



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 35278 B1** (51) Cl. internationale : **C08F 216/02; C08F 222/06; C08F 2/38; C11D 3/37**
- (43) Date de publication : **03.07.2014**

- 
- (21) N° Dépôt : **36700**
- (22) Date de Dépôt : **21.01.2014**
- (30) Données de Priorité : **22.07.2011 EP 11175022.0**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2012/063499 10.07.2012**
- (71) Demandeur(s) : **BASF SE, 67056 LUDWIGSHAFEN (DE)**
- (72) Inventeur(s) : **DETERING, Jürgen ; GÄDT, Torben ; NIED, Stephan ; KEMPTER, Andreas**
- (74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

- 
- (54) Titre : **PROCEDE DE PRODUCTION DE COPOLYMERES ACIDE MALEIQUE-ISOPRENOL**
- (57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de production de copolymères acide maléique-isoprénol à partir de a) 30 à 80 % en poids d'acide maléique, b) 5 à 60 % en poids d'isoprénol, c) 0 à 30 % en poids d'au moins un autre monomère éthyléniquement insaturé. Selon ce procédé, l'acide maléique, l'isoprénol et éventuellement l'autre monomère éthyléniquement insaturé sont polymérisés en présence d'un amorceur chimique redox et d'un régulateur à une température comprise entre 10 et 80 °C.

PF 0000072089/MO

**Procédé de production de copolymères acide maléique-  
isoprénol**

5

**Résumé**

L'invention se rapporte à un procédé de préparation de  
copolymères acide maléique-isoprénol à partir de

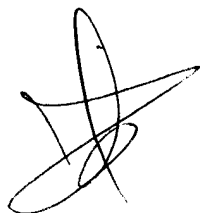
10

- a) 30% à 80% en poids d'acide maléique,
- b) 5% à 60% en poids d'isoprénol,
- c) 0% à 30% en poids d'un ou plusieurs autres monomères à  
insaturation éthylénique,

15

qui comprend la polymérisation de l'acide maléique, l'iso-  
prénol et éventuellement le monomère à insaturation d'éthylène  
supplémentaire en présence d'un initiateur redox et d'un agent  
de transfert de chaîne à une température dans la gamme de 10 à  
20 80°C.

20



(P.V. 36700)

TRENTE CINQUIÈME ET DERNIÈRE FEUILLE  
ROBAT, LE 21-01-2014

03 JUIL 2014

36.700

-1-

PF 0000072089/MO

**Procédé de production de copolymères acide maléique-  
isoprénol**

5

La présente invention concerne un procédé de préparation de copolymères acide maléique-isoprénol, les copolymères eux-mêmes et leur utilisation.

10 La solubilité de la plupart des substances dans l'eau est limitée. La prévention des dépôts de minéral dans les systèmes de conduite d'eau est une condition essentielle dans le traitement industriel de l'eau en particulier. Les substances inorganiques et les sels tels que le carbonate de calcium, le

15 carbonate de magnésium, l'hydroxyde de magnésium, le sulfate de calcium, le sulfate de baryum et le phosphate de calcium ont une faible solubilité dans l'eau. Lorsque ces ingrédients dissous deviennent concentrés (épaissis) dans des systèmes aqueux, leur produit de solubilité est dépassé, ce qui

20 entraîne ces substances à se précipiter et former des dépôts. La solubilité des substances est en outre dépendante de la température et du pH. Plus particulièrement, de nombreuses substances, telles que le carbonate de calcium, le sulfate de calcium ou l'hydroxyde de magnésium ont une solubilité

25 inverse, c'est-à-dire, leur solubilité diminue avec l'augmentation de la température. Le résultat est que les températures de traitement élevées sont fréquemment la cause de la précipitation et la formation de dépôts indésirables

dans les systèmes d'eau d'alimentation de chaudières et de refroidissement à eau, sur les surfaces de transfert de chaleur ou dans la tuyauterie.

5 Les précipités et les dépôts de substances inorganiques et de sels dans les systèmes de conduite d'eau sont très difficiles à enlever à nouveau, une fois formés. Tout nettoyage mécanique et chimique est très coûteux et très long et conduit inévitablement à des interruptions de fabrication.

10 Ce n'est pas seulement dans les systèmes d'eau d'alimentation de chaudière et de refroidissement à eau où l'on tente d'éviter la formation de carbonate de calcium, sulfate de calcium, hydroxyde de magnésium et d'autres dépôts de tartre  
15 de sel. Le dessalement d'eau de mer par distillation et par les procédés membranaires tels que l'osmose inverse ou l'électrodialyse est un autre système de conduite d'eau où l'on veut mettre fin à ces dépôts de calcaire qui se forment en premier lieu. C'est en particulier dans les systèmes de  
20 dessalement thermique d'eau de mer où les deux effets, à savoir, en devenant concentrés par évaporation de l'eau, d'une part, et les températures de traitement élevées, d'autre part, jouent un rôle important.

25 La productivité des systèmes de dessalement est limitée par la température élevée de traitement. Il est souhaitable de faire fonctionner les systèmes de dessalement d'eau de mer à une température d'évaporation aussi élevée que possible afin

qu'une très grande efficacité du procédé peut être réalisée et l'énergie nécessaire pour produire de l'eau douce peut être minimisée. L'efficacité du procédé est caractérisée en termes de kilowattheures par mètre cube d'eau (kWh/m<sup>3</sup>). Ce paramètre  
5 peut être minimisé en exécutant l'évaporation instantannée multi-étapes et les procédés d'évaporation à effets multiples aux températures de procédés les plus élevées possibles. La température maximale de traitement dans ces procédés est principalement limitée par le degré toujours croissant de la  
10 formation de dépôts alors que la température augmente. On sait notamment que le dépôt de sels de magnésium basiques tels que l'hydroxyde de magnésium (brucite) et l'hydroxyde de carbonate de magnésium (hydromagnésite), et aussi le carbonate de calcium et le sulfate de calcium dans les systèmes de  
15 dessalement thermique jouent un rôle crucial.

II est connu que les acides polyacryliques de faible poids moléculaire produits par polymérisation radicalaire et leurs sels sont utilisés comme inhibiteurs de tartre dans le  
20 traitement des eaux industrielles et dans le dessalement de l'eau de mer en raison de leur dispersion et des propriétés inhibitrices de la croissance des cristaux. Le poids moléculaire moyen en poids ( $M_w$ ) de ces polymères doit être < 50 000 pour une bonne performance. Les acides polyacryliques avec  $M_w$  <  
25 10 000 sont souvent décrits comme particulièrement efficaces. Un inconvénient de ces polymères est que, lorsque la température augmente, il existe une augmentation dans leur sensibilité à la dureté, c'est-à-dire, le risque que les polymères

se précipiteront sous forme de polyacrylates de calcium ou de magnésium. Un autre est que les acides acryliques n'ont qu'un effet très faible en ce qui concerne les dépôts de brucite ou d'hydromagnésite.

5

Les polymaléates sont des alternatives possibles aux polyacrylates.

10

EP-A 337 694 concerne la préparation de polymère d'acide maléique ayant une masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  de 300-5000 et une polydispersité  $< 2,5$  de 50% à 99,9% en poids d'acide maléique et 50% à 0,1% en poids d'un comonomère insaturé soluble dans l'eau, et son utilisation pour le traitement de l'eau. L'utilisation comme antitartre et comme adjuvant dans les formulations détergentes de blanchisserie est expressement mentionnée. Les comonomères mentionnés comprennent des acides monocarboxyliques insaturés tels que l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, des acides dicarboxyliques insaturés tels que l'acide fumarique et l'acide itaconique, des alcools insaturés tels que l'isoprénol, les éthers de (méth)allyle et des composés sulfonés insaturés tels que l'acide vinylsulfonique et l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique. Les copolymères sont préparés par polymérisation aqueuse avec  $H_2O_2$  comme initiateur en présence de 0,5 à 500 ppm d'un catalyseur métallique comprenant des ions de fer, de cuivre ou de vanadium. Aucun agent de transfert de chaîne n'est utilisé. Le dioxyde de carbone est libéré au cours de la polymérisation, en une quantité

15

20

25

proportionnelle à la quantité de  $H_2O_2$ . Les copolymères acide maléique-isoprénol sont préparés dans les exemples, en effectuant la polymérisation au point d'ébullition de la solution aqueuse de monomère. Les masses moléculaire moyennes en poids entre 1090 et 4780 auraient été déterminées contre les normes du glycol de polyéthylène.

EP-A 396 303 se rapporte à la préparation de polymères d'acide maléique à partir de 75% à 100% en poids d'acide maléique et de 0% à 25% en poids d'un autre monomère soluble dans l'eau par polymérisation en phase aqueuse avec 12 à 150 g de  $H_2O_2$  par mole des composants monomères, 0,3 à 500 ppm d'un sel métallique de fer, de vanadium ou de cuivre et une substance alcaline telle que l'hydroxyde de métal alcalin ou le carbonate de métal alcalin pour neutraliser jusqu'à 45% de monomères ayant des groupes acides. Les comonomères mentionnés comprennent des acides monocarboxyliques insaturés tels que l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, des acides dicarboxyliques insaturés tels que l'acide fumarique et l'acide itaconique, des alcools insaturés tels que l'isoprénol, les éthers de (méth)allyle et des composés sulfonés insaturés tels que l'acide vinylsulfonique et l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique. Aucun agent de transfert de chaîne n'est utilisé. La température de polymérisation est dite être dans l'intervalle de 85 à 160°C. Les copolymères de 80% en poids d'acide maléique et 20% en poids d'isoprénol sont préparés dans les exemples avec des masses moléculaires moyennes en nombre entre 2400 et 4100. La polymérisation est

effectuée au point d'ébullition du mélange monomère. Les copolymères sont censés être utilisés comme adjuvants de détergents et antitartres de blanchisserie.

5 EP-A 302 406 décrit la copolymérisation alternée 1:1 d'acétate d'isoprénol avec l'anhydride maléique et d'autres dérivés d'acide maléique dans des solvants organiques tels que le cyclohexane ou l'éther diéthylique. La température de polymérisation est 60°C, et l'initiateur utilisé est l'azobis-  
10 (isobutyronitrile) (AIBN). La durée minimum de polymérisation est 5 heures pour l'anhydride maléique et l'acétate d'isoprénol à partir du cyclohexane. Les poids moléculaires obtenus sont entre 5600 à 190 000 g/mol. Les polymères sont utilisés comme adhésifs thermofusibles et absorbants d'eau.

15 Le problème traité par la présente invention est celui de fournir des polymères ayant une performance antitartre améliorée, qui sont efficaces dans l'inhibition de précipités et de dépôts de carbonate de calcium, sulfate de calcium et de  
20 sels de magnésium basiques dans les systèmes de conduite d'eau en particulier, et aussi un procédé de préparation de ceux-ci.

Le problème est résolu par un procédé de préparation de copolymères acide maléique-isoprénol à partir de

- 25
- a) 30% à 80% en poids d'acide maléique,
  - b) 5% à 60% en poids d'isoprénol,
  - c) 0% à 30% en poids d'un ou plusieurs autres monomères à



insaturation éthylénique,

5 qui comprend la polymérisation de l'acide maléique, l'isoprénol et éventuellement l'autre monomère à insaturation éthylénique en présence d'un initiateur radicalaire redox et d'un agent de transfert de chaîne à une température dans la gamme de 10 à 80°C. L'acide maléique peut également être utilisé sous la forme d'anhydride maléique.

10 Le problème est également résolu par les copolymères acide maléique-isoprénol qu'on peut se procurer ainsi, eux-mêmes et par leur utilisation comme inhibiteurs de dépôts dans les systèmes de conduite d'eau.

15 De manière surprenante, les copolymères d'acide maléique et d'isoprénol qui sont préparés par polymérisation initiée par redox à basses températures de 10 à 80°C s'avèrent très utiles pour inhiber la formation de dépôts de tartres de sels de magnésium basiques ainsi que les dépôts de carbonate de calcium et de sulfate de calcium.

20 De préférence, les copolymères acide maléique-isoprénol obtenus ont une masse moléculaire moyenne en poids dans la plage de 3000 à 20 000 g/mol. Leur teneur en isoprénol est comprise entre 5% et 60% en poids. Les copolymères de la présente invention sont particulièrement remarquables pour être obtenus par un procédé de polymérisation particulièrement doux là où il n'y a pas d'occurrence de réactions secondaires

telles que l'isomérisation de l'isoprénol en prénil ou diméthylvinylcarbinol, la formation de 3-méthyl-1,3-butanediol ou de l'isoprène ou la décarboxylation de l'acide maléique.

5 Les procédés existants pour la préparation de copolymères  
acide maléique-isoprénol sont basés sur une polymérisation  
radicalaire à des températures élevées autour de 100°C. Il est  
connu que l'isoprénol en particulier est soumis à une  
dégradation chimique rapide dans les milieux acides et à  
10 hautes températures (F. Lynen, Liebigs Ann. Chem. 1960, 360,  
58 à 70). En revanche, le procédé de la présente invention  
fournit une réaction de polymérisation nettement plus douce à  
des températures entre 10 et 80°. Ceci est efficace pour  
prévenir toute dégradation de l'isoprénol. La température de  
15 polymérisation est de préférence dans la gamme de 10 à 70°C et  
plus préférentiellement dans la plage de 10 à 60°C.

Le procédé de la présente invention fournit des copolymères  
acide maléique-isoprénol obtenus en utilisant des agents de  
20 transfert de chaîne. Ils permettent de régler le poids  
moléculaire souhaité dans une gamme de 3000 à 20 000 g/mol. La  
masse moléculaire moyenne en poids de copolymères acide  
maléique-isoprénol est généralement dans l'intervalle de 3000  
à 20 000 g/mol, de préférence dans la plage de 3500 à 14 000  
25 g/mol, de manière davantage préférée dans la plage de 4000 à  
10 000 g/mol et plus particulièrement dans la plage de 4000 à  
8000 g/mol.

La masse moléculaire est déterminée au moyen d'une chromatographie de perméation sur gel, contre des normes d'acide polyacrylique dont la distribution de la masse moléculaire absolue a été déterminée par diffusion de la lumière.

5

L'indice de polydispersité  $M_w/M_n$  du copolymère acide maléique-isoprénol est généralement  $\leq 2,5$  et de préférence  $\leq 2$ .

10

En général, l'initiateur redox comprend un peroxyde et un agent réducteur.

15

Les peroxydes utiles comprennent par exemple l'hydrogène peroxyde, le peroxodisulfate de sodium, le peroxodisulfate de potassium, le peroxodisulfate d'ammonium, l'hydroperoxyde de tert-butyle, le peroxyde de dibenzoyle l'hydroperoxyde de cumyle. Dans un mode de réalisation préféré, l'initiateur comprend de l'hydrogène peroxyde. L'hydrogène peroxyde est généralement utilisé sous forme de solution aqueuse, par exemple avec une teneur en hydrogène peroxyde de 30% en poids.

20

25

Les agents réducteurs utiles comprennent par exemple les sels de fer(II), l'hydroxyméthanesulfinate de sodium (disponible sous le nom de Rongalit ou Brüggolit SFS par exemple), l'acide 2-hydroxy-2-sulfinatoacétique de sodium (disponible sous le nom de Brüggolit FF06 par exemple), l'acide ascorbique, les sulfites de métaux alcalins, les métabisulfites de métaux alcalins, l'hypophosphite de sodium et la thiourée. Dans un mode de réalisation préféré, l'initiateur comprend l'hydroxy-

méthanesulfinate de sodium ou l'acide 2-hydroxy-2-sulfinato-acétique de sodium comme agent réducteur.

5 Dans un autre mode de réalisation, l'initiateur comprend un sel de fer en plus du peroxyde et de l'agent réducteur.

10 Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, l'initiateur redox comprend l'hydrogène peroxyde, un sel de fer et un agent réducteur.

15 Les agents de transfert de chaîne utiles comprennent des composés soufrés inorganiques, tels que les hydrogénosulfites, les disulfites et les dithionites, les sulfides organiques, les sulfoxydes, les sulfones et les composés mercapto tels que le mercaptoéthanol, l'acide mercaptoacétique et aussi les  
20 composés phosphorés inorganiques tels que l'acide hypophosphoreux (acide phosphinique) et ses sels, par exemple l'hypophosphite de sodium.

20 Dans un mode de réalisation préféré, l'agent de transfert de chaîne comprend un composé mercapto, en particulier mercaptoéthanol.

25 Le procédé de la présente invention est généralement réalisé en mode semi-continu d'addition de courant d'alimentation. L'eau est généralement utilisée comme solvant. L'eau est au moins comprise en partie dans la charge initiale.

Dans une version, l'acide maléique et éventuellement une partie de l'isoprénol est présent également dans la charge initiale et au moins une partie de l'isoprénol est ajoutée en tant que courant d'alimentation. L'acide maléique peut également être utilisé sous forme d'anhydride maléique. Dans une version avantageuse, la quantité totale de l'isoprénol est ajoutée en tant que courant d'alimentation.

L'isoprénol peut également être entièrement inclus dans la charge initiale. Dans une autre version avantageuse, à la fois l'acide maléique et l'isoprénol sont entièrement inclus dans la charge initiale. L'acide maléique peut également être utilisé sous la forme d'anhydride maléique.

De préférence, les copolymères de la présente invention comprennent a) de 35% à 75% en poids d'acide maléique et b) de 15% à 50% en poids d'isoprénol, et c) de 0% à 30% en poids d'un autre monomère à insaturation d'éthylène.

Dans un mode de réalisation de l'invention, les copolymères comprennent a) de 50% à 75% en poids et de préférence de 55% à 75% en poids d'acide maléique, et b) de 25% à 50% en poids et de préférence 25% à 45% en poids d'isoprénol et pas plus de monomère à insaturation d'éthylène. Les indications de poids sont basées sur l'acide libre. Mais l'acide maléique peut également être présent sous la forme de ses sels.

Le copolymère acide maléique-isoprénol peut comprendre jusqu'à

30% en poids, de préférence jusqu'à 25% en poids et plus préférentiellement jusqu'à 20% en poids, sur la base de tous les monomères à insaturation d'éthylène, d'un ou plusieurs autres monomères à insaturation éthylénique sous forme copolymérisée. Des exemples de comonomères convenables à insaturation éthylénique sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide vinylsulfonique, l'acide allylsulfonique et l'acide 2-acrylamido-2 méthylpropanesulfonique. Les indications de poids sont basées sur l'acide libre. Les comonomères peuvent également être présents sous la forme de leurs sels.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le copolymère comprend de l'acide acrylique par l'intermédiaire de plus de monomère, de préférence en des quantités de 5 à 25% en poids. Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le copolymère comprend de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique par le biais d'autre monomère, de préférence en des quantités de 5% à 25% en poids.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, les copolymères comprennent a) de 35% à 75% en poids et de préférence de 35% à 60% en poids d'acide maléique, et b) de 15% à 50% en poids et de préférence de 20% à 45% en poids d'isoprénol et c) de 2 à 30% en poids, et de préférence de 5 à 25% en poids d'un autre monomère à insaturation éthylénique, en particulier de l'acide acrylique et/ou de l'acide 2-acrylamido-2- méthylpropanesulfonique.

L'autre monomère insaturé c) peut aussi à la fois être inclus dans la charge initiale et ajouté comme un courant d'alimentation. En général, au moins une partie du monomère supplémentaire c) est ajoutée sous forme d'un courant d'alimentation.  
5 Dans une version, la quantité totale de monomère supplémentaire c) est ajoutée en tant que courant d'alimentation.

L'agent de transfert de chaîne peut être inclus dans la charge initiale ou ajouté en tant que courant d'alimentation. En général, au moins une partie de l'agent de transfert de chaîne est ajoutée en tant que courant d'alimentation.  
10

L'agent réducteur peut être inclus dans la charge initiale ou ajouté en tant que courant d'alimentation. En général, au moins une partie de l'agent réducteur est ajoutée en tant que courant d'alimentation.  
15

Le peroxyde peut être inclus dans la charge initiale ou ajouté en tant que courant d'alimentation. Dans une version, l'ensemble du peroxyde est inclus dans la charge initiale. En variante, au moins une partie du peroxyde est ajoutée en tant que courant d'alimentation. De préférence, la totalité de l'hydrogène peroxyde est ajoutée sous forme de courant d'alimentation.  
20

Plus particulièrement, l'hydrogène peroxyde, l'agent réducteur et l'agent de transfert de chaîne sont ajoutés au moins en partie et en tant que multiples courants d'alimentation  
25

séparés.

Dans un mode de réalisation préféré, l'initiateur redox comprend un sel de fer ainsi que l'hydrogène peroxyde et l'agent réducteur. Ce sel de fer est de préférence entièrement inclus dans la charge initiale.

Le mélange de polymérisation peut comprendre une solution d'hydroxyde de métal alcalin aqueux pour neutraliser l'acide maléique ou d'autres monomères à insaturation d'éthylène comportant des groupes acides. La solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin peut être entièrement incluse dans la charge initiale ou au moins partiellement ajoutée comme courant d'alimentation. De préférence, la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium nécessaire pour neutraliser partiellement l'acide maléique est entièrement incluse dans la charge initiale. Quand un autre monomère à insaturation éthylénique c) ayant des groupes acides est ajouté en tant que courant d'alimentation, alors la solution d'hydroxyde de métal alcalin est en général également ajoutée avec le courant d'alimentation.

Plus particulièrement, la polymérisation est effectuée en solution aqueuse ayant une teneur en monomère de 25% à 50% en poids. La polymérisation radicalaire est réalisée en milieux acides, généralement à un pH de 0,5 à 6,5.

Il est particulièrement préférable que la polymérisation soit effectuée à des températures  $\leq 60^{\circ}\text{C}$ . Les températures de



polymérisation  $\leq 50^{\circ}\text{C}$  sont particulièrement préférables.

5 Les systèmes de conduite d'eau dans lesquels les copolymères acide maléique-isoprénol peuvent être utilisés sont plus particulièrement des systèmes de dessalement d'eau de mer, des systèmes de dessalement d'eau saumâtre, des systèmes de refroidissement à eau et des systèmes d'eau d'alimentation de chaudières.

10 Les polymères de la présente invention sont généralement ajoutés à des systèmes de conduite d'eau dans des quantités allant de 0,1 mg/l à 100 mg/l. Le dosage optimal dépend des exigences de l'application particulière et/ou des conditions de fonctionnement du processus particulier. Le dessalement  
15 thermique d'eau de mer utilise de préférence les polymères à des concentrations de 0,5 mg/l à 10 mg/l. Les circuits de refroidissement industriel ou les systèmes d'eau d'alimentation de chaudières utilisent des concentrations de polymère allant jusqu'à 100 mg/l. Les analyses de l'eau sont souvent  
20 réalisées pour déterminer la proportion des sels formant du tartre et donc le dosage optimal.

25 Les polymères de la présente invention peuvent également être ajoutés aux systèmes de conduite d'eau dans des formulations qui, en plus des polymères de la présente invention, peuvent, entre autres, comprendre des phosphonates, des polyphosphates, des sels de zinc, des sels de molybdate, des inhibiteurs de corrosion organiques tels que le benzotriazole, le tolyl-

triazole, le benzimidazole ou les éthynylcarbinol alcoxyates, des biocides, des agents complexants et/ou des agents tensio-actifs. Des exemples de phosphonates sont l'acide 1-hydroxy-éthane-1,1-diphosphonique (HEDP), l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique (PBTC), l'acide aminotriméthylène-phosphonique (ATMP), l'acide diéthylènetriaminepenta-(méthylène-phosphonique) (DTPMP) et l'acide éthylènediamine-tétra(méthylène-phosphonique) (EDTMP), qui sont chacun utilisés sous forme acide ou sous la forme de leurs sels de sodium.

10

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

### Exemples

15 Des masses moléculaires moyennes ont été déterminées par GPC.

Appareil : Waters Alliance 2690 avec détecteur UV (Waters 2487) et RI-detector (Waters 2410)

20 Colonnes: Shodex OHpak SB 804HQ et 802.5HQ  
(PHM gel, 8 x 300 mm, pH 4,0 à 7,5)

Éluant: mélange de 0,05 M d'ammonium formate aqueux/  
méthanol = 80:20 (parties en volume)

Débit : 0,5 mL/min

Température: 50°C

25 Injection : 50 à 100 µL

Détection : RI et UV

Les poids moléculaires des polymères ont été déterminés en

utilisant deux étalonnages différents: d'abord par rapport à des étalons de glycol de polyéthylène de PSS Polymer Standards Service GmbH et d'autre part par rapport aux normes de l'acide polyacrylique de Varian Inc. Les courbes de distribution de poids moléculaires des normes de glycol de polyéthylène et des normes d'acide polyacrylique ont été déterminées par diffusion de la lumière. Les normes de glycol de polyéthylène ont des masses de 682 000, 164 000, 114 000, 57 100, 40 000, 26 100, 22 100, 12 300, 6240, 3120, 2010, 970, 430, 194, 106 g/mol. Les normes de l'acide polyacrylique ont des masses de 115 000, 47 500, 28 000, 16 000, 7500, 4500, 4100, 2925, 1250 g/mol.

A titre de comparaison, la masse moléculaire moyenne en poids déterminée contre les normes de glycole de polyéthylène est également rapportée dans les Tableaux 1 et 2. Le glycol de polyéthylène est non ionique et ainsi moins approprié pour une utilisation en tant que standard que l'acide polyacrylique et donne systématiquement des poids moléculaires plus élevés que l'acide polyacrylique.

### **Exemples de synthèse**

#### Exemple Inventif 1

Un réacteur à double paroi de 1L ayant un système d'agitation mécanique est rempli de 196 g d'anhydride maléique, 112 g d'isoprénol, 40 mg d'heptahydrate de sulfate de fer ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) et 400 g d'eau. Ensuite, on ajoute 8 g de solution

aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50% en poids. La solution initialement chargée est refroidie à 10°C par un thermostat externe. Les détecteurs de température et de pH plongent dans le mélange réactionnel. Dès que le mélange réactionnel a atteint 10°C, trois différents courants d'alimentation sont démarrés: 1) 10 g de Rongalit dans 90 g d'eau, 2) 25 g de solution aqueuse d'hydrogène peroxyde à 30% en poids, 3) 2 g de 2-mercaptoéthanol dans 25 g d'eau. Le courant d'alimentation 1) est ajouté pendant 60 minutes à un débit de 40 mL/h. Le courant d'alimentation 2) est ajouté pendant 30 minutes à un débit de 45 mL/h, et le courant d'alimentation 3) est ajouté pendant 60 minutes à un débit de 27 mL/h.

Cela donne une solution claire à faible viscosité ayant une couleur légèrement jaunâtre et un pH de 1,8. La teneur en solides de la solution est de 40% et la masse moléculaire  $M_w$  (GPC par rapport aux normes de l'acide polyacrylique) est de 11 000 g/mol.

#### 20 Exemple Inventif 2

Un réacteur à double paroi de 1L ayant un système d'agitation mécanique est rempli de 196 g d'anhydride maléique, 112 g d'isoprénol, 4 g de 2-mercaptoéthanol, 40 mg d'heptahydrate de sulfate de fer ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) et 400 g d'eau. Ensuite, on ajoute 8 g de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50% en poids. La solution initialement chargée est refroidie à 10°C par un thermostat externe. Les détecteurs de température et de pH

plongent dans le mélange réactionnel. Dès que le mélange réactionnel a atteint 10°C, trois courants d'alimentation sont démarrés: 1) 10 g de Rongalit dans 90 g d'eau, 2) 25 g de solution aqueuse d'hydrogène peroxyde à 30% en poids, 3) 8 g de 2-mercaptoéthanol dans 25 g d'eau. Le courant d'alimentation 1) est ajouté pendant 50 minutes à un débit de 40 mL/h. Le courant d'alimentation 2) est ajouté pendant 30 minutes à un débit de 45 mL/h, et le courant d'alimentation 3) est ajouté pendant 50 minutes à un débit de 33 mL/h.

10

Cela donne une solution claire à faible viscosité ayant une couleur légèrement jaunâtre et un pH de 1,9. La teneur en solides de la solution est de 43% et la masse moléculaire  $M_w$  (GPC par rapport aux normes de l'acide polyacrylique) est de 6000 g/mol.

15

### Exemple Inventif 3

Un réacteur à double paroi de 1L ayant un système d'agitation mécanique est rempli de 196 g d'anhydride maléique, 129 g d'isoprénol, 40 mg d'heptahydrate de sulfate de fer ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) et 400 g d'eau. Ensuite, on ajoute 8 g de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50% en poids. La solution initialement chargée est refroidie à 10°C par un thermostat externe. Les détecteurs de température et de pH plongent dans le mélange réactionnel. Dès que le mélange réactionnel a atteint 10°C, trois courants d'alimentation sont démarrés: 1) 10 g de Rongalit dans 90 g d'eau, 2) 25 g de solution aqueuse

20

25

- 20 -

d'hydrogène peroxyde à 30% en poids, 3) 6 g de 2-mercapto-  
éthanol dans 25 g d'eau. Le courant d'alimentation 1) est  
ajouté pendant 60 minutes à un débit de 40 mL/h. Le courant  
d'alimentation 2) est ajouté pendant 30 minutes à un débit de  
5 45 mL/h, et le courant d'alimentation 3) est ajouté pendant 60  
minutes à un débit de 31 mL/h.

Cela donne une solution claire à faible viscosité ayant une  
couleur légèrement jaunâtre et un pH de 1,9. La teneur en  
10 solides de la solution est de 42% et la masse moléculaire  $M_w$   
(GPC par rapport aux normes de l'acide polyacrylique) est de  
7500 g/mol.

#### Exemple Inventif 4

15 Un réacteur à double paroi de 0,5L ayant un système d'agi-  
tation mécanique est rempli de 98 g d'anhydride maléique, 65 g  
d'isoprénol, 1 g de 2-mercaptoéthanol, 20 mg d'heptahydrate  
de sulfate de fer ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) et 400 g d'eau. Ensuite, on  
20 ajoute 4 g de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50% en  
poids. La solution initialement chargée est refroidie à 10°C  
par un thermostat externe. Les détecteurs de température et de  
pH plongent dans le mélange réactionnel. Dès que le mélange  
réactionnel a atteint 10°C, trois courants d'alimentation sont  
25 démarrés: 1) 5 g de Rongalit dans 45 g d'eau, 2) 12,5 g de  
solution aqueuse d'hydrogène peroxyde à 30% en poids, 3) 9 g  
de 2-mercaptoéthanol dans 10 g d'eau. Le courant d'alimen-  
tation 1) est ajouté pendant 50 minutes à un débit de 20 mL/h.

Le courant d'alimentation 2) est ajouté pendant 30 minutes à un débit de 22,5 mL/h, et le courant d'alimentation 3) est ajouté pendant 50 minutes à un débit de 19 mL/h.

5 Cela donne une solution claire à faible viscosité ayant une couleur légèrement jaunâtre et un pH de 2,2. La teneur en solides de la solution est de 44% en poids et la masse moléculaire  $M_w$  (GPC par rapport aux normes de l'acide polyacrylique) est de 4000 g/mol.

10

#### Exemple Inventif 5

Un réacteur à double paroi de 1L ayant un système d'agitation mécanique est rempli de 196 g d'anhydride maléique, 1 g de 2-mercaptoéthanol, 40 mg d'heptahydrate de sulfate de fer (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) et 400 g d'eau. Cette solution est refroidie à 10°C par un thermostat externe. Les détecteurs de température et de pH plongent dans le mélange réactionnel. Dès que le mélange réactionnel a atteint 10°C, 40 g de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30% en poids sont ajoutés. Par la suite, trois courants d'alimentation sont démarrés: 1) 10 g de Rongalit dans 90 g d'eau, 2) 172 d'isoprénol, 3) 3 g de 2-mercaptoéthanol dans 25 g d'eau. Le courant d'alimentation 2) est ajouté pendant 50 minutes à un débit de 242 mL/h, et le courant d'alimentation 3) est ajouté pendant 60 minutes à un débit de 28 mL/h.

20

25

Cela donne une solution claire à faible viscosité ayant une

couleur légèrement jaunâtre et un pH de 1,9. La teneur en solides de la solution est de 38% en poids et le poids moléculaire  $M_w$  (GPC par rapport aux normes de l'acide polyacrylique) est de 5450 g/mol.

5

#### Exemple Inventif 6

Un réacteur à double paroi de 0,5L ayant un système d'agitation mécanique est rempli de 34 g d'anhydride maléique, 43 g d'isoprénol, 0,25 g de 2-mercaptoéthanol, 10 mg d'heptahydrate de sulfate de fer ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) et 70 g d'eau. Ensuite, on ajoute 1,5 g de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50% en poids. Cette solution est refroidie à 20°C par un thermostat externe. Les détecteurs de température et de pH plongent dans le mélange réactionnel. Dès que le mélange réactionnel a atteint 20°C, 10 g de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30% en poids sont ajoutés. Par la suite, trois courants d'alimentation sont démarrés: 1) 5 g de Rongalit dans 45 g d'eau, 2) un mélange de 28 g d'acide acrylique à 90% en poids, 30 g d'eau et 1,5 g de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50%, 3) 3,75 g de 2-mercaptoéthanol dans 15 g d'eau. Le courant d'alimentation 1) est ajouté pendant 70 minutes à un débit de 15 mL/h. Le courant d'alimentation 2) est ajouté pendant 60 minutes à un débit de 56 mL/h, et le courant d'alimentation 3) est ajouté pendant 60 minutes à un débit de 19 mL/h.

Cela donne une solution claire à faible viscosité ayant une



couleur légèrement jaunâtre et un pH de 2,0. La teneur en solides de la solution est de 43% et le poids moléculaire  $M_w$  (GPC par rapport aux normes de l'acide polyacrylique) est de 4000 g/mol.

5

#### Exemple Inventif 7

Un réacteur à double paroi de 0,5L ayant un système d'agitation mécanique est rempli de 49 g d'anhydride maléique, 49 g d'isoprénol, 0,25 g de 2-mercaptoéthanol, 10 mg d'heptahydrate de sulfate de fer ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) et 100 g d'eau. Ensuite, on ajoute 4 g de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50% en poids. Cette solution est refroidie à 20°C par un thermostat externe. Les détecteurs de température et de pH plongent dans le mélange réactionnel. Dès que le mélange réactionnel a atteint 20°C, quatre courants d'alimentation sont démarrés: 1) 5 g de Rongalit dans 45 g d'eau, 2) 7 g de solution aqueuse d'hydrogène peroxyde à 30% en poids, 3) 2 g de 2-mercaptoéthanol dans 10 g d'eau, 4) 49 g de solution d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS) à 50% en poids. Le courant d'alimentation 1) est ajouté pendant 40 minutes à un débit de 10 mL/h. Le courant d'alimentation 2) est ajouté pendant 30 minutes à un débit de 12,6 mL/h, et le courant d'alimentation 3) est ajouté pendant 30 minutes à un débit de 12 mL/h et le courant d'alimentation 4) est ajouté pendant 20 minutes à un débit de 123 mL/h.

Cela donne une solution claire à faible viscosité ayant une

couleur légèrement jaunâtre et un pH de 2,6. La teneur en solides de la solution est de 43% et le poids moléculaire  $M_w$  (GPC par rapport aux normes de l'acide polyacrylique) est de 7000 g/mol.

5

#### Exemple Comparatif A

Un réacteur à double paroi de 500 mL ayant un système d'agitation mécanique est rempli de 98 g d'anhydride maléique, 23 mg d'heptahydrate de sulfate de fer ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) et 38 g d'eau. Ensuite, le mélange réactionnel est chauffé à 90°C tandis que la température et le pH sont enregistrés en continu au moyen de détecteurs. Après que la température du mélange réactionnel a atteint 90°C, deux courants d'alimentation sont démarrés en même temps. Le courant d'alimentation 1 est constitué de 86 g d'isoprénol et qu'on ajoute pendant 180 minutes à un débit de 34 mL/h. Le courant d'alimentation 2 est constitué d'une solution aqueuse d'hydrogène peroxyde à 30% en poids et qu'on ajoute pendant 180 minutes à un débit de 23 mL/h. Par la suite, le mélange réactionnel est maintenu à 90°C pendant encore 60 minutes.

10

15

20

Cela donne une solution légèrement visqueuse intensément jaune-orange, ayant un pH de 2,8. La teneur en solides de la solution est de 62% et le poids moléculaire (GPC) est de 2500 g/mol.

25

Exemple Comparatif B (correspondant à l'Exemple 9 du document EP-A 396 303)

5 Un réacteur à double paroi de 500 mL ayant un système d'agitation mécanique est rempli de 98 g d'anhydride maléique, 23 mg d'heptahydrate de sulfate de fer ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) et 38 g d'eau. Ensuite, le mélange réactionnel est chauffé à 90°C tandis que la température et le pH sont enregistrés en continu au moyen de détecteurs. Après que la température du mélange réactionnel a atteint 90°C, deux courants d'alimentation sont démarrés en même temps. Le courant d'alimentation 1 est constitué de 34 g d'isoprénol et qu'on ajoute pendant 180 minutes à un débit de 13 mL/h. Le courant d'alimentation 2 est constitué d'une solution aqueuse d'hydrogène peroxyde à 30% en poids et qu'on ajoute pendant 180 minutes à un débit de 23 mL/h. Par la suite, le mélange réactionnel est maintenu à 90°C pendant encore 60 minutes.

20 Cela donne une solution légèrement visqueuse intensément jaune-orange, ayant un pH de 2,4. La teneur en solides de la solution est de 55% et le poids moléculaire (GPC) est de 2000 g/mol.

Exemple Comparatif C (acide polyacrylique C)

25 Un réacteur a été initialement chargé avec 304,0 g d'eau complètement exempte d'ions avec 1,84 g d'une solution aqueuse d'acide phosphoreux à 50% en poids, puis on chauffe sous azote

à 98°C à la température interne. A cette température, on a  
ajouté séparément et simultanément 461,0 g d'un acide  
acrylique distillé, 132,0 g d'une solution aqueuse de  
peroxodisulfate de sodium à 7% en poids et 196,0 g de solution  
5 aqueuse de bisulfite de sodium à 40% en poids sous agitation.  
L'acide acrylique a été ajouté dans les 4 heures, le  
peroxodisulfate de sodium en 4,25 heures et le bisulfite de  
sodium en 3,75 heures. A l'issue de l'alimentation en acide  
acrylique, 496,0 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de  
10 sodium à 50% en poids ont été ajoutés à 98°C à la température  
interne en 1 heure, suivis d'une polymérisation secondaire à  
98°C pendant 1 heure. Par la suite, la solution de polymère a  
été refroidie à la température ambiante pour obtenir une  
solution de polymère claire, légèrement visqueuse ayant un pH  
15 de 6,9 et une teneur en solides de 43,5%. La masse moléculaire  
moyenne en poids (Mw) est 4450 g/mol.

#### **Utilisation de copolymères comme inhibiteurs de tartre**

20 Les solutions de polymères ont été ajustées à pH 7 avec du  
NaOH dilué.

#### **Exemple 8**

25 Test d'inhibition de carbonate de calcium

Une solution de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  et le copolymère est  
agitée à 70°C et un pH de 8,0-8,5 dans un bain d'eau pendant 2  
h.

Après que la solution encore chaude a été filtrée à travers un filtre Milex à 0,45  $\mu\text{m}$ , la teneur en Ca du filtrat est déterminée par complexométrie ou au moyen d'une électrode  $\text{Ca}^{2+}$ -sélective et l'inhibition de  $\text{CaCO}_3$  est déterminée en % par comparaison avant/après conformément à la formule ci-dessous. Les concentrations des divers ions et du copolymère sont les suivantes:

10	$\text{Ca}^{2+}$	215 mg/L
	$\text{Mg}^{2+}$	43 mg/L
	$\text{HCO}_3^-$	1220 mg/L
	$\text{Na}^+$	460 mg/L
	$\text{Cl}^-$	380 mg/L
	$\text{SO}_4^{2-}$	170 mg/L
15	Polymère	3 mg/L

$$(\%) \text{ d'inhibition } \text{CaCO}_3 = \frac{\text{mg}(\text{Ca}^{2+}) \text{ après 24h} - \text{mg}(\text{Ca}^{2+}) \text{ valeur à blanc après 24h}}{\text{mg}(\text{Ca}^{2+}) \text{ valeur zéro} - \text{mg}(\text{Ca}^{2+}) \text{ valeur à blanc après 24 h}} \times 100$$

20

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1

Tableau 1

Exemple	MS : rapport de poids d'isoprénol	Mw [g/mol] (a)	Mw [g/mol] (b)	% d'inhibition de $\text{CaCO}_3$
1	68 : 32	11 000	26 700	61,3

2	68 : 32	6000	17 300	67,3
3	64 : 36	7500	22 500	67,0
4	64 : 36	4000	10 700	56,7
5	57 : 43	5500	12 000	68,9
Exemples comparatifs				
A	57 : 43	2500	4900	46,7
B	77 : 23	2000	4100	51,0
C acide polyacrylique C	-	4500		60,0

(a) déterminé par GPC par rapport à des normes d'acide polyacrylique

(b) déterminé par GPC par rapport à des normes de poly-  
5 (éthylène glycol)

MS = acide maléique

#### Exemple 9

10 Essais sur l'inhibition de dépôts de sel de Mg basique par la méthode DSL

15 L'effet anti-tartre des copolymères selon l'invention est testé à l'aide d'une version modifiée de la boucle anti-tartre différentielle (DSL), instrument de PSL Systemtechnik. Il s'agit d'un système de blocage de tube sous la forme d'un appareil de laboratoire entièrement automatisé pour sonder les précipités et les dépôts de sels dans les pipelines et les canalisations d'eau. Dans cet appareil, fonctionnant dans un

mode opératoire modifié, une solution de chlorure de magnésium A est mélangée avec une solution de bicarbonate de sodium B, comprenant le polymère à tester, à une température de 120°C et une pression spécifique de 2 bars à un point de mélange dans un rapport volumétrique de 1:1 et pompée à travers un capillaire en acier inoxydable de test à une température constante et à débit constant. La différence de pression entre le point de mélange (extrémité amont du capillaire) et l'extrémité aval du tube capillaire est déterminée. Une augmentation de la différence de pression indique l'entartrage par des sels de magnésium basiques (l'hydromagnésite, la brucite) à l'intérieur du capillaire. Le temps à une augmentation de pression de grandeur définie (0,1 bar) est une mesure de l'effet anti-tartre du polymère utilisé.

15

Les conditions expérimentales sont les suivantes:

Solution A: 100 mM MgCl<sub>2</sub>

Solution B: 200 mM NaHCO<sub>3</sub>

20 Concentration de polymère après mélange de A et B: 10 mg/l

Longueur du capillaire: 2,5 m

Diamètre du capillaire: 0,88 mm

Matériau du capillaire: acier inoxydable

Température: 120°C

25 Débit total: 5 ml/min

Pression du système: 2 bars

Valeur de seuil d'augmentation de la pression: 0,1 bar

Les résultats sont résumés dans le Tableau 2. La moyenne formée à partir de quatre mesures individuelles est rapportée dans chaque cas.

5 Tableau 2

Exemple	MS : isoprénol	Mw g/mol (a)	Mw g/mol (b)	Temps [min]
pas de polymère				4,5
1	68 : 32	11 000	26 700	30,2
3	64 : 36	7500	22 500	41,1
4	64 : 36	4000	10 700	21,2
5	57 : 43	5500	12 000	40,8
	MS : AS : isoprénol			
6	37 : 23 : 40	4000	9200	28,4
	MS : isoprénol : AMPS			
7	44 : 37 : 19	7000	12 700	37,6
Exemples comparatifs	MS : isoprénol			
A	57 : 43	2500	4900	18,5
B	77 : 23	2000	4100	13,4
C acide polyacrylique C		4500		7,1

(a) déterminé par GPC par rapport à des normes d'acide polyacrylique

10 (b) déterminé par GPC par rapport à des normes de poly-  
(éthylène glycol)



- 31 -

MS = acide maléique

AS = acide acrylique

AMPS = acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique

PF 0000072089/MO

**Revendications**

- 5 1. Un procédé de préparation de copolymères acide maléique-  
isoprénol à partir de
- a) 30% à 80% en poids d'acide maléique,  
b) 5% à 60% en poids d'isoprénol,  
10 c) 0% à 30% en poids d'un ou plusieurs autres monomères  
à insaturation éthylénique,
- qui comprend la polymérisation de l'acide maléique,  
l'isoprénol et éventuellement l'autre monomère à  
15 insaturation éthylénique en présence d'un initiateur  
radicalaire redox et d'un agent de transfert de chaîne à  
une température dans la gamme de 10 à 80°C.
- 20 2. Le procédé selon la revendication 1 dans lequel l'ini-  
tiateur redox comprend un peroxyde et un agent réducteur.
3. Le procédé selon la revendication 2 dans lequel l'ini-  
tiateur redox comprend en outre un sel de fer.
- 25 4. Le procédé selon la revendication 2 ou 3 dans lequel  
l'initiateur redox comprend de l'hydrogène peroxyde.
5. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à

4, dans lequel l'initiateur redox comprend de l'hydroxyméthanesulfinate de sodium ou de l'acide 2-hydroxy-2-sulfinatoacétique de sodium comme agent réducteur.

- 5           6.    Le procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel l'agent de transfert de chaîne comprend un composé mercapto.
- 10           7.    Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le procédé est réalisé en mode semi-continu d'addition de courant d'alimentation dans lequel l'acide maléique et aussi éventuellement une partie de l'isoprénol est présent dans la charge initiale et au moins une partie de l'isoprénol est ajoutée en tant que
- 15           courant d'alimentation.
8.    Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'acide maléique et l'isoprénol sont entièrement compris dans la charge initiale.
- 20           9.    Le procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel au moins une partie du monomère à insaturation éthylénique supplémentaire est ajoutée comme courant d'alimentation.
- 25           10.   Le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans lequel au moins une partie de l'agent de transfert de chaîne est ajoutée en tant que courant d'alimentation.

11. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans lequel au moins une partie de l'agent réducteur est ajoutée en tant que courant d'alimentation.
- 5
12. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans lequel au moins une partie du peroxyde est ajoutée en tant que courant d'alimentation.
- 10
13. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, dans lequel un sel de fer est compris dans la charge initiale.
14. Un copolymère acide maléique-isoprénol pouvant être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.
- 15
15. L'utilisation du copolymère acide maléique-isoprénol selon la revendication 14 comme inhibiteur de tartre dans un système de conduite d'eau.
- 20
16. L'utilisation selon la revendication 15 dans des systèmes de dessalement d'eau de mer, des systèmes de dessalement d'eau saumâtre, des systèmes de refroidissement à eau et des systèmes d'eau d'alimentation de chaudières.
- 25