[0007]** Le document US 7 776 181 décrit un procédé papetier qui correspond à l'addition d'une composition, consistant en un mélange d'un polymère hydrosoluble cationique et d'un polymère hydrosoluble amphotère, tous deux sous forme de poudre, permettant une amélioration de rétention et de formation de la feuille.

**[0008]** Le polymère cationique décrit dans ce document présente préférentiellement une cationicité inférieure à 4 $meq.g^{-1}$ et le polymère amphotère présente un rapport molaire des monomères cationiques sur les monomères anioniques compris entre 5 et 15.

**[0009]** Du point de vue industriel, le mélange de deux poudres est très complexe et coûteux pour obtenir un mélange parfaitement homogène. Par ailleurs, il existe naturellement une certaine ségrégation des particules de poudre entre elles en fonction de leur taille, de leur forme, notamment à cause de la vibration engendrée lors de la manutention et du transport des sacs de poudres.

**[0010]** L'intégrité de la composition d'un tel produit est donc très difficile à garantir lors de son utilisation en papeterie, et peut donc provoquer des fluctuations plus ou moins marquées sur la marche de la machine à papier.

**[0011]** Le document US 7 815 771 décrit un procédé de fabrication de papiers et cartons comprenant l'ajout à la suspension cellulosique de trois composants :

- au moins un agent principal de rétention composé d'un (co)polymère cationique présentant préférentiellement une viscosité intrinsèque supérieure à 2 $dL.g^{-1}$,
- au moins un agent secondaire de rétention choisi parmi le groupe : dérivés siliceux, polymères organiques anioniques ou amphotères, et
- au moins un agent tertiaire de rétention composé d'un polymère anionique réticulé, présentant une taille de particule au moins égale à 1 micron et une viscosité intrinsèque de moins de 3 $dL.g^{-1}$.

**[0012]** Dans ce document, l'utilisation des trois composants est primordiale. D'une part, l'agent principal est préférentiellement un polyacrylamide cationique utilisé de manière standard comme agent de rétention, et d'autre part, les agents secondaire et tertiaire de rétention sont préférentiellement anioniques, l'agent tertiaire étant un polymère réticulé anionique sous forme d'émulsion conventionnelle.

**[0013]** Aucun des documents précédents, visant à améliorer les propriétés de rétention, ne revendiquent le maintien des propriétés mécaniques du papier lorsque les performances de rétention, et plus particulièrement la rétention de charges, augmentent.

**[0014]** Par ailleurs, il existe des documents décrivant des procédés papetiers revendiquant une amélioration des propriétés de résistance à sec des papiers.

**[0015]** Le document US 8 926 797 décrit un procédé de fabrication de papiers et cartons présentant de hautes performances de résistance à sec en ajoutant à la suspension fibreuse :

- un sel cationique trivalent,
- un polymère cationique hydrosoluble de type polyvinylamines ou polyéthylènimines,
- un polymère amphotère hydrosoluble.

**[0016]** L'utilisation d'un sel trivalent en tant que première composante est décrite comme étant impérative dans cette combinaison. Ceci engendre une baisse du pH de la suspension fibreuse sur la machine qui fonctionnera donc en milieu acide. L'utilisation de charges de type carbonate de calcium est proscrite dans de tels cas. En effet, les carbonates sont solubles en pH acide et sont donc perdus dans les eaux blanches.

**[0017]** Pour éviter ce phénomène, et pouvoir fabriquer des papiers et cartons avec un taux de charges significatif, un fonctionnement des machines en milieu neutre ou pseudo-alcalin est recommandé.

**[0018]** D'après les références (EP 0 659 780 et EP 0 919 578 notamment) citées dans le document US 8 926 797, les polymères amphotères utilisés sont typiquement des polyacrylamides contenant un monomère spécifique de type sodium de méthallylsulfonate. Ces produits sont bien connus de l'homme de l'art comme étant sous forme liquide avec une viscosité Brookfield de l'ordre de 5000 cps (Module LV3, 12 $tr.min^{-1}$, 23°C) à 20% de matière active. Ce type de produit présente donc une viscosité Brookfield très largement inférieure à 2 cps dans une solution NaCl 1M (Module UL, 60 $tr.min^{-1}$, 23°C).

**[0019]** On observe un effet bénéfique sur les performances de résistance à sec du papier lorsque l'opérateur ajuste les taux de charges dans les feuilles de manière à les garder constants. Néanmoins, ce document ne revendique aucunement une amélioration concomitante de la rétention des charges.

**[0020]** Le document US 2011/0155339 décrit un procédé de fabrication de papiers et cartons, ayant des propriétés de résistance à sec améliorées, en combinant, dans la partie humide de la machine :

- une solution de polymère de type polyvinylamines, et ayant un poids moléculaire compris entre 75000 et 750000 daltons, et
- une solution de polyacrylamide cationique ou amphotère, ayant un poids moléculaire compris entre 75000 et 1500000 daltons, dans lequel la somme des monomères ioniques est supérieure à 5% molaire.

**[0021]** Les polyacrylamides amphotères exemplifiés dans ce document ont été obtenus par polymérisation en solution aqueuse. Ils se présentent donc sous la forme d'un liquide en phase avec un poids moléculaire inférieur à 1.5 million de daltons et présente donc une viscosité très inférieure à 2 cps (à 0.1% dans une solution 1M NaCl avec Module Brookfield UL, vitesse 60 tours par minute, mesurée à 23°C).

**[0022]** Les performances de résistance à sec sont efficacement obtenues mais sans réelle amélioration de la rétention ou de la rétention de charges.

**[0023]** Le document US 8 778 139 fait référence à un procédé papetier pour lequel au moins une dispersion de charges, au moins partiellement « enrobées » par un copolymère amphotère, est ajoutée à la suspension fibreuse en présence d'au moins un polymère cationique ou amphotère ne présentant pas de fonctions esters d'amino-alcool quaternisées.

**[0024]** L'homme de l'art comprend à la lecture de ce document qu'il s'agit d'un pré-traitement de la dispersion de charges avec un polymère amphotère (une polyvinylamine amphotère étant notamment exemplifiée), puis de l'addition d'une polyvinylamine cationique au sein de la pâte, additionnée de la dispersion de charges prétraitées, dans le but de pouvoir améliorer les caractéristiques mécaniques du papier. Les taux de charges obtenus dans les feuilles sont ajustés par l'opérateur.

**[0025]** Le pré-traitement d'une dispersion de charges présente de nombreuses complications en termes de mise en œuvre, et le risque encouru pour le papetier n'est pas négligeable. Le risque majeur le plus probable est la déstabilisation (prise en masse) de la dispersion au sein de la ligne d'alimentation de la machine. La conséquence la plus désastreuse est l'arrêt pur et simple de la machine à papier.

**[0026]** De plus, le procédé combine deux produits issus de la chimie de la N-vinylformamide bien plus coûteuse que la chimie de l'acrylamide et de l'acrylate.

**[0027]** Ces trois dernières références font état de l'amélioration des propriétés mécaniques du papier, mais ne présentent en aucun cas une amélioration des performances de rétention ou de rétention de charges.

**[0028]** La rétention de charges consiste à retenir spécifiquement les charges (espèces minérales de faible taille présentant peu d'affinités avec la cellulose).

**[0029]** L'amélioration significative de la rétention des charges engendre une clarification des eaux blanches en retenant les charges dans la feuille de papier ainsi qu'en augmentant son grammage.

**[0030]** Cela donne également la possibilité de substituer une partie des fibres (espèce la plus onéreuse dans la

composition du papier) par des charges (coûts moins élevés) pour réduire les coûts de fabrication du papier.

**[0031]** En outre, les propriétés optiques du papier final (opacité, blancheur par exemple) seront améliorées, ce qui participera également à une meilleure imprimabilité.

**[0032]** Le fait d'augmenter de façon significative le taux de charges dans la feuille de papier aura aussi un impact bénéfique sur les capacités de séchage de la feuille et donc sur l'énergie/vapeur consommée, ce qui permettra potentiellement d'augmenter la vitesse machine. Cela impose d'améliorer le drainage dynamique, ou égouttage sous vide, mesuré par DDA (Dynamic Drainage Analyzer).

**[0033]** En conséquence, tous ces éléments participent à une productivité et une marche machine améliorées, ce qui implique une baisse des coûts de production de manière globale.

**[0034]** A contrario, si la rétention des charges est faible, les eaux blanches peuvent devenir excessivement chargées, avec des risques de dépôts ou de mousses dans le circuit court. Ces dépôts ou ces mousses de différentes natures peuvent provoquer des casses machines. Les arrêts de production ainsi que la maintenance associée au nettoyage complet de l'installation diminuent d'autant plus la productivité de la machine et participent largement à augmenter les coûts de fabrication.

**[0035]** C'est pourquoi, depuis des décennies, les papetiers tentent d'augmenter le taux de charges dans leur papier. Dans cette industrie très concurrentielle, cette problématique est majeure, il en va de la survie de certains groupes papetiers. Les enjeux sont énormes lorsque l'on ne parvient pas à remplir cet objectif d'une rétention de charge élevée. Néanmoins, l'homme de l'art se confronte à une double problématique. En effet, l'augmentation de la quantité de charges dans le matelas fibreux a pour conséquence de :

- « boucher les pores » entre les fibres, et donc « fermer » la feuille, ce qui a un impact négatif sur les performances d'égouttage,
- réduire le nombre de liaisons hydrogène inter-fibres, ce qui induit une dégradation des caractéristiques mécaniques du papier/carton obtenu.

**[0036]** On observe un effet antagoniste entre, d'une part, la rétention des charges et l'égouttage, et d'autre part, entre la rétention des charges et les caractéristiques physiques du papier/carton.

**[0037]** La présente invention permet de remédier à cette problématique.

## EXPOSE DE L'INVENTION

**[0038]** Comme nous l'avons vu précédemment dans l'art antérieur, des procédés de fabrication de papier et cartons, présentant des propriétés de rétention améliorées, ne mettent pas en évidence leur impact sur les caractéristiques mécaniques des feuilles obtenues.

**[0039]** Par ailleurs, il est décrit des procédés papetiers permettant une amélioration des propriétés mécaniques (résistance à sec particulièrement), qui ne présentent pas les effets d'une amélioration significative et simultanée de la rétention, de la rétention des charges et de l'égouttage.

**[0040]** L'objet de la présente invention est donc de proposer un procédé pour la fabrication d'une feuille de papier et/ou de carton à partir d'une suspension fibreuse, ledit papier et/ou carton présentant des propriétés de rétention totale, de rétention de charges et d'égouttage améliorées sans pour autant affecter ses caractéristiques mécaniques. En effet, de manière surprenante, la mise en œuvre d'au moins deux agents de rétention et d'égouttage permet d'atteindre cet objectif. Dans ce procédé, avant la formation de ladite feuille de papier et/ou de carton, on ajoute à la suspension fibreuse, en un ou plusieurs points d'injection, au moins deux agents de rétention respectivement :

(a) 100 à 1500 g, par tonne de papier et/ou de carton sec, d'au moins un polymère P1 cationique organique hydrosoluble, présentant une cationicité supérieure à 2 $meq.g^{-1}$, et
(b) 100 à 1500 g, par tonne de papier et/ou de carton sec, d'au moins un polymère P2 amphotère hydrosoluble d'au moins un monomère anionique et d'au moins un monomère cationique,

caractérisé en ce que le polymère P2 est ajouté dans la suspension fibreuse après dissolution en solution aqueuse du polymère P2 préalablement obtenu par une des techniques de polymérisation suivantes :

- polymérisation en gel,
- polymérisation en suspension,
- polymérisation en émulsion inverse,
- polymérisation en dispersion,

et en ce que le polymère P2 présente un facteur F > 2,

ledit facteur F étant défini par la formule : $F=UL^2 \times [(100-A)/(100-C)]$ avec UL : viscosité Brookfield du polymère P2 à 0.1% en poids dans une solution aqueuse à 1M de NaCl, à 23°C, avec un module UL et à 60 $tr.min^{-1}$
A et C correspondant respectivement aux pourcentages molaires des monomères anioniques et cationiques du polymère P2.

**[0041]** En d'autres termes, le facteur F est le produit du carré de la viscosité Brookfield du polymère amphotère et du rapport molaire de tous ses monomères autres qu'anioniques sur tous ses monomères autres que cationiques.

**[0042]** Dans la suite de la description et dans les revendications, tous les dosages de polymère exprimés en $g.t^{-1}$ sont donnés en poids de polymère actif par tonne de papier et/ou de carton sec.

**[0043]** D'autre part, un composé hydrosoluble correspond à un composé soluble dans l'eau dans les conditions normales d'utilisation dans un procédé de fabrication de papier et/ou de carton.

**[0044]** Les agents de rétention sont introduits dans la suspension fibreuse en un ou plusieurs points d'injection, l'homme de métier sachant optimiser l'ordre d'injection de ces agents.

**[0045]** Comme déjà indiqué, le polymère P2 est introduit sous forme d'une solution aqueuse qui est préparée par dissolution du polymère P2 dans de l'eau.

**[0046]** Par suspension fibreuse, on entend la pâte épaisse ou la pâte diluée qui sont à base d'eau et de fibres cellulosiques. La pâte épaisse (Thick Stock), ayant une concentration massique en matière sèche supérieure à 1%, voire supérieure à 3%, est en amont de la pompe de mélange (fan-pump). La pâte diluée (Thin Stock), ayant une concentration massique en matière sèche généralement inférieure à 1%, est située en aval de la pompe de mélange.

**[0047]** L'agent de rétention P1 est introduit dans la suspension fibreuse à raison de 100 à 1500 $g.t^{-1}$ et plus préférentiellement de 250 et 750 $g.t^{-1}$ de papier et/ou de carton sec.

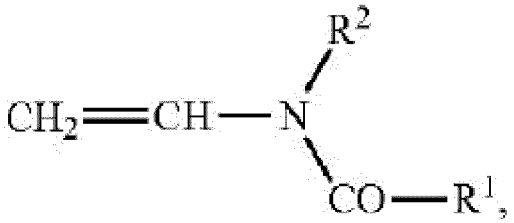
**[0048]** En outre, l'agent de rétention P2 est introduit dans la suspension fibreuse à raison de 100 à 1500 $g.t^{-1}$ et plus préférentiellement de 250 et 750 $g.t^{-1}$ de papier et/ou de carton sec.

**[0049]** Le polymère P1 cationique organique hydrosoluble de cationicité supérieure à 2 $meq.g^{-1}$ est choisi parmi:

(i) les polymères de type polyvinylamines (incluant les homopolymères et les copolymères) et/ou
(ii) les polyéthylènimines, et/ou,
(iii) les polyamines (incluant les homopolymères et les copolymères), et/ou,
(iv) les poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) (poly(DADMAC)) (incluant les homopolymères et les copolymères), et/ou,
(v) les poly(amidoamine-epihalohydrine) (PAE).

**[0050]** Les polyvinylamines (incluant les homopolymères et les copolymères) correspondant au point (i) ci-dessus peuvent être obtenus par :

- (i-a) réaction de dégradation dite d'Hofmann, sur un (co)polymère comprenant au moins un monomère non ionique choisi dans le groupe comprenant de manière non limitative l'acrylamide, le méthacrylamide, le N,N diméthylacrylamide, le *t*-butylacrylamide, l'octylacrylamide, et/ou,
- (i-b) réaction de (co)polymérisation d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

où $R^1$ et $R^2$ sont, indépendamment, un atome d'hydrogène ou une chaine alkylée de 1 à 6 carbones,

suivie de l'élimination partielle ou complète du groupement -CO-$R^1$, par exemple par hydrolyse, de manière à former des fonctions amines.

**[0051]** Des exemples de monomères de formule (I) incluent notamment le N-vinylformamide, le N-vinyl-N-méthylformamide, le N-vinylacétamide, le N-vinyl-N-méthylacétamide, le N-Vinyl-N-éthylacétamide, le N-vinyl-propianamide, et le N-vinyl-N-methylpropianamide et le N-vinylbutyramide. Le monomère préféré étant le N-vinylformamide.

**[0052]** Ces monomères de formule (I) peuvent être utilisés seuls ou copolymérisés avec d'autres monomères au sens large. A titre d'exemple, les autres monomères peuvent être des dérivés d'acrylamide, des dérivés de l'acide acrylique et ses sels, des monomères cationiques, des monomères zwitterioniques, ou des monomères hydrophobes.

**[0053]** Les polymères correspondant au point (i-b) ci-dessus sont bien connus de l'homme de l'art et sont largement décrits, par exemple, dans les documents DE 35 06 832, DE 10 2004 056 551, EP 0 438 744, EP 0 377 313, et WO 2006/075115.

**[0054]** De préférence, le polymère P1 résulte de la réaction de dégradation dite d'Hofmann, en solution aqueuse, en présence d'un hydroxyde d'alcalino-terreux et/ou d'alcalin et d'un hypo-halogénure d'alcalino-terreux et/ou d'alcalin, sur un (co)polymère base d'au moins :

- un monomère non ionique choisi dans le groupe comprenant l'acrylamide, le méthacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le *t*-butylacrylamide, l'octylacrylamide,
- optionnellement un autre monomère contenant au moins une liaison insaturée.

**[0055]** Les produits de ce type sont bien connus de l'homme de l'art et sont largement décrits, par exemple, dans les documents WO 2006/075115, WO 2008/113934, WO 2009/13423, WO 2008/107620, WO 2010/61082, WO 2011/15783, et WO 2014/09621.

**[0056]** Selon une autre préférence, le polymère P1 est un (co)polymère de N-vinylformamide totalement ou partiellement hydrolysé.

**[0057]** Les polymères d'éthylènimines correspondant au point (ii) ci-dessus incluent notamment tous les polymères obtenus par polymérisation de l'éthylènimine en présence d'acides, d'acides de Lewis ou d'haloalcanes (voir les documents US 2,182,306 et US 3,203,910). Ces polymères peuvent, si nécessaire, être post-ramifiés (voir le document WO 97/25367).

**[0058]** Les polyéthylènimines sont largement décrits, par exemple, dans les documents EP 0 411 400, DE 24 34 816 et US 4,066,494.

**[0059]** Par exemple, les polyéthylènimines peuvent être choisis parmi le groupe non limitatif : homopolymères d'éthylènimine, réaction d'une polyéthylènimine et d'un agent réticulant, éthylènimine greffée sur une polyamidoamine post ramifiée, amidation d'une polyéthylènimine par un acide carboxylique, réaction de Michael sur une polyéthylènimine, polyéthylènimine phosphonométhylée, polyéthylènimine carboxylée, et polyéthylènimine alcoxylée.

**[0060]** Les polymères de type polyamines correspondant au point (iii) ci-dessus comprennent les produits issus de la réaction d'une amine secondaire avec un composé époxyde di-fonctionnel.

**[0061]** Les amines secondaires peuvent être choisies parmi la diméthylamine, la diéthylamine, la dipropylamine et les amines secondaires contenant différents groupements alkyles de 1 à 3 atomes de carbone.

**[0062]** Le composé époxyde di-fonctionnel est avantageusement l'epibromohydrine ou l'épichlorhydrine.

**[0063]** Les polymères de type poly(DADMAC) correspondant au point (iv) ci-dessus sont des homopolymères ou des copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium.

**[0064]** Les polymères de type PAE correspondant au point (v) ci-dessus sont des poly(amidoamine-epihalohydrine).

**[0065]** Ces poly(amidoamine-epihalohydrine) sont avantageusement obtenus par réaction d'une polyamine aliphatique, d'un acide polycarboxylique aliphatique et d'une épihalohydrine. Un exemple de PAE est le produit de réaction de l'acide adipique avec l'éthylène triamine et l'épichlorhydrine.

**[0066]** Préférentiellement le polymère P1 est une polyamine.

**[0067]** Selon un autre mode de réalisation préféré, le polymère P1 est un poly(DADMAC).

**[0068]** Enfin dans un dernier mode de réalisation préféré, le polymère P1 est une PAE.

**[0069]** Le polymère P1 a une densité de charge cationique supérieure à 2 meq.$g^{-1}$ mais préférentiellement cette densité de charge est supérieure à 4 meq.$g^{-1}$.

**[0070]** Le polymère P2 amphotère hydrosoluble, présentant un facteur F > 2, est préférentiellement un polymère de :

a/ au moins un monomère cationique choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) quaternisé ou salifié, et/ou le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) quaternisé ou salifié, et/ou le chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC), et/ou le chlorure d'acrylamidopropyltriméthyl ammonium (APTAC), et/ou le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium (MAPTAC), et/ou de la N-vinyl formamide totalement ou partiellement hydrolysée,
b/ au moins un monomère anionique
c/ et/ou au moins un monomère non ionique,
d/ optionnellement au moins un monomère à caractère zwitterionique,
e/ optionnellement au moins un monomère à caractère hydrophobe,
f/ optionnellement au moins un monomère contenant au moins deux liaisons insaturées.

**[0071]** Les monomères du groupe b/ étant par exemple l'acide (méth)acrylique ou l'acide 2-acrylamido-2-propane sufonique (AMPS), l'acide vinylsulfonique ou encore l'acide vinylphosphonique, et leurs sels.

**[0072]** Les monomères du groupe c/ peuvent être choisis parmi l'acrylamide, le méthacrylamide et leurs dérivés non

ioniques, le N-vinyl acétamide, N-vinyl formamide, la N- vinylpyrrolidone, le vinyl acétate.

**[0073]** Un exemple de monomère zwitterionique du groupe d/ est le 3-[[2-(méthacryloyloxy)éthyl]diméthylammonio] propionate (CBMA).

**[0074]** Des exemples de monomère hydrophobe du groupe e/ sont les dérivés hydrophobes d'acrylamide tels que le chlorure ou bromure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium (DMAPA Cl ou Br(C12)) et de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium (DMAPA Cl ou Br(C18)), le styrène, les alkyl-acrylates, les alkyl-méthacrylates, les aryl-acrylates, les aryl-méthacrylates.

**[0075]** Des exemples de monomères du groupe f/ peuvent être le méthylène bisacrylamide (MBA), la triallylamine, l'éthylèneglycol diacrylate.

**[0076]** Selon l'invention, les polymères P2 sont obtenus par l'une des techniques suivantes bien connues par l'homme de métier :

- polymérisation en gel conduisant à une poudre de polymère,
- polymérisation en suspension conduisant à des microbilles de polymère,
- polymérisation en émulsion inverse conduisant à des microgels de polymère en suspension dans un solvant non aqueux, ou
- polymérisation en dispersion conduisant à du polymère sous forme solide en suspension dans une solution saline aqueuse.

**[0077]** A noter que, dans les documents US 8,926,797 et US 2011/0155339, les polymères amphotères exemplifiés sont :

- d'une part, exclusivement obtenus par polymérisation en solution,
- et d'autre part, utilisés dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques du papier, et non la rétention, la rétention de charges et l'égouttage.

**[0078]** Préalablement à l'addition du polymère P2 dans la suspension fibreuse, celui-ci est mis en solution dans l'eau.

**[0079]** Le polymère P2 a préférentiellement une viscosité Brookfield supérieure à 2 cps et encore plus préférentiellement supérieure à 2.4 cps (Module UL, 0.1% en, poids, NaCl 1M, 60 $tr.min^{-1}$, 23°C).

**[0080]** Le rapport massique entre le polymère P1 et le polymère P2 introduits dans la suspension fibreuse est préférentiellement compris entre 1/10 et 10/1, et plus préférentiellement 1/5 et 5/1.

**[0081]** Enfin, un agent tertiaire peut être ajouté à la suspension fibreuse. Cet agent de rétention tertiaire est choisi parmi les polymères anioniques au sens large, qui peuvent donc être (sans être limitatif) linéaires, branchés, réticulés, hydrophobes, associatifs et/ou les microparticules inorganiques (telles que la bentonite, la silice colloïdale).

**[0082]** Cet agent de rétention tertiaire est introduit de préférence dans la suspension fibreuse à raison de 20 et 2500 $g.t^{-1}$, et plus préférentiellement entre 25 et 2000 $g.t^{-1}$ de papier et/ou de carton sec.

**[0083]** On notera que l'ordre d'introduction des deux (P1 et P2), ou optionnellement trois, agents de rétention, en mélange ou non, est à optimiser par l'homme de métier au cas par cas, en fonction de chaque système papetier.

**[0084]** Les figures et les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

## DESCRIPTION DES FIGURES

**[0085]**

La figure 1 représente l'indice d'éclatement d'une feuille de papier en fonction du taux de charges.
La figure 2 représente la longueur de rupture d'une feuille de papier en fonction du taux de charges.

## EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

**Produits testés dans les exemples** :

**[0086]** Dans la liste suivante, les produits de type A sont anioniques, de type B amphotères et de type C cationiques. Ces 3 classes de produits sont conformes aux agents de rétention décrits dans le procédé de l'invention.

**[0087]** Les produits de type X sont des sels de cations trivalents, tels que décrits dans les procédés de l'art antérieur.

**[0088]** Les produits de type Z sont amphotères mais n'ont pas les caractéristiques des polymères P2 décrits dans le procédé de l'invention.

A1 : Polymère anionique 40% molaire, sous forme d'émulsion eau-dans-huile, avec une viscosité de Brookfield 2.5

cps (Module UL, 0.1%, NaCl 1M, 60 tr.min$^{-1}$, 23°C.

A2 : Bentonite commercialisée sous le nom Opazil AOG par Süd Chemie.

B1 : Polymère amphotère hydrosoluble, sous forme de poudre, présentant une viscosité Brookfield de 2.7 cps (Module UL, 0.1%, NaCl 1M, 60 tr.min$^{-1}$, 23°C) et un facteur F de 7,78.

B2 : Polymère amphotère hydrosoluble, sous forme de poudre, présentant une viscosité Brookfield de 2.8 cps (Module UL, 0.1%, NaCl 1M, 60 tr.min$^{-1}$, 23°C) et un facteur F de 8,88.

B3 : Polymère amphotère hydrosoluble, sous forme de microbilles, présentant une viscosité Brookfield de 2.6 cps (Module UL, 0.1%, NaCl 1M, 60 tr.min$^{-1}$, 23°C) et un facteur F de 7,23.

B4 : Polymère amphotère hydrosoluble, sous forme de dispersion eau-dans-eau, présentant une viscosité Brookfield de 2,0 cps (Module UL, 0.1%, NaCl 1M, 60 tr.min$^{-1}$, 23°C) et un facteur F de 3,72.

C1 : Polymère cationique obtenu par réaction de dégradation de Hofmann, de viscosité Brookfield 100 cps (module LV1, 30 tr.min$^{-1}$, 23°C) et de matière active 10.5%.

C2 : Polymère cationique obtenu par hydrolyse partielle de poly(vinylformamide). Le taux d'hydrolyse est de 30% molaire, le poids moléculaire de 350 000 daltons et la matière active de 16.4%. Il s'agit du Xelorex® RS 1100 de BASF.

C3 : Polymère cationique obtenu par hydrolyse partielle de poly(vinylformamide). Le taux d'hydrolyse est de 50% molaire, le poids moléculaire de 300 000 daltons et la matière active de 13.4%. Il s'agit de l'Hercobond® 6350 de Solenis.

C4 : Polymère cationique de type polyéthylènimine de poids moléculaire 1 000 000 de daltons et de matière active 21%. Il s'agit de la Polymin® SK de BASF.

C5 : Polyamine de viscosité Brookfield 5 000 cps (Module LV3, 12 tr.min$^{-1}$, 23°C) à 50% de matière active.

C6 : Poly(DADMAC) de viscosité Brookfield 2 000 cps (Module LV3, 12 tr.min$^{-1}$, 23°C) à 40% de matière active.

C7 : PAE de viscosité Brookfield 50 cps (Module LV1, 60 tr.min$^{-1}$, 23°C) et de matière active 12.5%.

X1 : Polychlorure d'aluminium (PAC) contenant 18% d'alumine ($Al_2O_3$)

X2 : Sulfate d'aluminium technique (Alum) sous forme de poudre ($Al_2(SO_4)_3.14H_2O$

Z1 : Polyacrylamide amphotère, sous forme liquide de viscosité Brookfield 3000 cps (Module LV3, 12 tr.min$^{-1}$, 23°C) à 19.8%, présentant un facteur F de 1,60. Produit utilisé dans l'art antérieur US 8 926 797 sous le nom Harmide® RB217 de Harima.

Z2 : Polyacrylamide amphotère, sous forme liquide de viscosité Brookfield 7000 cps (Module LV3, 12 tr.min-1, 23°C) à 20.1%, présentant un facteur F de 1,42. Produit utilisé dans l'art antérieur US 2011/0155339 sous le nom Hercobond® 1205 de Solenis.

**Procédures utilisées dans les exemples** :

a) Les différents types de pâtes utilisées

**[0089]** Pâte fibres vierges (utilisée dans les exemples 1, 2, 3, 4, 5) :
La pâte humide est obtenue par désintégration de pâte sèche afin d'obtenir une concentration aqueuse finale de 1% massique. Il s'agit d'une pâte à pH neutre composée à 90% de fibres longues vierges blanchies, 10% de fibres courtes vierges blanchies, et 30% de GCC additionnels (Hydrocal® 55 de chez Omya).

**[0090]** Pâte fibres recyclées (utilisée dans l'exemple 6) :
La pâte humide est obtenue par désintégration de pâte sèche afin d'obtenir une concentration aqueuse finale de 1% massique. Il s'agit d'une pâte à pH neutre composée à 100% de fibres de cartons recyclées.

b) Evaluation de la rétention totale et de la rétention de charges

**[0091]** Les différents résultats sont obtenus grâce à l'utilisation d'un récipient de type « Britt Jar », avec une vitesse d'agitation de 1000 tours par minute.

**[0092]** La séquence d'ajout des différents agents de rétention étant la suivante :

T=0s : Mise en agitation de 500ml de pâte à 0,5% massique
T=10s : Ajout de l'agent de rétention cationique
T=20s : Ajout de l'agent de rétention amphotère
T=25s : Ajout éventuel de l'agent de rétention tertiaire
T=30s : Elimination des 20 premiers ml correspondant au volume mort sous la toile, puis récupération de 100mL d'eaux blanches

**[0093]** La rétention première passe en pourcentage (%FPR : First Pass Retention), correspondant à la rétention totale

étant calculée selon la formule suivante :

$$\%FPR = (C_{HB}-C_{WW})/C_{HB}*100$$

**[0094]** La rétention première passe des cendres en pourcentage (%FPAR : First Pass Ash Retention) étant calculée selon la formule suivante :

$$\%FPAR = (A_{HB}-A_{WW})/A_{HB}*100$$

**[0095]** Avec :

- $C_{HB}$ : Consistance de la caisse de tête
- $C_{WW}$ : Consistance des eaux blanches
- $A_{HB}$ : Consistance des cendres de la caisse de tête
- $A_{WW}$ : Consistance des cendres des eaux blanches

c) Evaluation des performances d'égouttage gravitaire grâce au Canadian Standard Freeness (CSF)

**[0096]** Dans un bêcher, on traite la pâte, soumise à une vitesse d'agitation de 1000 tours par minute. La séquence d'ajout des différents agents de rétention étant la suivante :

T=0s : Mise en agitation de 500ml de pâte à 0,6% massique
T=10s : Ajout de l'agent de rétention cationique
T=20s : Ajout de l'agent de rétention amphotère
T=25s : Ajout éventuel de l'agent de rétention tertiaire
T=30s : Arrêt de l'agitation et ajout de la quantité d'eau nécessaire pour obtenir 1 litre.

**[0097]** On transfère ce litre de pâte dans le Canadian Standard Freeness Tester et on applique la procédure TAPPI T227om-99.

**[0098]** Le volume, exprimé en ml, récupéré par la tubulure latérale donne une mesure d'égouttage gravitaire. Plus cette valeur est élevée, meilleur est l'égouttage gravitaire.

d) Evaluation des performances d'égouttage (DDA)

**[0099]** Le DDA (Dynamic Drainage Analyzer) permet de déterminer, de manière automatique, le temps (en secondes) nécessaire pour égoutter sous vide une suspension fibreuse. Les polymères sont ajoutés à la pâte humide (0.6 litre de pâte à 1.0 % massique) dans le cylindre du DDA sous agitation à 1000 tours par minute :

T=0s : mise en agitation de la pâte
T=10s : ajout de l'agent de rétention cationique
T=20s : Ajout de l'agent de rétention amphotère
T=25s : Ajout éventuel de l'agent de rétention tertiaire
T=30s : arrêt de l'agitation et égouttage sous vide à 200mBar pendant 70s

**[0100]** La pression sous la toile est enregistrée en fonction du temps. Lorsque toute l'eau est évacuée du matelas fibreux, l'air passe à travers celui-ci faisant apparaitre une rupture de pente sur la courbe représentant la pression sous toile en fonction du temps. Le temps, exprimé en secondes, relevé à cette rupture de pente correspond au temps d'égouttage. Plus le temps est faible, meilleur est donc l'égouttage sous vide.

e) Performances en application DSR (résistance à sec), grammage à 90g.m$^{-2}$

**[0101]** La quantité nécessaire de pâte est prélevée de manière à obtenir au final une feuille présentant un grammage de 90g.m$^{-2}$.

**[0102]** La pâte humide est introduite dans le cuvier de la formette dynamique et est maintenue sous agitation. On injecte à cette pâte les différents composants du système selon la séquence prédéfinie. On respecte généralement un temps de contact de 30 à 45 secondes entre chaque ajout de polymère.

**[0103]** Des formettes de papier sont réalisées avec une formette dynamique automatique : un buvard et la toile de formation sont placés dans le bol de la formette dynamique avant de démarrer la rotation du bol à 1000 $tr.min^{-1}$ et de construire le mur d'eau. La pâte traitée est répartie sur le mur d'eau pour former le matelas fibreux sur la toile de formation.

**[0104]** Une fois que l'eau est drainée, le matelas fibreux est récupéré, pressé sous une presse délivrant 4 bars, puis séché à 117°C. La feuille obtenue est conditionnée 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 mesurées.

**[0105]** L'éclatement est mesuré avec un éclatomètre Messmer Buchel M 405 selon la norme TAPPI T403 om-02. Le résultat est exprimé en kPa. On détermine l'indice d'éclatement, exprimé en $kPa.m^2/g$, en divisant cette valeur par le grammage de la feuille testée.

**[0106]** La longueur de rupture à l'état sec est mesurée dans le sens machine avec un appareil de traction Testometric AX selon la norme TAPPI T494 om-01. Le résultat est exprimé en km.

**[0107]** Pour illustrer le fait que l'augmentation du taux de charges dans la feuille, sans aucun traitement, est au détriment des propriétés mécaniques du papier obtenu, une série de feuille a été réalisée en utilisant une pâte à pH neutre, composée de 90% massique de fibres longues vierges blanchies et de 10% massique de fibres courtes vierges blanchies, avec différentes quantités de charges additionnelles.

**[0108]** Les taux de charges contenus dans ces feuilles ainsi que les propriétés mécaniques (indice d'éclatement et longueur à la rupture en sens marche) ont été mesurés.

En traçant les performances mécaniques en fonction du taux de charges dans la feuille on obtient les graphiques des figures 1 et 2.

**[0109]** D'après ces graphiques, il est parfaitement clair que l'augmentation du taux de charges dans une feuille a un effet néfaste, en dégradant fortement les propriétés mécaniques de la feuille proprement dite.

**Exemple 1** : **Combinaison, issue de l'invention, entre un produit cationique et un produit amphotère (sur une pâte de fibres vierges).**

**[0110]**

Tableau 1 : Propriétés obtenues en présence (invention) ou non (blanc) d'un produit cationique et d'un produit amphotère

| Produits | Dosage (kg/t) | FPR (%) | FPAR (%) | DDA (s) | Indice d'éclatement ($kPa.m^2/g$) | Longueur de Rupture (km) | Taux de charges (%massique) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Blanc | 0 | 72,6 | 8,6 | 33,6 | 1,48 | 4,09 | 20 |
| C1<br>B1 | 0,25<br>0,25 | 81,5 | 40,3 | 20,6 | 1,58 | 4,23 | 22,6 |
| C1<br>B1 | 0,5<br>0,5 | 86,2 | 58,2 | 13,8 | 1,57 | 4,33 | 23,9 |
| C1<br>B1 | 0,75<br>0,75 | 87,9 | 66,7 | 11,9 | 1,69 | 4,44 | 24,9 |
| C1<br>B1 | 1<br>1 | 89,2 | 69,0 | 11,3 | 1,89 | 4,62 | 25,2 |
| C1<br>B1 | 1,5<br>1,5 | 90,7 | 71,1 | 11,1 | 19,5 | 4,72 | 25,4 |
| Le « blanc » correspond à un essai sans additif. | | | | | | | |

**[0111]** En combinant un produit de dégradation de Hofmann avec un produit amphotère sous forme de poudre, tels que décrits dans l'invention, à différents dosages, on observe dans le tableau 1 qu'il est possible, d'une part, d'améliorer drastiquement les performances de rétention, de rétention de charges et d'égouttage, et d'autre part, d'augmenter le taux de charges dans la feuille sans affecter négativement ses caractéristiques mécaniques (indice d'éclatement et longueur à la rupture).

**[0112]** On observe également qu'il n'y a pas d'effets inverses en augmentant les dosages de C1 et B1 et que toutes les propriétés vont en s'améliorant avec les dosages appliqués, y compris les caractéristiques physiques du papier.

**[0113]** Il en résulte clairement que la formation de la feuille ne s'en trouve pas impactée.

**Exemple 2 : Combinaison, issue de l'invention, entre un produit cationique, un produit amphotère et un produit anionique (sur une pâte de fibres vierges).**

**[0114]**

Tableau 2 : Propriétés obtenues en présence (invention) ou non (blanc) d'un produit cationique, d'un produit amphotère et d'un produit anionique

| Produits | Dosage (kg/t) | FPR (%) | FPAR (%) | DDA (s) | Indice d'éclatement ($kPa.m^2/g$) | Longueur de Rupture (km) | Taux de charges (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Blanc | 0 | 72,6 | 8,6 | 33,6 | 1,48 | 4,09 | 20 |
| C1<br>B1<br>A1 | 0,25<br>0,25<br>0,15 | 87,5 | 64,6 | 11,9 | 1,5 | 4,01 | 23,8 |
| C1<br>B1<br>A1 | 0,5<br>0,5<br>0,15 | 90,5 | 72,3 | 9,4 | 1,51 | 4,13 | 25,2 |
| C1<br>B1<br>A1 | 0,75<br>0,75<br>0,15 | 92,2 | 78,3 | 7,7 | 1,61 | 4,21 | 26,2 |
| C1<br>B1<br>A1 | 1<br>1<br>0,15 | 92,6 | 81,1 | 7,7 | 1,73 | 4,37 | 26,8 |
| C1<br>B1<br>A2 | 0,5<br>0,5<br>1,5 | 89,7 | 71,7 | 8,5 | 1,50 | 4,10 | 25,1 |
| Le « blanc » correspond à un essai sans additif. | | | | | | | |

**[0115]** Avec le système tri composant précédemment décrit dans l'invention, on observe dans le tableau 2 un comportement identique à l'exemple 1. En outre, les performances de rétention, de rétention de charges et d'égouttage sont encore meilleures avec l'utilisation de l'agent tertiaire, notamment à faible dosage.

**[0116]** Les taux de charges dans la feuille sont d'autant plus élevés, sans toutefois compromettre les propriétés mécaniques.

**[0117]** Le fait que les caractéristiques mécaniques de la feuille ne soient pas négativement impactées aux dosages les plus élevés nous démontre bien que la formation de la feuille n'est pas altérée.

**[0118]** L'utilisation de la bentonite en tant qu'agent tertiaire de rétention anionique permet d'obtenir un niveau de performances de rétention, de rétention de charges et d'égouttage élevé, comparable à un polymère anionique organique.

**Exemple 3 : Variation de la composante cationique sur les performances de rétention, de rétention de charges et d'égouttage sous vide (sur une pâte de fibres vierges).**

**[0119]**

Tableau 3 : Propriétés obtenues en présence (invention et contre-exemples) ou (non) d'au moins un produit cationique et d'un produit amphotère

| Produits | Dosage (kg/t) | FPR (%) | FPAR (%) | DDA (s) | |
|---|---|---|---|---|---|
| Blanc | 0 | 72,0 | 4,9 | 34,7 | CE |
| B1 | 0,5 | 79,6 | 29,8 | 17,7 | |

(suite)

| Produits | Dosage (kg/t) | FPR (%) | FPAR (%) | DDA (s) | |
|---|---|---|---|---|---|
| C1<br>B1 | 0,5<br>0,5 | 87,5 | 63,2 | 16,2 | |
| C2<br>B1 | 0,5<br>0,5 | 87,9 | 62,8 | 16,6 | |
| C3<br>B1 | 0,5<br>0,5 | 88,5 | 64,8 | 15,2 | |
| C4<br>B1 | 0,5<br>0,5 | 86,5 | 61,8 | 16,6 | |
| C5<br>B1 | 0,5<br>0,5 | 86,0 | 57,3 | 17,7 | |
| C6<br>B1 | 0,5<br>0,5 | 84,4 | 51,4 | 18,4 | |
| C7<br>B1 | 0,5<br>0,5 | 84,3 | 50,6 | 21 | |
| X1<br>C1<br>B1 | 0,5<br>0,5<br>0,5 | 87,7 | 63,4 | 16,1 | CE |
| X1<br>B1 | 0,5<br>0,5 | 79,7 | 30,0 | 17,5 | CE |
| CE : contre-exemple, combinaison non conforme au procédé de l'invention.<br>Le « blanc » correspond à un essai sans additif. | | | | | |

**[0120]** D'après les résultats du tableau 3, on observe que la combinaison, décrite dans l'invention, des différents produits cationiques de type Ci avec le produit amphotère B1 présente une réelle synergie et permet d'améliorer de façon étonnante les propriétés de rétention, de rétention de charges et d'égouttage.

**[0121]** Les meilleures performances sont néanmoins obtenues en combinant un polymère cationique contenant des fonctions amines primaires avec un polymère amphotère.

**[0122]** Par ailleurs, l'utilisation d'un coagulant minéral de type X1 (X1/B1 vs B1, ou X1/C1/B1 vs C1/B1) n'apporte pas de gains en termes de performances de rétention, de rétention de charges et d'égouttage, ce qui différencie clairement cette invention de l'art antérieur BASF (US8 926 797).

**Exemple 4 : Variation de la nature du polymère amphotère sur les performances de rétention, de rétention de charges et d'égouttage sous vide (sur Pâte fibres vierges).**

**[0123]**

Tableau 4 : Propriétés obtenues en présence (invention et contre-exemples) ou non (blanc) d'un produit cationique et d'un produit amphotère.

| Produits | Dosage (kg/t) | FPR (%) | FPAR (%) | DDA (s) | |
|---|---|---|---|---|---|
| Blanc | 0 | 72,0 | 4,9 | 34,7 | CE |
| C1 | 0.5 | 78,1 | 29,7 | 25,5 | |
| C1<br>B1 | 0,5<br>0,5 | 87,5 | 63,2 | 16,2 | |
| C1<br>B2 | 0,5<br>0,5 | 86,7 | 61,2 | 16,3 | |

(suite)

| Produits | Dosage (kg/t) | FPR (%) | FPAR (%) | DDA (s) | |
|---|---|---|---|---|---|
| C1<br>B3 | 0,5<br>0,5 | 85,3 | 56,3 | 16,4 | |
| C1<br>B4 | 0.5<br>0.5 | 86,6 | 61,0 | 16,2 | |
| C1<br>Z1 | 0,5<br>0,5 | 78,9 | 31,1 | 24,1 | CE |
| C1<br>Z2 | 0,5<br>0,5 | 78,2 | 30,3 | 26,5 | CE |
| CE : contre-exemple, combinaison non conforme au procédé de l'invention.<br>Le « blanc » correspond à un essai sans additif. | | | | | |

**[0124]** Il apparait clairement dans le tableau 4 que les produits amphotères obtenus par polymérisation en gel, en suspension, en émulsion inverse ou en dispersion apportent un véritable intérêt en termes de performances simultanées de rétention, de rétention de charges et d'égouttage vis-à-vis des produits amphotères obtenus par polymérisation en solution utilisés dans l'art antérieur.

**[0125]** En effet, en se référant aux produits Z1 et Z2 (respectivement les produits amphotères exemplifiés dans les documents de l'art antérieur US 8,926,797 et US 2011/0155339) du tableau 4, cette invention présente des gains, en terme de performances, de l'ordre de 9 points en rétention, de 35 points en rétention de charges et de 9 secondes en égouttage sous vide.

**Exemple 5 : Comparaison procédé de l'invention / procédés de l'art antérieur sur les performances d'égouttage sous vide (sur une pâte de fibres vierges).**

**[0126]**

Tableau 5 : Propriétés obtenues selon l'invention ou selon l'art antérieur

| Produits | Dosages (kg/t) | FPR (%) | FPAR (%) | DDA (s) | |
|---|---|---|---|---|---|
| Blanc | 0 | 72,0 | 4,9 | 36,8 | CE |
| C1<br>B1 | 0.5<br>0.5 | 87,5 | 63,2 | 15,6 | |
| C2<br>B1 | 0.5<br>0.5 | 87,9 | 62,8 | 16,9 | |
| C3<br>B1 | 0.5<br>0.5 | 88,5 | 64,8 | 13,8 | |
| C4<br>B1 | 0.5<br>0.5 | 86,5 | 61,8 | 17,1 | |
| X2<br>C2<br>Z1 | 5<br>0.5<br>0.5 | 79,5 | 32,8 | 22,2 | AA1 |
| X2<br>C1<br>Z1 | 5<br>0.5<br>0.5 | 78,9 | 31,1 | 25,6 | AA1 |
| X2<br>C4<br>Z1 | 5<br>0.5<br>0.5 | 78,1 | 30,5 | 22,5 | AA1 |

(suite)

| Produits | Dosages (kg/t) | FPR (%) | FPAR (%) | DDA (s) | |
|---|---|---|---|---|---|
| C1<br>Z2 | 0.5<br>0.5 | 78,2 | 30,3 | 27,5 | AA2 |
| C3<br>Z2 | 0.5<br>0.5 | 78,9 | 31,2 | 26,5 | AA2 |
| AA1 : décrit dans le document US 8 926 797.<br>AA2 : décrit dans le document US 2011/0155339.<br>Le « blanc » correspond à un essai sans additif. | | | | | |

**[0127]** Dans le tableau 5, on observe clairement que les performances de rétention, de rétention de charges et d'égouttage délivrées par la combinaison décrite dans l'invention sont nettement meilleures que celles de l'art antérieur.

**Exemple 6 : Combinaison, issue de l'invention, entre un produit cationique et un produit amphotère (sur une pâte de fibres de carton recyclées).**

**[0128]**

Tableau 6 : Propriétés obtenues selon l'invention ou non (blanc) à partir d'une pâte de fibres recyclées

| | Dosage (kg/t) | FPR (%) | FPAR (%) | DDA (s) | CSF (ml) | Burst Index | DBL MD | Ash Content (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Blanc | 0 | 76,5 | 31,7 | 44,1 | 308 | 1,60 | 2,16 | 6,2 |
| C1<br>B1 | 0,25<br>0,25 | 80,3 | 37,2 | 31,3 | 327 | 1,67 | 2,17 | 7,8 |
| C1<br>B1 | 0,5<br>0,5 | 85,4 | 55,2 | 24 | 362 | 1,68 | 2,20 | 8,5 |
| C1<br>B1 | 0,75<br>0,75 | 89,4 | 68,9 | 16,6 | 426 | 1,69 | 2,27 | 9,9 |
| C1<br>B1 | 1<br>1 | 91,2 | 74,9 | 11,4 | 481 | 1,71 | 2,31 | 10,2 |
| C1<br>B1 | 1,5<br>1,5 | 96,1 | 88,8 | 10,1 | 568 | 1,73 | 2,35 | 10,3 |
| Le « blanc » correspond à un essai sans additif. | | | | | | | | |

**[0129]** Selon le tableau 6, sur une pâte de carton recyclé, il est possible, d'une part, d'améliorer drastiquement les performances de rétention, de rétention de charges et d'égouttage, et d'autre part, d'augmenter le taux de charges dans la feuille sans affecter négativement ses caractéristiques mécaniques (indice d'éclatement et longueur à la rupture).

**[0130]** On observe également que les performances d'égouttage, qu'elles soient mesurées sous vide ou de manière gravitaire sont dans les deux cas nettement améliorées.

**[0131]** En se référant à l'exemple 1 (pâte de fibres vierges), on en conclue que les bénéfices de cette invention sont valorisables quel que soit le type de fibres utilisées, et de papiers fabriqués.

## Revendications

1. Procédé de fabrication d'une feuille de papier et/ou de carton à partir d'une suspension fibreuse, selon lequel, avant la formation de ladite feuille, on ajoute à la suspension fibreuse, en un ou plusieurs points d'injection, au moins deux agents de rétention respectivement :

   (a) 100 à 1500 g, par tonne de papier et/ou de carton sec, d'au moins un polymère P1 cationique organique hydrosoluble présentant une cationicité supérieure à 2 $meq.g^{-1}$, et

(b) 100 à 1500 g, par tonne de papier et/ou de carton sec, d'au moins un polymère P2 amphotère hydrosoluble d'au moins un monomère anionique et d'au moins un monomère cationique,

***caractérisé* en ce que** le polymère P2 est ajouté dans la suspension fibreuse après dissolution en solution aqueuse du polymère P2 préalablement obtenu par l'une des techniques de polymérisation suivantes :

- polymérisation en gel,
- polymérisation en suspension,
- polymérisation en émulsion inverse,
- polymérisation en dispersion,

et **en ce que** le polymère P2 présente un facteur F > 2,
ledit facteur F étant défini par la formule : $F=UL^2 \times [(100-A)/(100-C)]$ avec UL : viscosité Brookfield du polymère P2 à 0.1% en poids dans une solution aqueuse à 1M de NaCl, à 23°C, avec un module UL et à 60 $tr.min^{-1}$ A et C correspondant respectivement aux pourcentages molaires des monomères anioniques et cationiques du polymère P2,
le polymère P1 étant choisi parmi :

(i) les polyvinylamines et/ou
(ii) les polyéthylènimines, et/ou,
(iii) les polyamines, et/ou,
(iv) les poly(chlorure de diallyldiméthylammonium), et/ou,
(v) les poly(amidoamine-epihalohydrine).

**2.** Procédé selon la revendication 1, ***caractérisé* en ce que** le polymère P1 résulte de la réaction de dégradation dite d'Hofmann, en solution aqueuse, en présence d'un hydroxyde d'alcalino-terreux et/ou d'alcalin et d'un hypohalogénure d'alcalino-terreux et/ou d'alcalin, sur un (co)polymère base d'au moins :

- un monomère non ionique choisi dans le groupe comprenant l'acrylamide, le méthacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le *t*-butylacrylamide, l'octylacrylamide,
- optionnellement un autre monomère contenant au moins une liaison insaturée.

**3.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, ***caractérisé* en ce que** le polymère P1 est un (co)polymère de N-vinylformamide totalement ou partiellement hydrolysé.

**4.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, ***caractérisé* en ce que** le polymère P1 est une polyamine.

**5.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, ***caractérisé* en ce que** le polymère P1 est un poly(chlorure de diallyldiméthylammonium).

**6.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, ***caractérisé* en ce que** le polymère P1 est une poly(amidoamine-epihalohydrine).

**7.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, ***caractérisé* en ce que** le polymère P1 a une densité de charge cationique supérieure à 4 $meq.g^{-1}$.

**8.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, ***caractérisé* en ce que** le polymère P2 est un polymère de :

a/ au moins un monomère cationique choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) quaternisé ou salifié et/ou le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) quaternisé ou salifié, et/ou le chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC), et/ou le chlorure d'acrylamidopropyltriméthyl ammonium (APTAC), et/ou le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium (MAPTAC), et/ou de la N-vinyl formamide totalement ou partiellement hydrolysée,
b/ au moins un monomère anionique possédant au moins une fonction carboxylique, et/ou sulfonique, et/ou phosphorique,
c/ et/ou au moins un monomère à caractère non-ionique,
d/ optionnellement au moins un monomère à caractère zwitterionique,
e/ optionnellement au moins un monomère à caractère hydrophobe,

f/ optionnellement au moins un monomère contenant au moins deux liaisons insaturées.

**9.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, ***caractérisé* en ce que** le polymère P2 a une viscosité Brookfield supérieure à 2 cps.

**10.** Procédé selon la revendication 1, ***caractérisé* en ce que** le rapport massique entre le polymère P1 et le polymère P2 est compris entre 1/10 et 10/1.

**11.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 ***caractérisé* en ce qu'**on ajoute à la suspension fibreuse un agent de rétention tertiaire anionique choisi parmi les polymères organiques et/ou les microparticules inorganiques.

**12.** Procédé selon la revendication 11, ***caractérisé* en ce que** l'agent de rétention anionique tertiaire est introduit dans la suspension fibreuse à raison de 20 à 2500 $g.t^{-1}$ de papier et/ou de carton sec.

**Patentansprüche**

**1.** Verfahren zur Herstellung eines Bogens Papier und/oder Pappe aus einer Faserstoffsuspension, gemäß dem vor der Ausbildung des Bogens mindestens zwei Retentionshilfsmittel jeweils an einem oder mehreren Einspritzpunkten zu der Faserstoffsuspension hinzugefügt werden:

(a) 100 bis 1500 g pro Tonne Trockenpapier und/oder -pappe mindestens eines wasserlöslichen organischen kationischen Polymers P1 mit einer Kationizität von mehr als 2 $meq.g^{-1}$ und
(b) 100 bis 1500 g pro Tonne Trockenpapier und/oder -pappe mindestens eines wasserlöslichen amphoteren Polymers P2 aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem kationischen Monomer,

**dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P2 zu der Faserstoffsuspension hinzugefügt wird, nachdem das zuvor durch eine der folgenden Polymerisationstechniken gewonnene Polymer P2 in wässriger Lösung aufgelöst wurde:

- Gelpolymerisation,
- Suspensionspolymerisation,
- inverse Emulsionspolymerisation,
- Dispersionspolymerisation,

und dass Polymer P2 einen Faktor F > 2 hat,
wobei der Faktor F durch die Formel: $F = UL^2 \times [(100-A)/(100-C)]$ definiert ist,
wobei UL: Brookfield-Viskosität des Polymers P2 bei 0,1 Gew.-% in einer wässrigen 1-M-Lösung von NaCl bei 23°C, mit einem UL-Modul und bei 60 U/min,
wobei A und C den Molprozentsätzen der anionischen bzw. kationischen Monomere des Polymers P2 entsprechen,
wobei das Polymer P1 ausgewählt ist aus:

(i) Polyvinylaminen und/oder
(ii) Polyethyleniminen und/oder
(iii) Polyaminen und/oder
(iv) Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) und/oder
(v) Poly(amidoamin-epihalogenhydrin).

**2.** Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P1 durch die als Hofmann bekannten Abbaureaktion in wässriger Lösung in Gegenwart eines Erdalkali- und/oder Alkalihydroxids und eines Erdalkali- und/oder Alkalihypohalogenids auf einem Basis-(Co)-Polymer zumindest aus:

- einem nichtionischen Monomer, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, *t*-Butylacrylamid, Octylacrylamid,
- gegebenenfalls einem anderen Monomer, enthaltend mindestens eine ungesättigte Bindung,

entsteht.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P1 ein vollständig oder teilweise hydrolysiertes N-Vinylformamid-(Co)-Polymer ist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P1 ein Polyamin ist.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P1 ein Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) ist.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P1 ein Poly(amidoamin-epihalogenhydrin) ist.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P1 eine kationische Ladungsdichte von mehr als 4 meq.g$^{-1}$ aufweist.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P2 ein Polymer ist aus:

a/ mindestens einem kationischen Monomer, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Dimethylaminoethylacrylat (ADAME), quaternisiert oder in ein Salz überführt, und/oder Dimethylaminoethylmethacrylat (MADAME), quaternisiert oder in ein Salz überführt, und/oder Dimethyldiallylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (APTAC) und/oder Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (MAPTAC) und/oder vollständig oder teilweise hydrolysiertem N-Vinylformamid,
b/ mindestens einem anionischen Monomer mit mindestens einer Carbonsäure- und/oder Sulfon- und/oder Phosphorfunktion,
c/ und/oder mindestens einem Monomer von nichtionischer Beschaffenheit,
d/ gegebenenfalls mindestens einem Monomer von zwitterionischer Beschaffenheit,
e/ gegebenenfalls mindestens einem Monomer von hydrophober Beschaffenheit,
f/ gegebenenfalls mindestens einem Monomer, enthaltend mindestens zwei ungesättigte Bindungen.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P2 eine Brookfield-Viskosität von mehr als 2 cps aufweist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Massenverhältnis zwischen dem Polymer P1 und dem Polymer P2 zwischen 1/10 und 10/1 liegt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein tertiäres anionisches Retentionshilfsmittel, das aus den organischen Polymeren und/oder anorganischen Mikropartikeln ausgewählt ist, zu der Faserstoffsuspension hinzugefügt wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das tertiäre anionische Retentionshilfsmittel mit einem Verhältnis von 20 bis 2500 g.t$^{-1}$ Trockenpapier und/oder - pappe in die Faserstoffsuspension eingebracht wird.

## Claims

1. Process for manufacturing a sheet of paper and/or board from a fibrous suspension, according to which, before the formation of said sheet, added to the fibrous suspension, at one or more injection points, are at least two retention aids respectively:

(a) 100 to 1500 g, per ton of dry paper and/or board, of at least one watersoluble organic cationic polymer P1 with a cationicity greater than 2 meq.g$^{-1}$, and
(b) 100 to 1500 g, per ton of dry paper and/or board, of at least one watersoluble amphoteric polymer P2 of at least one anionic monomer and of at least one cationic monomer,

***characterized in that*** the polymer P2 is added to the fibrous suspension after dissolving, in aqueous solution, the polymer P2 previously obtained by one of the following polymerization techniques:

- gel polymerization,
- suspension polymerization,

- inverse emulsion polymerization,
- dispersion polymerization,

and **in that** polymer P2 has a factor F > 2,
said factor F being defined by the formula: $F=UL^2 \times [(100-A)/(100-C)]$ with UL: Brookfield viscosity of the polymer P2 at 0.1 % by weight in a 1M aqueous solution of NaCl, at 23 °C, with a UL module and at 60 $rev.min^{-1}$ A and C corresponding respectively to the molar percentages of the anionic and cationic monomers of the polymer P2,
polymer P1 being is selected from:

(i) polyvinylamines and/or
(ii) polyethyleneimines, and/or,
(iii) polyamines, and/or,
(iv) poly(diallyldimethylammonium chloride), and/or,
(v) poly(amidoamine-epihalohydrin).

**2.** Method according to claim 1, ***characterized in that*** the polymer P1 results from the degradation reaction known as Hofmann, in aqueous solution, in the presence of an alkaline earth and/or alkali hydroxide and an alkaline earth and/or alkali hypo-halide, on a base (co)polymer of at least:

- a non-ionic monomer selected from the group comprising acrylamide, methacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, *t*-butylacrylamide, octylacrylamide,
- optionally another monomer containing at least one unsaturated bond.

**3.** Method according to one of claims 1 to 2, ***characterized in that*** the polymer P1 is a fully or partially hydrolyzed N-vinylformamide (co)polymer.

**4.** Method according to one of claims 1 to 3, ***characterized in that*** the polymer P1 is a polyamine.

**5.** Method according to one of claims 1 to 4, ***characterized in that*** the polymer P1 is a poly(diallyldimethylammonium chloride).

**6.** Method according to one of claims 1 to 5, ***characterized in that*** the polymer P1 is a poly(amidoamine-epihalohydrin).

**7.** Method according to one of claims 1 to 6, ***characterized in that*** the polymer P1 has a cationic charge density greater than 4 $meq.g^{-1}$.

**8.** Method according to one of claims 1 to 7, ***characterized in that*** the polymer P2 is a polymer of:

a/ at least one cationic monomer selected from the group comprising dimethylaminoethyl acrylate (ADAME) quaternized or salified, and/or dimethylaminoethyl methacrylate (MADAME) quaternized or salified, and/or dimethyldiallylammonium chloride (DADMAC), and/or acrylamido propyltrimethyl ammonium chloride (APTAC) and/or methacrylamido propyltrimethyl ammonium chloride (MAPTAC), and/or fully or partially hydrolyzed N-vinyl formamide,
b/ at least one anionic monomer having at least one carboxylic, and/or sulfonic, and/or phosphoric function,
c/ and/or at least one monomer of a non-ionic nature,
d/ optionally at least one monomer with a zwitterionic nature,
e/ optionally at least one monomer with a hydrophobic nature,
f/ optionally at least one monomer containing at least two unsaturated bonds.

**9.** Method according to one of claims 1 to 8, ***characterized in that*** the polymer P2 has a Brookfield viscosity greater than 2 cps.

**10.** Method according to claim 1, ***characterized in that*** the mass ratio between the polymer P1 and the polymer P2 is between 1/10 and 10/1.

**11.** Method according to one of claims 1 to 10 ***characterized in that*** a tertiary anionic retention aid selected from the organic polymers and/or inorganic microparticles is added to the fibrous suspension.

**12.** Method according to claim 11, ***characterized in that*** the tertiary anionic retention aid is introduced into the fibrous suspension at a rate of 20 to 2500 $g.t^{-1}$ of dry paper and/or board.

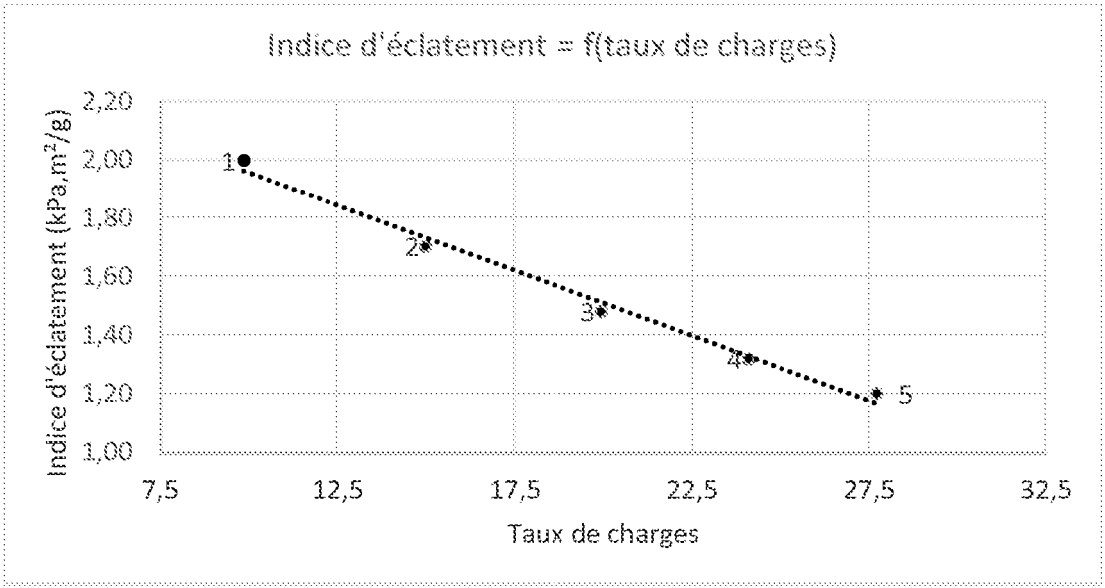

Indice d'éclatement = f(taux de charges)
Indice d'éclatement (kPa.m²/g)
2,20
2,00
1,80
1,60
1,40
1,20
1,00
1
2
3
4
5
7,5
12,5
17,5
22,5
27,5
32,5
Taux de charges

**Fig. 1**

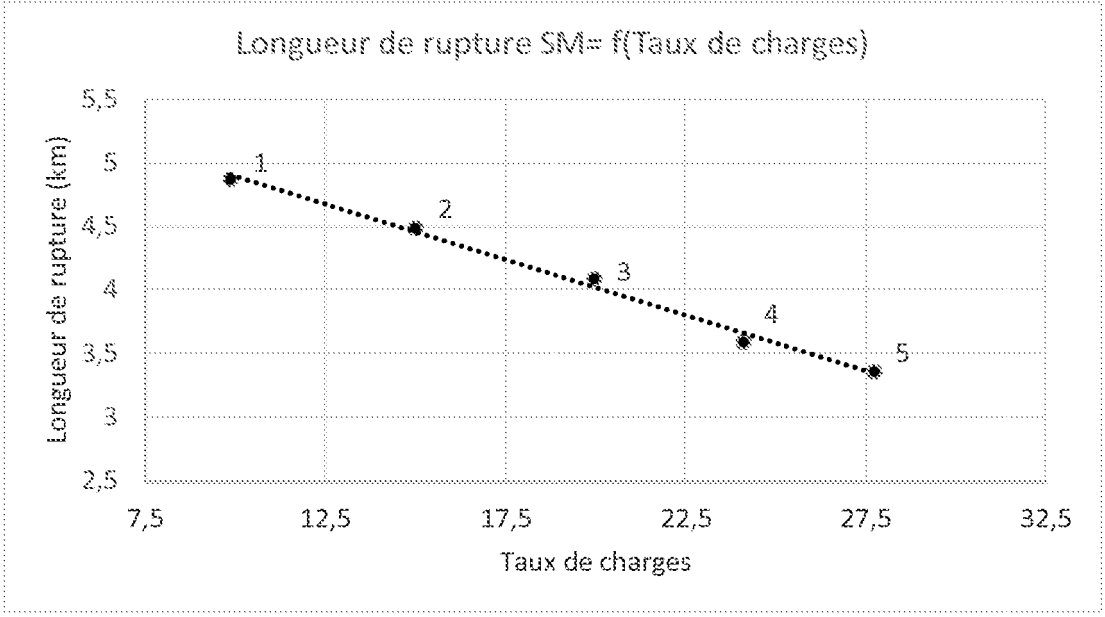

Longueur de rupture SM= f(Taux de charges)
Longueur de rupture (km)
5,5
5
4,5
4
3,5
3
2,5
1
2
3
4
5
7,5
12,5
17,5
22,5
27,5
32,5
Taux de charges

**Fig. 2**

## 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 0580529 A **[0005]**
- US 7776181 B **[0007]**
- US 7815771 B **[0011]**
- US 8926797 B **[0015] [0018] [0077] [0088] [0122] [0125] [0126]**
- EP 0659780 A **[0018]**
- EP 0919578 A **[0018]**
- US 20110155339 A **[0020] [0077] [0088] [0125] [0126]**
- US 8778139 B **[0023]**
- DE 3506832 **[0053]**
- DE 102004056551 **[0053]**
- EP 0438744 A **[0053]**
- EP 0377313 A **[0053]**
- WO 2006075115 A **[0053] [0055]**
- WO 2008113934 A **[0055]**
- WO 200913423 A **[0055]**
- WO 2008107620 A **[0055]**
- WO 201061082 A **[0055]**
- WO 201115783 A **[0055]**
- WO 201409621 A **[0055]**
- US 2182306 A **[0057]**
- US 3203910 A **[0057]**
- WO 9725367 A **[0057]**
- EP 0411400 A **[0058]**
- DE 2434816 **[0058]**
- US 4066494 A **[0058]**