

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 125 042**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **21 07500**

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 233/09** (2020.12), C 07 C 231/02, C 08 F 22/
38, C 08 L 33/26

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Procédé d'obtention d'alkyl(méth)acrylamide substitué biosourcé.

②② Date de dépôt : 09.07.21.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 13.01.23 Bulletin 23/02.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 12.04.24 Bulletin 24/15.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *SNF SA Société anonyme à conseil
d'administration* — FR.

⑦② Inventeur(s) : FAVERO Cédric et KIEFFER
Johann.

⑦③ Titulaire(s) : SNF Group Société anonyme à conseil
d'administration.

⑦④ Mandataire(s) : LAURENT & CHARRAS.

FR 3 125 042 - B1



Description

Titre de l'invention : Procédé d'obtention d'alkyl(méth)acrylamide substitué biosourcé

Domaine de l'invention

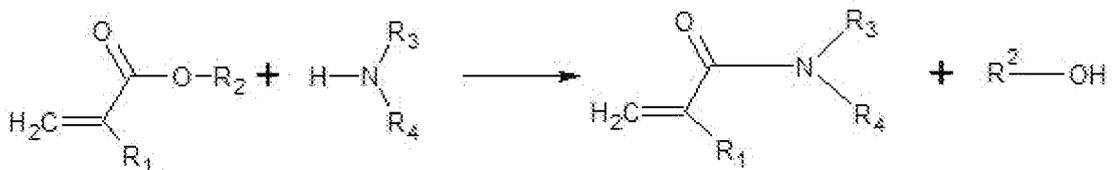
[0001] La présente invention concerne un procédé d'obtention d'alkyl(méth)acrylamide substitué biosourcé comprenant la réaction entre de l'acide (méth)acrylique ou un de ses esters d'une part, et une alkylamine primaire ou secondaire d'autre part, l'un des deux, préférentiellement les deux, étant au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile. L'invention concerne un monomère d'alkyl(méth)acrylamide substitué biosourcé ainsi qu'un polymère biosourcé obtenu à partir d'au moins un monomère d'alkyl(méth)acrylamide substitué biosourcé selon l'invention. L'invention concerne enfin l'utilisation des polymères biosourcés de l'invention dans différents domaines techniques.

Etat antérieur de la technique

[0002] Les monomères à insaturation éthylénique comme les alkyl(méth)acrylamides substitués sont largement utilisés dans la fabrication de polymères hydrosolubles ou hydrogonflants.

[0003] Les alkyl(méth)acrylamides substitués sont généralement obtenus selon le schéma réactionnel ci-dessous.

[0004] [Chem.1]



[0005] Où $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 , $\text{R}_2 = \text{H}$, chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, ou Cl , $\text{R}_3 = \text{H}$, ou chaîne alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone, $\text{R}_4 =$ chaîne alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone, ou alkylamine contenant 1 à 4 atomes de carbone (diméthylaminopropyl), ou alkanol amine contenant 1 à 4 atomes de carbone. Les chaînes aliphatiques peuvent être linéaires, branchées ou cycliques. Généralement elles sont linéaires.

[0006] R_3 et R_4 peuvent constituer un cycle hétérocycle comprenant de 4 à 6 atomes de carbone. C'est notamment le cas pour la morpholine.

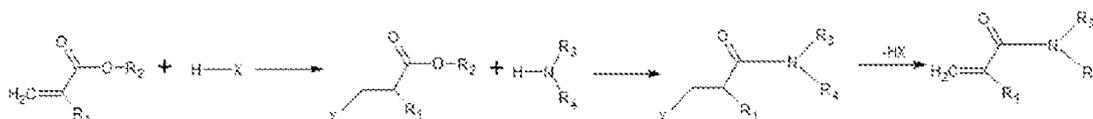
[0007] Plusieurs variantes existent en fonction de la nature de R_2 .

[0008] Dans le cas où R_2 est un halogène, généralement un chlore, les

alkyl(méth)acrylamides substitués sont synthétisés par la réaction de Schautten Baumann où du chlorure d'acryloyl est mis en contact avec une alkylamine et une base. La synthèse peut se dérouler en phase aqueuse ou en phase solvant. La base est utilisée pour neutraliser l'acide chlorhydrique qui est généré en sous-produit. Cette base peut être de la soude, de la potasse, un carbonate de sodium ou une base organique comme de la triéthylamine. Le chlorure d'acryloyl est quant à lui issu de la chloration d'acide acrylique, l'agent de chloration pouvant être du phosgène (oxychlorure de carbone), du chlorure de thionyl, du trichlorure de phosphore ou du pentachlorure de phosphore. Les documents suivants décrivent cette voie : EP 0 115 703, US 5,324,765 et JP-2013-95666.

[0009] Il est connu que la réaction directe entre une alkylamine avec de l'acide acrylique, ou un de ses esters, conduite à la formation d'adduit de Michael. Pour pallier cet inconvénient, une voie de synthèse alternative a été développée selon le schéma réactionnel suivant :

[0010] [Chem.2]



[0011] R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont identiques à la description précédente. X est avantageusement un alcoxy ou une amine aliphatique, plus préférentiellement X est $\text{CH}_3\text{O}-$ ou HNR_3R_4 plus préférentiellement HNR_3R_4 .

[0012] La synthèse se déroule en trois étapes, avec premièrement la réaction entre un ester acrylique et un agent protecteur de formule générique HX pour former un intermédiaire. Cet intermédiaire est ensuite réagi avec une alkylamine pour former un second intermédiaire. Enfin, ce dernier intermédiaire est soumis à une réaction chimique afin de casser la liaison entre le carbone terminal et l'agent protecteur X, de manière à générer une double liaison. Cette étape est généralement appelée réaction de rétro Michael.

[0013] Les agents protecteurs peuvent être de différentes natures, par exemple le document JP 2015-209419 décrit l'utilisation d'une alkylamine. Cette alkylamine est généralement de même nature que l'amine servant à synthétiser l'intermédiaire 2. Le document US 4,237,067 décrit quant à lui l'utilisation d'un hydroxyde comme agent protecteur. Le document EP 1 357 05 décrit l'utilisation d'un alcool comme agent protecteur.

[0014] Dans l'ensemble de ces documents, l'étape dite de rétro Michael générant ainsi la double liaison doit se faire à très haute température selon un procédé de pyrolyse. La haute température utilisée génère un ensemble de sous-produits et induit des polymé-

risations du milieu réactionnel.

- [0015] De plus, les conversions ne sont généralement pas totales, et l'agent protecteur issu de la pyrolyse réagit de nouveau avec l'alkyl(méth)acrylamide généré lors de la pyrolyse, pour synthétiser de nouveau du second intermédiaire. Pour pallier ces inconvénients, les différents documents précédents décrivent également l'utilisation de catalyseur pour baisser les températures nécessaires à l'étape de pyrolyse, ou à des systèmes de purification par distillation pour séparer les adduits de Michael avec le produit d'intérêt. Les alkyl(méth)acrylamides substitués étant par nature des monomères réactifs, une fraction du mélange à séparer polymérise, ce qui se traduit par une perte de rendement, par la génération d'un polymère qui doit être détruit, et par une perte de productivité de l'unité de production induit par l'arrêt de la colonne de distillation pour nettoyage.
- [0016] L'obtention d'ester de l'acide acrylique est réalisée par estérification entre de l'acide acrylique et un alcool, généralement catalysée avec un acide tel que de l'acide paratoluène sulfonique, une résine Nafion, de l'acide sulfurique, ou de l'acide méthane sulfonique comme par exemple dans le document WO 2015/015100.
- [0017] Il existe de nombreux documents brevets décrivant l'obtention d'acide acrylique d'origine biosourcée, comme par exemple le document US 2010/0168471 qui décrit la transformation du glycérol en acide acrylique, et le document WO 2012/074818 qui décrit la fermentation de biomasse pour obtenir un intermédiaire acide 3-hydroxypropionique, ce dernier étant un précurseur chimique de l'acide acrylique.
- [0018] L'obtention d'alkylamine est réalisée par réaction entre un alcool et de l'ammoniaque. Par exemple, dans le cas de la diméthylamine, du méthanol est réagi avec de l'ammoniaque, comme décrit dans le document US 4,582,936.
- [0019] Le méthanol est obtenu par vaporeformage du méthane, ou via l'oxydation partielle du méthane. Dans le cas de la diéthylamine, de l'éthanol est réagi avec de l'ammoniaque, comme décrit dans le document US 4,314,084. L'éthanol est obtenu par hydratation directe de l'éthylène. Dans le cas de la diisopropylamine, de l'isopropanol est réagi avec de l'ammoniaque, comme décrit dans le document CN107459465. L'isopropanol est obtenu par une réduction de l'acétone avec de l'hydrogène, ou par hydratation directe du propylène.
- [0020] Dans le cas de la morpholine, du diéthylène glycol est réagi avec de l'ammoniaque, comme décrit dans le document US 4,739,051. Le diéthylène glycol est quant à lui obtenu à partir d'oxyde éthylène, ce dernier étant obtenu par oxydation de l'éthylène. L'éthylène d'origine fossile contient diverses impuretés, qui subsistent ou sont transformées dans le procédé de production de l'oxyde d'éthylène et donc de la morpholine.
- [0021] Dans le cas particulier de la N, N diméthylaminopropylamine, de l'acrylonitrile est

réagi avec de la diméthylamine pour obtenir un intermédiaire diméthylaminopropionitrile qui est ensuite hydrogéné, comme décrit dans le brevet US 7,723,547.

[0022] L'acrylonitrile est actuellement produit par un procédé d'ammoxidation, couramment appelé procédé SOHIO, par réaction entre du propylène et de l'ammoniaque, tel que décrit dans le brevet US 2,904,580.

[0023] Le propylène est une oléfine d'origine fossile, et est actuellement produit par vapo-craquage de naphtha, lui-même étant issu du raffinage de pétrole brut. Plus récemment, et avec l'avènement de la production de gaz de schiste, il a été décrit différents procédés de déshydrogénation du propane pour produire du propylène. Le propylène d'origine fossile contient diverses impuretés, qui subsistent ou sont transformées dans le procédé d'ammoxidation.

[0024] Le problème que se propose de résoudre l'invention est de proposer un nouveau procédé amélioré de production d'alkyl(méth)acrylamide substitué.

Résumé de l'invention

[0025] De manière tout à fait surprenante, la Demanderesse a observé que l'utilisation d'acide (méth)acrylique ou d'un de ses esters au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile, et/ou d'une alkylamine au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile, dans un procédé d'obtention d'alkyl(méth)acrylamide substitué permet d'améliorer notablement le procédé et la qualité du monomère obtenu, et ainsi améliorer leur polymérisation et les performances applicatives des polymères.

[0026] Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, la Demanderesse avance la possibilité que la nature différente des impuretés entre d'origine fossile et un composé d'origine renouvelable et non fossile est à l'origine de ces effets techniques inattendus.

[0027] La Demanderesse a particulièrement observé cette amélioration lorsque l'acide (méth)acrylique utilisé lors du procédé ou l'acide (méth)acrylique utilisé pour obtenir l'ester d'acide (méth)acrylique correspondant, ce dernier étant utilisé dans le procédé de l'invention, est obtenu selon un procédé comprenant au moins une étape de bioconversion par voie enzymatique.

[0028] L'invention a tout d'abord pour objet un procédé d'obtention d'alkyl(méth)acrylamide substitué comprenant la réaction entre de l'acide (méth)acrylique ou d'un de ses esters d'une part, et une alkylamine primaire ou secondaire d'autre part, l'un des deux, préférentiellement les deux, étant au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile. De manière préférée, le procédé comprend au moins une étape d'obtention de l'acide (méth)acrylique par bioconversion en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme.

[0029] Le terme « alkyl(méth)acrylamide » désigne les alkylacrylamide et alkylméthacrylamide, dont l'atome d'azote est monosubstitué ou disubstitué.

- [0030] L'invention a également pour objet un bio-alkyl(méth)acrylamide substitué obtenu par réaction entre de l'acide (méth)acrylique ou d'un de ses esters d'une part, et une alkylamine primaire ou secondaire d'autre part, l'un des deux, préférentiellement les deux, étant au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile.
- [0031] L'invention a également pour objet un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un bio-alkyl(méth)acrylamide substitué obtenu par le procédé selon l'invention, ou obtenu par polymérisation d'au moins un bio-alkyl(méth)acrylamide substitué selon l'invention. L'invention a aussi pour objet l'utilisation du polymère selon l'invention dans différents domaines techniques.
- [0032] Grâce à la présente invention, il est possible d'atteindre des objectifs environnementaux inhérents aux nouvelles innovations techniques. Dans le cas présent, l'utilisation de matière première d'origine renouvelable et non fossile permet d'optimiser de manière significative le procédé. Il permet également d'obtenir des biomonomères polymérisables, lesquels offrent des performances améliorées inattendues.

Exposé détaillé de l'invention

- [0033] Dans le cadre de l'invention, on désigne par les termes « d'origine renouvelable et non fossile », l'origine d'un composé chimique issu de la biomasse ou de gaz de synthèse (syngas), c'est-à-dire étant le résultat d'une ou plusieurs transformations chimiques effectuées sur une ou plusieurs matières premières ayant une origine naturelle, et non fossile. Les termes « biosourcée » ou « bio-ressourcée » peuvent aussi être utilisés pour caractériser l'origine renouvelable et non fossile d'un composé chimique. L'origine renouvelable et non fossile d'un composé inclut les matières premières renouvelables et non fossiles provenant de l'économie circulaire, et qui ont été préalablement recyclées, une ou plusieurs fois, lors d'un processus de recyclage de matière issue de la biomasse, comme par exemple des matières issues de la dépolymérisation de polymère ou de transformation d'huile de pyrolyse.
- [0034] Selon l'invention, la qualité d'« au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile » d'un composé signifie une teneur en carbone biosourcé préférentiellement comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dudit composé.
- [0035] Dans le cadre de l'invention, on utilise la norme ASTM D6866-21, méthode B pour caractériser la nature biosourcée d'un composé chimique, et déterminer la teneur en carbone biosourcé dudit composé. La valeur est exprimée en pourcentage en poids de carbone biosourcé par rapport au poids total de carbone dans ledit composé.
- [0036] La norme ASTM D6866-21 est une méthode de test qui enseigne comment mesurer expérimentalement la teneur en carbone biosourcé des solides, liquides et échantillons gazeux par analyse au radiocarbone.
- [0037] Cette norme utilise principalement la technologie de l'AMS (« Accelerator Mass

Spectrometry » en anglais), la spectrométrie de masse par accélérateur. Cette technique est utilisée pour mesurer naturellement les radionucléides présents dans un échantillon, dans lequel les atomes sont ionisés, puis accélérés à hautes énergies, puis séparés, et individuellement comptés dans des collectionneurs de Faraday. Cette séparation à haute énergie est extrêmement efficace pour filtrer les interférences isobares, de sorte que l'AMS est capable de mesurer avec précision l'abondance de carbone 14 par rapport au carbone 12 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) à une précision de $1 \cdot 10^{-15}$.

- [0038] La méthode B de la norme ASTM D6866-21 utilise l'AMS et l'IRMS (« Isotope Ratio Mass Spectroscopy » en anglais, c'est-à-dire la spectroscopie de masse à ratio isotopique). La méthode de test permet de distinguer directement les atomes de carbone issu du carbone contemporain des atomes de carbone d'origine fossile. Une mesure de la teneur en carbone 14 par rapport au carbone 12 ou la teneur en carbone 14 par rapport au carbone 13 d'un produit est déterminée par rapport à un matériau de référence moderne à base de carbone accepté par la communauté de datation au radiocarbone telle que le matériau Standard Reference Material (SRM) 4990C (acide oxalique) de l'institut NIST.
- [0039] La méthode de préparation des échantillons est décrite dans la norme et ne requiert pas de commentaire particulier car elle correspond à une procédure couramment utilisée.
- [0040] L'analyse, l'interprétation et les rapports de résultats sont décrits ci-après. Les rapports isotopiques de la teneur en carbone 14 par rapport au carbone 12 ou la teneur en carbone 14 par rapport au carbone 13 sont mesurés en utilisant l'AMS. Les rapports isotopiques de la teneur en carbone 14 par rapport au carbone 12 ou la teneur en carbone 14 par rapport au carbone 13 sont déterminés par rapport à un standard traçable au NIST SRM 4990C étalon de référence moderne. La « fraction de moderne » (fM) représente la quantité de carbone 14 dans le produit testé par rapport à la norme moderne. Il est le plus souvent appelé pourcentage de carbone moderne (pMC), le pourcentage équivalent à fM (par exemple, fM 1 = 100 pMC).
- [0041] Toutes les valeurs de pMC obtenues à partir des analyses de radiocarbone doivent être corrigées pour le fractionnement isotopique à l'aide d'un isotope stable donné. La correction doit être effectuée à l'aide des valeurs de teneur en carbone 14 par rapport au carbone 13 déterminées directement grâce à l'AMS lorsque cela est possible. Si cela n'est pas possible, la correction doit être effectuée en utilisant le delta 13C ($\delta^{13}\text{C}$) mesuré par IRMS, CRDS (« Cavity Ring Down Spectroscopy » en anglais, soit spectroscopie à cavité optique) ou toute autre technologie équivalente qui peut fournir de la précision à plus ou moins 0,3 pour mille.
- [0042] Le « zéro pMC » représente l'absence totale de ^{14}C mesurable dans un matériau au-dessus des signaux de fond indiquant ainsi une source de carbone fossile (par exemple,

à base de pétrole). Une valeur de 100 pMC indique une source de carbone entièrement « moderne ». Une valeur pMC entre 0 et 100 indique une proportion de carbone dérivé de source fossile par rapport à une source « moderne ».

- [0043] La pMC peut être supérieure à 100% en raison des effets persistants, mais diminuants, de l'injection de ^{14}C dans l'atmosphère causés par des programmes d'essais nucléaires atmosphériques. Les valeurs de pMC doivent être ajustées par un facteur de correction atmosphérique (REF) pour obtenir le vrai contenu biosourcé de l'échantillon.
- [0044] Le facteur de correction est basé sur l'excès d'activité ^{14}C dans l'atmosphère à l'époque des tests. Une valeur REF de 102 pMC a été déterminée pour 2015 sur la base des mesures de CO_2 dans l'air dans une zone rurale des Pays-Bas (Lutjewad, Groningen). La première version de cette norme (ASTM D6866-04) en 2004 avait référencé une valeur de 107,5 pMC et la version ultérieure ASTM D6866-10 (2010) avait référencé une valeur de 105 pMC. Ces points de données correspondent à une baisse de 0,5 pMC par an. Par conséquent, le 2 janvier de chaque année, les valeurs du tableau 1 ci-après sont utilisés comme valeur REF jusqu'en 2019, reflétant la même diminution de 0,5 pMC par an. Les valeurs REF (pMC) pour 2020 et 2021 ont été déterminés à 100,0 sur la base de mesures continues aux Pays-Bas (Lutjewad, Groningen) jusqu'en 2019. Les références pour la communication des données sur le rapport isotopique du carbone sont données ci-après pour ^{14}C et ^{13}C , respectivement Roessler, N., Valenta, R. J., and van Cauter, S., "Time-resolved Liquid Scintillation Counting", *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Ross, H., Noakes, J. E., and Spaulding, J. D., Eds., Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1991, pp. 501-511. Allison, C. E., Francy, R. J., and Meijer, H. A. J., "Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements", International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, *IAEATECHDOC- 825*, 1995.
- [0045] Le calcul de la teneur en carbone biosourcé en % est effectué en divisant pMC par REF et en multipliant le résultat par 100. Par exemple, $[102 \text{ (pMC)} / 102 \text{ (REF)}] \times 100 = 100\%$ de carbone biosourcé. Les résultats sont indiqués en pourcentage en poids de carbone biosourcé par rapport au poids total de carbone dans ledit composé.

[0046] [Tableaux1]

Année REF	pMC
2015	102,0
2016	101,5
2017	101,0
2018	100,5
2019	100,0
2020	100,0
2021	100,0

[0047] Tableau 1 : Référence de pourcentage de carbone moderne (pMC)

[0048] Dans le cadre de l'invention, on entend par le terme « ségrégué », un flux de matière distinctif et distinguable des autres flux de matière dans une chaîne de valeur (par exemple dans un procédé de fabrication d'un produit), et de ce fait considéré comme faisant partie d'un ensemble de matière ayant une nature équivalente, de telle sorte que l'on peut suivre et garantir tout au long de cette chaîne de valeur la même origine de la matière, ou sa fabrication selon un même standard ou une même norme.

[0049] Cela correspond par exemple à l'achat par un chimiste d'alkylamine (primaire ou secondaire) 100% biosourcé exclusivement à un seul fournisseur lequel garantit l'origine biosourcé à 100% de l'alkylamine livré, et le traitement de manière distincte des autres potentielles sources d'alkylamine par ledit chimiste transformant cette alkylamine 100% biosourcé pour produire un composé chimique. Si le composé chimique produit est uniquement fabriqué à partir de ladite alkylamine 100% biosourcé, alors le composé chimique est 100% d'origine biosourcé.

[0050] Dans le cadre de l'invention, on entend par le terme « non ségrégué », par opposition au terme « ségrégué », un flux de matière ne pouvant pas être distingué des autres flux de matière dans une chaîne de valeur.

[0051] Afin de mieux comprendre cette notion de ségrégation, il est utile de rappeler quelques bases concernant l'économie circulaire et son application pratique dans les procédés, notamment de transformation chimique.

[0052] Selon l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie), l'économie circulaire peut se définir comme un système économique d'échange et de production qui, à tous les stades du cycle de vie des produits (biens et services), vise à augmenter l'efficacité de l'utilisation des ressources et à diminuer l'impact sur l'environnement tout en développant le bien être des individus. Autrement dit c'est un système économique dédié à l'efficacité et à la durabilité qui minimise le gaspillage en optimisant la valeur que génèrent les ressources. Elle s'appuie fortement sur diverses méthodes de conservation et de recyclage pour se détacher de l'approche actuelle, plus linéaire, qui consiste à « saisir, produire et jeter ».

- [0053] Dans le domaine de la chimie, qui est la science de la transformation d'une substance en une autre substance, cela se traduit par la réutilisation d'une matière ayant déjà servie à la fabrication d'un produit. Théoriquement tous les produits chimiques peuvent être isolés et donc recyclés de manière distincte des autres produits chimiques. La réalité notamment industrielle est plus complexe et fait que même isolé, le composé ne peut très souvent pas être distingué du même composé provenant d'une autre origine, rendant la traçabilité de la matière recyclée complexe.
- [0054] C'est pour cette raison qu'ont été développés différents modèles de traçabilité tenant compte de cette réalité industrielle, permettant aux utilisateurs de l'industrie chimique de gérer leurs flux de matières en connaissance de cause, et permettant aux clients finaux de comprendre et connaître de manière simple l'origine des matières ayant servi à produire un objet ou une denrée.
- [0055] Ces modèles ont été développés pour créer de la transparence et de la confiance tout au long de la chaîne de valeur. Finalement, cela permet aux utilisateurs finaux ou aux clients de choisir une solution plus durable sans avoir la capacité eux-mêmes de contrôler chaque aspect du procédé, en connaissant la proportion d'un composant souhaité (par exemple de nature biosourcée) dans un objet ou une denrée.
- [0056] Un de ces modèles est la « ségrégation » dont nous avons donné une définition précédemment. Certains exemples connus pour lesquels ce modèle s'applique sont le verre et certains métaux pour lesquels il est possible de suivre de manière distincte les flux de matière.
- [0057] Mais les produits chimiques sont souvent utilisés en combinaisons complexes, et les cycles distincts sont très souvent difficiles à mettre en place, notamment pour des raisons de coûts prohibitifs et de gestion ultra complexe des flux, ce qui fait que le modèle de la « ségrégation » n'est pas toujours applicable.
- [0058] Par conséquent lorsqu'il n'est pas possible de distinguer les flux de matière, on applique d'autres modèles que l'on regroupera sous le terme « non ségrégué(s) » et qui consistent par exemple à prendre en compte de manière comptable la proportion d'un flux spécifique par rapport aux autres flux, sans pour autant séparer physiquement les flux. On peut citer par exemple l'approche de la balance des masses ou des poids (en anglais « Mass Balance Approach »).
- [0059] L'approche de la balance des masses ou des poids consiste à faire un suivi comptable précis de la proportion d'une catégorie (par exemple « recyclé ») par rapport à un ensemble dans un système de production afin d'assurer, sur la base d'un livre de compte auditable, une attribution proportionnée et appropriée du contenu de ladite catégorie dans un produit fini.
- [0060] Cela peut correspondre par exemple à l'achat par un chimiste d'alkylamine (primaire ou secondaire) biosourcé à 50% à un fournisseur garantissant, selon l'approche de la

balance des masses ou des poids, que dans l'alkylamine livrée, 50% de l'alkylamine a une provenance biosourcée, et de facto 50% n'a pas une origine biosourcée, et l'utilisation par ledit chimiste de cette alkylamine biosourcée à 50% avec un autre flux d'alkylamine 0% biosourcée, les deux flux ne pouvant plus être distingués à un moment de la production, à cause d'un mélange par exemple. Si le composé chimique produit est fabriqué à partir de 50% en poids d'alkylamine garantie 50% biosourcée, et de 50% en poids d'alkylamine 0% biosourcée, alors le composé chimique est 25% biosourcée.

[0061] Pour garantir les chiffres affichés de taux de « biosourcée » par exemple, et encourager l'utilisation de matières premières recyclées dans la production de nouveaux produits, un ensemble de règles partagées et normalisées à l'échelle mondiale (ISCC+, ISO 14020) a été développé permettant de gérer de manière fiable les flux de matière.

[0062] Dans le cadre de l'invention, on entend par le terme « recyclé », l'origine d'un composé chimique issu d'un procédé de recyclage d'une matière considérée comme un déchet, c'est-à-dire étant le résultat d'une ou plusieurs transformations effectuées lors d'au moins un procédé de recyclage sur au moins une matière généralement considérée comme un déchet.

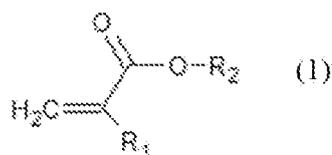
[0063] On entend par le terme « polymère hydrosoluble » un polymère qui donne une solution aqueuse claire lorsqu'il est dissous sous agitation à 25°C et avec une concentration de 20 g.L⁻¹ dans l'eau.

Procédé selon l'invention

[0064] La présente invention concerne un procédé d'obtention d'alkyl(méth)acrylamide substitué comprenant la réaction entre de l'acide (méth)acrylique ou d'un de ses esters d'une part, et une alkylamine primaire ou secondaire d'autre part, l'un des deux, préférentiellement les deux, étant au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile. Lorsque l'on parle de l'origine renouvelable et non fossile de l'un ou des deux, on entend l'origine renouvelable et non fossile de l'acide (méth)acrylique ou d'un de ses esters, et/ou l'origine renouvelable et non fossile de l'alkylamine primaire ou secondaire.

[0065] Dans l'ensemble de l'invention, l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters est préférentiellement choisi parmi les composés de formule (1)

[0066] [Chem.3]



[0067] Dans laquelle R₁ = H ou CH₃, R₂ = H, chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone. De préférence R₂ = CH₃.

[0068] Dans l'ensemble de l'invention, l'alkylamine (primaire ou secondaire) est préférentiellement choisi parmi les alkylamines de formule (2)

[0069] [Chem.4]



[0070] Dans laquelle $R_3 = H$; ou chaîne alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone ; $R_4 =$ chaîne alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone, ou un groupement alkyl-amine contenant 1 à 4 atomes de carbone (avantagusement diméthylaminopropyl), ou alkanol amine (aminoalcool) contenant 1 à 4 atomes de carbone ; ou R_3 et R_4 forment un hétérocycle de 4 à 6 atomes de carbone. Dans ce dernier cas, l'alkylamine de formule (2) peut être la tétrahydro-1,4-oxazine (morpholine). De préférence, (i) R_3 et R_4 sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe méthyl, éthyl, ou isopropyl, ou (ii) R_3 et R_4 forment un hétérocycle de 4 à 6 atomes de carbone, préférentiellement la morpholine, ou (iii) $R_3 = H$ et $R_4 =$ diméthylaminopropyl.

[0071] R_1 est préférentiellement H dans le cas où (i) $R_3 = R_4$ sont indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyl, éthyl, ou isopropyl, ou (ii) R_3 et R_4 forment un hétérocycle pour représenter la tétrahydro-1,4-oxazine (morpholine).

[0072] Dans le cas où $R_3 = H$ et $R_4 =$ diméthylaminopropyl, R_1 est préférentiellement CH_3 .

[0073] Dans R_2 , R_3 et R_4 , les chaînes aliphatiques peuvent être linéaires, branchées ou cycliques. Elles sont préférentiellement linéaires.

[0074] Dans la présente description, les expressions « entre X et Y » et « de X à Y » incluent les bornes X et Y.

[0075] Dans l'ensemble de l'invention, la teneur en carbone biosourcé d'un composé pour lequel il est spécifié qu'il est au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile, ou pour lequel la teneur en carbone biosourcé est spécifiée, par rapport au poids total de carbone dans ledit composé, est de 5% en poids à 100% en poids, et de préférence de 10% en poids à 100% en poids, de préférence de 15% en poids à 100% en poids, de préférence de 20% en poids à 100% en poids, de préférence de 25% en poids à 100% en poids, de préférence de 30% en poids à 100% en poids, de préférence de 35% en poids à 100% en poids, de préférence de 40% en poids à 100% en poids, de préférence de 45% en poids à 100% en poids, de préférence de 50% en poids à 100% en poids, de préférence de 55% en poids à 100% en poids, de préférence de 60% en poids à 100% en poids, de préférence de 65% en poids à 100% en poids, de préférence de 70% en poids à 100% en poids, de préférence de 75% en poids à 100% en poids, de préférence de 80% en poids à 100% en poids, de préférence de 85% en poids à 100% en poids, de préférence de 90% en poids à 100% en poids, de préférence de 95% en poids à 100%

en poids, de préférence de 97% en poids à 100% en poids, de préférence de 99% en poids à 100% en poids, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.

- [0076] Dans l'invention et dans les différents modes de réalisation ci-après exposés, l'alkyl(méth)acrylamide substitué obtenu selon le procédé de l'invention a préférentiellement une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ledit alkyl(méth)acrylamide substitué, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.
- [0077] Dans l'invention et dans les différents modes de réalisation ci-après exposés, l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters a préférentiellement une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ledit (méth)acrylique ou l'un de ses esters, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.
- [0078] Dans l'invention et dans les différents modes de réalisation ci-après exposés, l'alkylamine a une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ladite alkylamine, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.
- [0079] Dans l'invention et dans les différents modes de réalisation ci-après exposés, l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters est préférentiellement totalement d'origine renouvelable et non fossile. L'alkylamine est préférentiellement totalement d'origine renouvelable et non fossile. De manière préférée, l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et l'alkylamine sont préférentiellement totalement d'origine renouvelable et non fossile. Enfin de manière préférée, l'alkyl(méth)acrylamide substitué obtenu selon le procédé de l'invention est préférentiellement totalement d'origine renouvelable et non fossile.
- [0080] Comme précédemment exposé, la Demanderesse a particulièrement observé une amélioration du procédé lorsque l'acide (méth)acrylique utilisé lors du procédé ou dans la préparation de l'ester d'acide (méth)acrylique correspondant et utilisé dans le procédé de l'invention, est obtenu selon un procédé comprenant au moins une étape de bioconversion par voie enzymatique.
- [0081] Ainsi, dans un mode particulièrement préféré, l'invention concerne un procédé d'obtention d'alkyl(méth)acrylamide substitué comprenant la réaction entre de l'acide (méth)acrylique ou un de ses esters d'une part, et une alkylamine primaire ou secondaire d'autre part, l'un des deux, préférentiellement les deux, étant au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile, ledit procédé comprenant une étape d'obtention de l'acide (méth)acrylique par un procédé biologique comprenant au moins une étape de bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur

comprenant au moins une enzyme, ledit acide (méth)acrylique pouvant ensuite être transformé en un ester de l'acide acrylique correspondant.

- [0082] Dans l'invention et dans les différents modes de réalisation ci-après exposés, on entend par procédé biologique un procédé comprenant au moins une étape de bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme, préférentiellement un procédé comprenant au moins deux étapes de bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme.
- [0083] Dans ce mode préféré de l'invention, le bio-acide (méth)acrylique est préférentiellement obtenu selon un procédé d'obtention biologique soit à partir de 3-hydroxypropionitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile, soit à partir de (méth)acrylonitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile, ledit procédé biologique comprenant au moins une étape de bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme.
- [0084] Dans un premier mode de ce mode préféré, le bio-acide (méth)acrylique est obtenu selon un procédé d'obtention biologique à partir de 3-hydroxypropionitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile.
- [0085] Dans une première variante de ce premier mode, le 3-hydroxypropionitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile est transformé en 3-hydroxypropionamide par bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme nitrile hydratase, ledit 3-hydroxypropionamide étant ensuite transformé en sel d'acide 3-hydroxypropionique par bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme amidase, ledit sel d'acide 3-hydroxypropionique étant transformé en acide 3-hydroxypropionique, ledit acide 3-hydroxypropionique étant transformé enfin en acide acrylique.
- [0086] Dans l'ensemble de l'invention, l'enzyme nitrile hydratase est préférentiellement synthétisée par un micro-organisme du type *Bacillus*, *Bacteridium*, *Micrococcus*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Xanthobacter*, *Streptomyces*, *Rhizobium*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Erwinia*, *Aeromonas*, *Citrobacter*, *Achromobacter*, *Agrobacterium*, *Pseudonocardia*, *Rhodococcus*, *Comamonas*, *Saccharomyces*, *Dietzia*, *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Escherichia*, *Agrobacterium*, *Mycobacterium*, *Methylophilus*, *Propionibacterium*, *Actinobacillus*, *Megasphaera*, *Aspergillus*, *Candida* ou *Fusarium*, de préférence *Rhodococcus rhodochrous*, et plus préférentiellement *Rhodococcus rhodochrous* J1.
- [0087] Dans l'ensemble de l'invention, l'enzyme amidase est préférentiellement synthétisée par les micro-organismes suivants : *Rhodococcus erythropolis*, *Pseudomonas methylotropha*, *Rhodococcus rhodochrous* ou *Comamonas testosteroni*, et plus préféren-

tiellement *Rhodococcus rhodochrous*.

- [0088] Dans une deuxième variante de ce premier mode, le 3-hydroxypropionitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile est transformé en sel d'acide 3-hydroxypropionique par bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme nitrilase, ledit sel d'acide 3-hydroxypropionique étant transformé en acide 3-hydroxypropionique, ledit acide 3-hydroxypropionique étant transformé enfin en acide acrylique.
- [0089] Dans l'ensemble de l'invention, l'enzyme nitrilase est préférentiellement synthétisée par un micro-organisme du type *Bacillus*, *Bacteridium*, *Micrococcus*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Xanthobacter*, *Streptomyces*, *Rhizobium*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Erwinia*, *Aeromonas*, *Citrobacter*, *Achromobacter*, *Agrobacterium*, *Pseudonocardia*, *Rhodococcus*, *Comamonas*, *Saccharomyces*, *Dietzia*, *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Escherichia*, *Agrobacterium*, *Mycobacterium*, *Methylophilus*, *Propionibacterium*, *Actinobacillus*, *Megasphaera*, *Aspergillus*, *Candida* ou *Fusarium*, de préférence *Rhodococcus rhodochrous*.
- [0090] Dans une troisième variante de ce premier mode, le 3-hydroxypropionitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile est transformé en 3-hydroxypropionamide par bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme nitrile hydratase, ledit 3-hydroxypropionamide étant ensuite transformé en sel d'acide 3-hydroxypropionique par bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme amidase, ledit sel d'acide 3-hydroxypropionique étant transformé en sel d'acrylate, ledit sel d'acrylate étant transformé enfin en acide acrylique.
- [0091] Dans une quatrième variante de ce premier mode, le 3-hydroxypropionitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile est transformé en sel d'acide 3-hydroxypropionique par bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme nitrilase, ledit sel d'acide 3-hydroxypropionique étant transformé en sel d'acrylate, ledit sel d'acrylate étant transformé enfin en acide acrylique.
- [0092] L'acide (méth)acrylique peut ensuite être transformé en un ester d'acide acrylique par les méthodes connues.
- [0093] Dans un deuxième mode de ce mode préféré, le bio-acide (méth)acrylique est obtenu selon un procédé d'obtention biologique à partir de (méth)acrylonitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile.
- [0094] Dans une première variante du deuxième mode de réalisation, le bio-acide (méth)acrylique est obtenu à partir de sel de (méth)acrylate, lui-même obtenu directement à partir de (méth)acrylonitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile par un procédé biologique comprenant au moins une étape d'hydrolyse en-

zymatique dudit (méth)acrylonitrile en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme nitrilase.

- [0095] Dans une deuxième variante du deuxième mode de réalisation, le bio-acide (méth)acrylique est obtenu à partir de sel de (méth)acrylate, lui-même obtenu à partir de (méth)acrylamide, lui-même obtenu à partir de (méth)acrylonitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile, par un procédé biologique comprenant au moins une étape d'hydrolyse enzymatique dudit (méth)acrylamide en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme amidase pour obtenir le sel de (méth)acrylate, et ledit procédé comprenant au moins une étape d'hydrolyse enzymatique dudit (méth)acrylonitrile en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme nitrile hydratase pour obtenir le (méth)acrylamide.
- [0096] Dans ce deuxième mode de réalisation, le sel obtenu est généralement un acrylate d'ammonium ou un méthacrylate d'ammonium. Le procédé selon l'invention comprend en outre une étape lors de laquelle le sel de(méth)acrylate est transformé en acide (méth)acrylique.
- [0097] La bio-alkylamine peut être obtenue par réaction entre un bio-alcool et de l'ammoniaque. Par exemple le bio-diméthylamine est obtenu à partir de bio-méthanol et d'ammoniaque. Dans une première variante, quand $R_3 = R_4 = CH_3$, le bio produit de formule (2), précisément la diméthylamine, est obtenu par réaction entre le bio-méthanol et l'ammoniaque. Dans une seconde variante, quand $R_3 = R_4 = \text{éthyl}$ le bio produit de formule (2), précisément la diéthylamine, est obtenu par réaction entre le bioéthanol et l'ammoniaque.
- [0098] Dans une troisième variante, quand R_3 et R_4 forment un hétérocycle pour représenter la tétrahydro-1,4-oxazine (morpholine) le bio produit de formule (2), est obtenu par réaction entre le bio diéthylèneglycol et l'ammoniaque. Dans une quatrième variante, quand où $R_3 = H$ et $R_4 = \text{diméthylaminopropyl}$, le bio produit de formule (2), est obtenu par réaction entre le bio acrylonitrile et le bio diméthylamine, ce dernier étant formé à partir de biométhanol et d'ammoniaque.
- [0099] L'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine peuvent être non ségrégués, partiellement ségrégués, ou totalement ségrégués.
- [0100] Lorsque l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine est totalement d'origine renouvelable et non fossile, alors il peut être :
- a) Soit totalement d'origine recyclée et
 - a)1) Soit totalement ségrégué ;
 - a)2) Soit partiellement ségrégué ;
 - a)3) Soit non ségrégué ;
 - b) Soit partiellement d'origine recyclée et
 - b)1) Soit totalement ségrégué ;

- b)2) Soit partiellement ségrégué ;
- b)3) Soit non ségrégué ;
- c) Soit totalement d'origine non recyclée et
 - c)1) Soit totalement ségrégué ;
 - c)2) Soit partiellement ségrégué ;
 - c)3) Soit non ségrégué.

- [0101] Dans ces différents modes, lorsque l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine est partiellement ségrégué, alors le ratio en poids entre la partie « ségréguée » et la partie « non ségréguée » est préférentiellement compris entre 99 :1 et 10 :90, de préférence entre 99 :1 et 30 :70, plus préférentiellement entre 99 :1 et 50 :50.
- [0102] Parmi ces différents modes, les trois modes a), les trois modes b) et le mode c)1) sont préférés. Parmi ces modes, les modes a)1), a)2), b)1), b)2) et c)1) sont encore plus préférés. Les deux modes les plus préférés sont a)1) et b)1).
- [0103] La réalité industrielle fait qu'il n'est pas toujours possible d'obtenir des quantités industrielles de l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine biosourcé totalement recyclé et/ou ségrégué ou à haut degré de recyclage et/ou ségrégation. C'est pourquoi les préférences précitées sont peut-être plus difficile à mettre en œuvre actuellement. D'un point de vue pratique, les modes a)3), b)3), et les modes c) sont mis en œuvre plus facilement et à plus grande échelle actuellement. Les techniques évoluant rapidement dans le sens de l'économie circulaire, il ne fait aucun doute que les modes préférés, qui peuvent déjà s'appliquer, pourront l'être à très grande échelle rapidement.
- [0104] Lorsque l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine est partiellement d'origine renouvelable et non fossile, alors on distingue la partie d'origine renouvelable (biosourcée) de la partie non biosourcée. Chacune de ces parties peut bien entendu être selon les mêmes modes a), b) et c) précédemment décrits.
- [0105] En ce qui concerne la partie biosourcée de l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine biosourcé, les mêmes préférences que dans le cas où le composé est totalement biosourcé s'appliquent.
- [0106] Mais en ce qui concerne la partie non biosourcée du composé partiellement biosourcé, alors il est encore plus préférable d'avoir une composante recyclée la plus importante possible pour une approche d'économie circulaire. C'est pourquoi, dans ce cas, les modes a)1), a)2), b)1), b)2) sont préférés, et particulièrement a)1) et b)1).
- [0107] Dans un mode particulier, le (méth)acrylonitrile est issu d'un procédé de recyclage.
- [0108] Dans ce mode particulier, l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine sont issus d'un processus de recyclage, comme par exemple de la dépolymérisation de polymère ou par fabrication à partir d'huile de pyrolyse, cette dernière

étant le résultat de combustion à haute température et en milieu anaérobie de déchets plastiques usagés. Ainsi des matières considérées comme des déchets peuvent servir de source pour produire l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine qui peuvent à leur tour être utilisés comme matière première pour fabriquer le monomère de l'invention (alkyl(méth)acrylamide). Le monomère selon l'invention étant alors issu d'un processus de recyclage, alors le polymère selon l'invention, ci-après décrit, peut satisfaire au cercle vertueux de l'économie circulaire.

[0109] Dans ce mode particulier, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- Recycler au moins une matière au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile pour obtenir l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine ;
- Transformer l'acide (méth)acrylique (ou l'un de ses esters) et l'alkylamine, en alkyl(méth)acrylamide substitué selon un des procédés précédemment décrits, ledit procédé comprenant préférentiellement au moins une étape de bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme.

[0110] Le taux de recyclage correspond au rapport en poids de la matière recyclée sur la matière totale.

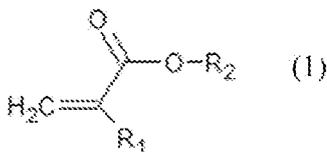
[0111] Dans ce mode particulier, la partie issue du recyclage est préférentiellement totalement « ségréguée », c'est-à-dire issue d'une filière distincte et traitée de manière distincte. Dans un mode alternatif elle est en partie « ségréguée », et en partie « non ségréguée ». Dans ce cas le ratio en poids entre la partie « ségréguée » et la partie « non ségréguée » est préférentiellement compris entre 99 :1 et 10 :90, de préférence entre 99 :1 et 30 :70, plus préférentiellement entre 99 :1 et 50 :50.

Monomère selon l'invention

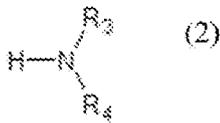
[0112] L'invention concerne un bio-alkyl(méth)acrylamide substitué obtenu par réaction entre de l'acide (méth)acrylique ou d'un de ses esters d'une part, et une alkylamine primaire ou secondaire d'autre part, l'un des deux, préférentiellement les deux, étant au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile. Les mêmes modes et préférences développés dans la partie « procédé » s'appliquent à cette partie de la description concernant le monomère.

[0113] L'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters est préférentiellement choisi parmi les composés de formule (1)

[0114] [Chem.3]



- [0115] Dans laquelle $R_1 = \text{H}$ ou CH_3 , $R_2 = \text{H}$, chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone. De préférence, $R_2 = \text{CH}_3$.
- [0116] L'alkylamine est préférentiellement choisi parmi les alkylamines de formule (2)
- [0117] [Chem.4]



- [0118] Dans laquelle $R_3 = \text{H}$, ou chaîne alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone ; $R_4 =$ chaîne alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone, ou alkylamine contenant 1 à 4 atomes de carbone (diméthylaminopropyl), ou alkanol amine contenant 1 à 4 atomes de carbone ; ou R_3 et R_4 forment un hétérocycle de 4 à 6 atomes de carbone. Dans ce dernier cas, l'alkylamine de formule (2) peut être la tétrahydro-1,4-oxazine (morpholine). De préférence, (i) R_3 et R_4 sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe méthyl, éthyl, ou isopropyl, ou (ii) R_3 et R_4 forment un hétérocycle de 4 à 6 atomes de carbone, préférentiellement la morpholine, ou (iii) $R_3 = \text{H}$ et $R_4 =$ diméthylaminopropyl.
- [0119] R_1 est préférentiellement H dans le cas où (i) $R_3 = R_4$ sont indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyl, éthyl, ou isopropyl, ou (ii) R_3 et R_4 forment un hétérocycle pour représenter la tétrahydro-1,4-oxazine (morpholine).
- [0120] Dans le cas où $R_3 = \text{H}$ et $R_4 =$ diméthylaminopropyl, R_1 est préférentiellement CH_3 .
- [0121] Dans R_2 , R_3 et R_4 , les chaînes aliphatiques peuvent être linéaires, branchées ou cycliques. Elles sont préférentiellement linéaires.
- [0122] Le bio-alkyl(méth)acrylamide substitué obtenu selon le procédé de l'invention a préférentiellement une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ledit bio-alkyl(méth)acrylamide substitué, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.
- [0123] L'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters a préférentiellement une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ledit acide (méth)acrylique, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.
- [0124] Dans l'invention et dans les différents modes de réalisation ci-après exposés, l'alkylamine a préférentiellement une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ladite alkylamine, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.
- [0125] Dans l'invention et dans les différents modes de réalisation ci-après exposés, l'acide

(méth)acrylique ou l'un de ses esters est préférentiellement totalement d'origine renouvelable et non fossile. L'alkylamine est préférentiellement totalement d'origine renouvelable et non fossile. De manière préférée, l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et l'alkylamine sont préférentiellement totalement d'origine renouvelable et non fossile. Enfin, l'alkyl(méth)acrylamide substitué obtenu selon le procédé de l'invention est préférentiellement totalement d'origine renouvelable et non fossile.

- [0126] Comme précédemment exposé, la Demanderesse a particulièrement observé une amélioration du procédé lorsque l'acide (méth)acrylique utilisé lors du procédé ou lors de la préparation de l'ester d'acide (méth)acrylique qui est utilisé dans le procédé de l'invention, est obtenu selon un procédé comprenant au moins une étape de bio-conversion par voie enzymatique.
- [0127] Les différents modes de réalisation de l'alkyl(méth)acrylamide substitué précédemment exposés dans la partie « procédé » s'appliquent à cette partie de la description concernant le monomère.
- [0128] L'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine peuvent être non ségrégués, partiellement ségrégués, ou totalement ségrégués. Les mêmes modes et préférences développés dans la partie « procédé » s'appliquent à cette partie de la description concernant le monomère.
- [0129] Dans un mode particulier l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine peuvent être partiellement ou totalement d'origine recyclée. Les mêmes modes et préférences développés dans la partie « procédé » s'appliquent à cette partie de la description concernant le monomère.

Polymère selon l'invention

- [0130] L'invention concerne un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère obtenu par le procédé selon l'invention. Elle concerne aussi un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère comme précédemment décrit. Les mêmes modes et préférences développées dans la partie « procédé » s'appliquent à cette partie de la description concernant le polymère.
- [0131] Le polymère selon l'invention offre l'avantage d'être partiellement ou totalement biosourcé, et lorsque le procédé de l'invention comprend au moins une étape de bio-conversion, alors le polymère offre également l'avantage d'être produit selon un procédé biologique dit de « soft chemistry », ou chimie douce.
- [0132] Le polymère selon l'invention est préférentiellement hydrosoluble ou hydrogonflant. Le polymère peut aussi être un superabsorbant.
- [0133] Le polymère selon l'invention peut être un homopolymère ou un copolymère d'au moins un monomère obtenu par le procédé selon l'invention ou comme précédemment décrit, et d'au moins un monomère additionnel différent, ce dernier étant avantageusement choisi parmi au moins un monomère non ionique, et/ou au moins un

monomère anionique, et/ou au moins un monomère cationique, et/ou au moins un monomère zwitterionique et/ou au moins un monomère comprenant un groupement hydrophobe.

- [0134] Ainsi, le copolymère peut comprendre au moins un deuxième monomère différent du premier monomère (monomère selon l'invention), ce deuxième monomère étant choisi parmi les monomères non ioniques, les monomères anioniques, les monomères cationiques, les monomères zwitterioniques, les monomères comprenant un groupement hydrophobe, et leurs mélanges.
- [0135] Le monomère non ionique est préférentiellement choisi parmi l'acrylamide, le méthacrylamide, la N-vinylformamide (NVF), le N-vinyl acétamide, la N-vinylpyridine et la N-vinylpyrrolidone (NVP), le N-vinyl imidazole, le N-vinyl succinimide, le chlorure d'acryloyl, le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycéryle, et la diacétone acrylamide.
- [0136] Le monomère anionique est préférentiellement choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide acrylamido undécanoïque, l'acide 3-acrylamido 3-méthylbutanoïque, l'anhydride maléique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (ATBS), l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, le 2-sulfoéthylméthacrylate, le sulfopropylméthacrylate, le sulfopropylacrylate, l'acide allylphosphonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane disulfonique, et les sels hydro-solubles de ces monomères comme leurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, ou d'ammonium. Il est préférentiellement l'acide acrylique (et/ou un de ses sels), et/ou l'ATBS (et/ou un de ses sels).
- [0137] Le monomère cationique est préférentiellement choisi parmi l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) quaternisé, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) quaternisé, le chlorure de diméthylallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamido propyltriméthyl ammonium (APTAC), et le chlorure de méthacrylamido propyltriméthyl ammonium (MAPTAC).
- [0138] Le monomère zwitterionique peut être un dérivé d'un motif de type vinylique, notamment acrylamide, acrylique, allylique ou maléique, ce monomère possédant une fonction amine ou ammonium (avantageusement quaternaire) et une fonction acide de type carboxylique (ou carboxylate), sulfonique (ou sulfonate) ou phosphorique (ou phosphate).
- [0139] Les monomères présentant un caractère hydrophobe peuvent également être utilisés dans la préparation du polymère. Ils sont de préférence choisis dans le groupe constitué par les esters de l'acide (méth)acrylique présentant une chaîne alkyle, arylalkyle, propoxylée, éthoxylée, ou éthoxylée et propoxylée ; les dérivés du (méth)acrylamide

présentant une chaîne alkyle, arylalkyle propoxylée, éthoxylée, éthoxylée et propoxylée, ou dialkyle ; les alkyl aryl sulfonates, ou par les amides mono- ou di-substitués de (méth)acrylamide présentant une chaîne alkyle, arylalkyle, propoxylée, éthoxylée, ou éthoxylée et propoxylée ; les dérivés du (méth)acrylamide présentant une chaîne alkyle, arylalkyle propoxylée, éthoxylée, éthoxylée et propoxylée, ou dialkyle ; les alkyl aryl sulfonates.

[0140] Chacun de ces monomères peut être également biosourcé.

[0141] Selon l'invention, le polymère peut avoir une structure linéaire, branché, star (en forme d'étoile), comb (en forme de peigne), dendritique ou bloc. Ces structures peuvent être obtenues par sélection au choix de l'amorceur, de l'agent de transfert, de la technique de polymérisation telle que la polymérisation radicalaire contrôlée dite RAFT (transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation, de l'anglais « reversible-addition fragmentation chain transfer »), NMP (polymérisation en présence de nitroxydes, de l'anglais « Nitroxide Mediated Polymerization ») ou ATRP (polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, de l'anglais « Atom Transfert Radical Polymerization »), de l'incorporation de monomères structuraux, de la concentration...

[0142] Selon l'invention, le polymère est avantageusement linéaire ou structuré. Par polymère structuré, on désigne un polymère non linéaire qui possède des chaînes latérales de manière à obtenir, lorsque ce polymère est mis en solution dans l'eau, un fort état d'enchevêtrement conduisant à des viscosités à bas gradient très importantes. Le polymère de l'invention peut également être réticulé.

[0143] Le polymère selon l'invention peut en outre être structuré :

- par au moins un agent de structure, pouvant être choisi dans le groupe comprenant des monomères à insaturation polyéthylénique (ayant au minimum deux fonctions insaturées), comme par exemple les fonctions vinyliques, notamment allyliques, acryliques et époxy et l'on peut citer par exemple le méthylène bis acrylamide (MBA), la triallylamine, ou le chlorure de tétraallylammmonium ou 1,2 dihydroxyéthylène bis-(N-acrylamide), et/ou

- par des macroamorceurs tels que les polyperoxydes, polyazoïques et les polyagents de transfert tels que les (co)polymères polymercaptants, et les polyols, et/ou

- par des polysaccharides fonctionnalisés.

[0144] La quantité d'agent de ramification/réticulation dans le mélange de monomères est avantageusement inférieure à 4 % en poids par rapport à la teneur (poids) en monomères, plus avantageusement inférieure à 1 %, et encore plus avantageusement inférieure à 0,5 %. Selon un mode de réalisation particulier, elle peut être au moins égale à 0.00001 % en poids par rapport à la teneur en monomères.

[0145] Dans un mode de réalisation particulier, le polymère selon l'invention peut être un

polymère semi-synthétique et donc semi-naturel. Dans ce mode, le polymère peut être synthétisé par copolymérisation par greffage total ou partiel d'au moins un monomère selon l'invention, et d'au moins un composé naturel, ledit composé naturel étant préférentiellement choisi parmi les amidons et leur dérivés, les polysaccharides et leurs dérivés, les fibres, les gommages végétales, les gommages animales ou les gommages d'algues, et leurs versions modifiées. Les gommages végétales peuvent être par exemple la gomme guar, la gomme arabique, la gomme de caroube, la gomme adragante, la gomme de guanidinium, la gomme de cyanine, la gomme de tara, la gomme de cassia, la gomme xanthane, la gomme ghatti, la gomme adragante, la gomme karaya, la gomme gellane, la gomme de cyamopsis tetragonoloba, la gomme de soja, ou encore le Bêta-glucane ou le dammar. Le composé naturel peut également être de la gélatine, de la caséine, ou du chitosan, La gomme d'algue peut être par exemple l'alginate de sodium ou son acide, l'agar-agar, ou la carraghénane.

- [0146] La polymérisation s'effectue généralement, sans que cela ne soit limitatif, par copolymérisation ou par greffage. La personne du métier pourra se référer aux connaissances générales courantes dans le domaine des polymères semi-naturels.
- [0147] L'invention concerne également une composition comprenant au moins un polymère selon l'invention et au moins un polymère naturel, ledit polymère naturel étant choisi préférentiellement parmi les polymères naturels précédemment exposés. Le ratio en poids entre le polymère synthétique et le polymère naturel est généralement compris entre 90 :10 et 10 :90. La composition peut être sous forme liquide, d'émulsion inverse ou sous forme poudre.
- [0148] De manière générale, le polymère ne nécessite pas de développement de procédé de polymérisation particulier. En effet, il peut être obtenu selon toutes les techniques de polymérisation bien connues par l'homme de métier. Il peut notamment s'agir de polymérisation en solution ; polymérisation en gel ; polymérisation par précipitation ; polymérisation en émulsion (aqueuse ou inverse) ; polymérisation en suspension ; polymérisation par extrusion réactive ; polymérisation eau dans eau ; ou de polymérisation micellaire.
- [0149] La polymérisation est généralement une polymérisation à radicaux libres de préférence par polymérisation en émulsion inverse ou par polymérisation en gel. Par polymérisation par radicaux libres, nous incluons la polymérisation par radicaux libres au moyen d'initiateurs UV, azoïques, redox ou thermiques ainsi que les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (CRP) ou les techniques de polymérisation sur matrice.
- [0150] Le polymère selon l'invention peut être modifié après son obtention par polymérisation. On parle alors de post modification du polymère. Toutes les post modifications connues peuvent être appliquées sur le polymère selon l'invention, et

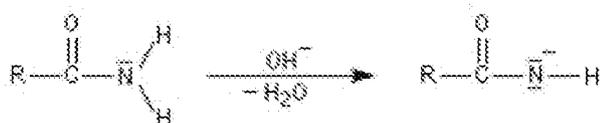
l'invention concerne également les polymères obtenus après lesdites post modifications. Parmi les post modifications possibles et développées ci-après, on peut citer la post hydrolyse, la post modification par réaction de Mannich, la post modification par réaction d'Hoffman et la post modification par la réaction de glyoxalation.

- [0151] Le polymère selon l'invention peut être obtenu en effectuant une réaction de post-hydrolyse sur un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère obtenu par le procédé selon l'invention ou d'au moins un monomère comme précédemment décrit dans la partie « Monomère ». Avant la post-hydrolyse, le polymère comprend par exemple des unités monomériques d'acrylamide ou de méthacrylamide. Le polymère peut aussi comprendre en outre des unités monomériques de N-Vinylformamide, Plus précisément la post-hydrolyse consiste en la réaction de groupes fonctionnels hydrolysables d'unités monomériques avantageusement non ioniques, plus avantageusement des fonctions amide ou ester, avec un agent d'hydrolyse. Cet agent d'hydrolyse peut être une enzyme, une résine échangeuse d'ion, un métal alcalin, ou un composé acide approprié. Préférentiellement, l'agent d'hydrolyse est une base de Brønsted. Lorsque le polymère comprend des unités monomériques amides et/ou esters, alors la réaction de post-hydrolyse produit des groupes carboxylates. Lorsque le polymère comprend des unités monomériques vinylformamide, alors la réaction de post-hydrolyse produit des groupes amines.
- [0152] Le polymère selon l'invention peut être obtenu en effectuant une réaction de Mannich sur un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère obtenu par le procédé selon l'invention ou d'au moins un monomère comme précédemment décrit dans la partie « Monomère ». Plus précisément, avant la réaction de Mannich le polymère comprend avantageusement des unités monomériques d'acrylamide et/ou de méthacrylamide. La réaction de Mannich est réalisée en solution aqueuse en présence d'une dialkyle amine et d'un précurseur de formaldéhyde. Plus avantageusement, la dialkyl amine est de la diméthylamine et le précurseur de formaldéhyde est le formaldéhyde lui-même. Après cette réaction, le polymère contient des amines tertiaires.
- [0153] Le polymère selon l'invention peut être obtenu en effectuant une réaction d'Hoffman sur un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère obtenu par le procédé selon l'invention ou d'au moins un monomère comme précédemment décrit dans la partie « Monomère ». Avant la réaction d'Hoffman, le polymère comprend avantageusement des unités monomériques d'acrylamide et/ou de méthacrylamide. La réaction de dégradation dite d'Hofmann est réalisée 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.
- [0154] Cette réaction découverte par Hofmann à la fin du dix-neuvième siècle, permet de convertir une fonction amide en fonction amine primaire possédant un atome de

carbone en moins. Le mécanisme réactionnel est détaillé ci-dessous.

[0155] En présence d'une base de Brønsted (par exemple de la soude), un proton est arraché à l'amide.

[0156] [Chem.5]



[0157] L'ion amidate formé réagit alors avec le chlore actif (Cl_2) de l'hypochlorite (e.g. : NaClO qui est en équilibre : $2 \text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) pour donner un N-chloramide. La base de Brønsted (par exemple NaOH) arrache un proton du chloramide pour former un anion. L'anion perd un ion chlorure pour former un nitrène qui subit une transposition en isocyanate.

[0158] [Chem.6]



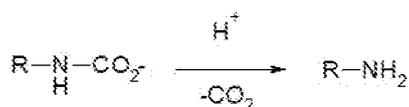
[0159] Par réaction entre l'ion hydroxyde et l'isocyanate, un carbamate est formé.

[0160] [Chem.7]



[0161] Après décarboxylation (élimination de CO_2) à partir du carbamate, on obtient une amine primaire.

[0162] [Chem.8]



[0163] Pour la conversion de tout ou partie des fonctions amide d'un (co)polymère comprenant un groupement amide en fonction amine, deux facteurs principaux interviennent (exprimés en rapports molaires). Il s'agit de :

- Alpha = (hypohalogénure d'alcalin et/ou alcalino terreux / groupement amide) et
- Beta = (hydroxyde d'alcalin et/ou alcalino terreux / hypohalogénure d'alcalin et/ou alcalino terreux).

[0164] Le polymère selon l'invention peut également être obtenu en effectuant une réaction de glyoxalation sur un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère obtenu par le procédé selon l'invention ou d'au moins un monomère comme précédemment décrit dans la partie « Monomère », ledit polymère comprenant avec la réaction de glyoxalation au moins une unité monomérique avantageusement

d'acrylamide ou de méthacrylamide Plus précisément, la réaction de glyoxalation consiste à faire réagir au moins un aldéhyde sur le polymère permettant ainsi de fonctionnaliser ledit polymère. Avantageusement, l'aldéhyde pourra être choisi dans le groupe comprenant le glyoxal, le glutaraldéhyde, le furane-dialdéhyde, le 2-hydroxyadipaldéhyde, le succinaldéhyde, le dialdéhyde amidon, le 2,2 diméthoxyethanal, les composés diépoxy, et leurs combinaisons. De préférence, le composé aldéhyde est le glyoxal.

[0165] Selon l'invention, le polymère peut se présenter sous forme liquide, gel ou solide lorsque sa préparation inclut une étape de séchage tel que le « spray drying » (séchage par pulvérisation), le séchage sur tambour, le séchage par rayonnement tel que le séchage micro-ondes, ou encore le séchage en lit fluidisé.

[0166] Selon l'invention, le polymère hydrosoluble a préférentiellement un poids moléculaire compris entre 1000 et 40 millions g/mol. Le polymère peut être un dispersant, et dans ce cas son poids moléculaire est compris préférentiellement entre 1000 et 50.000 g/mol. Le polymère peut avoir un poids moléculaire plus élevé, généralement entre 1 et 30 millions g/mol. Le poids moléculaire s'entend en poids moléculaire moyen en poids. Le polymère selon l'invention peut aussi être un super absorbant capable d'absorber de 10 à 500 fois son poids en eau.

[0167] Le poids moléculaire est avantageusement déterminé par la viscosité intrinsèque du (co)polymère. La viscosité intrinsèque peut être mesurée par des méthodes connues de l'homme du métier et peut être calculée à partir des valeurs de viscosité réduite pour différentes concentrations en (co)polymère par méthode graphique consistant à relever les valeurs de viscosité réduite (axe des ordonnées) sur la concentration (axe des abscisses) et d'extrapoler la courbe jusqu'à concentration nulle. La valeur de viscosité intrinsèque est relevée sur l'axe des ordonnées ou en utilisant la méthode des moindres carrés. Le poids moléculaire peut alors être déterminé par l'équation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = K M^\alpha$$

[η] représente la viscosité intrinsèque du (co)polymère déterminée par la méthode de mesure de viscosité en solution.

K représente une constante empirique.

M représente le poids moléculaire du (co)polymère.

α représente le coefficient de Mark-Houwink.

K et α dépendent du système particulier (co)polymère-solvant.

[0168] Les co-monomères associés au monomère selon l'invention pour obtenir le polymère de l'invention, sont préférentiellement au moins en partie, plus préférentiellement totalement d'origine renouvelable et non fossile.

[0169] Ainsi, dans un mode de réalisation préféré, l'invention concerne un polymère

comprenant :

- au moins 5% molaire, de préférence au moins 10% molaire, préférentiellement entre 20% et 99% molaire, plus préférentiellement entre 30% et 90% d'un premier monomère, ledit monomère étant un monomère selon l'invention, et
- au moins 1% molaire, préférentiellement entre 5% et 90% molaire, plus préférentiellement entre 10% et 80% molaire d'au moins un deuxième monomère comprenant une insaturation éthylénique, ledit deuxième monomère étant différent du premier monomère, et étant au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile.

[0170] Ainsi, dans un mode de réalisation préféré, l'invention concerne un polymère comprenant :

- au moins 5% molaire, de préférence au moins 10% molaire, préférentiellement entre 20% et 99% molaire, plus préférentiellement entre 30% et 90% d'un premier monomère, ledit monomère étant un monomère selon l'invention, et
- au moins 1% molaire, préférentiellement entre 5% et 90% molaire, plus préférentiellement entre 10% et 80% molaire d'au moins un deuxième monomère comprenant une insaturation éthylénique, ledit deuxième monomère étant différent du premier monomère, et étant au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile,
- au moins 1% molaire, préférentiellement entre 5% et 90% molaire, plus préférentiellement entre 10% et 80% molaire d'au moins un troisième monomère comprenant une insaturation éthylénique, ledit troisième monomère étant différent du premier et du deuxième monomère, et étant au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile.

[0171] Le polymère selon l'invention peut comprendre quatre monomères différents ou plus.

[0172] Dans un mode préféré, le deuxième et les éventuels autres monomères ont une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids, de préférence de 10% en poids et 100% en poids, par rapport au poids total de carbone dans le monomère concerné, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.

[0173] Dans ce mode de réalisation préféré, le deuxième et les éventuels autres monomères sont préférentiellement choisis parmi l'acrylamide, l'acide acrylique, un oligomère de l'acide acrylique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (ATBS) et/ou un de ses sels, la N-vinylformamide (NVF), la N-vinylpyrrolidone (NVP), le chlorure de diméthylallylammonium (DADMAC), l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) quaternisé, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) quaternisé.

[0174] Dans l'ensemble de l'invention, on comprendra que le pourcentage molaire des monomères (à l'exception des éventuels agents réticulant) du polymère est égal à 100%.

[0175] L'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine peuvent être non ségrégués, partiellement ségrégués, ou totalement ségrégués. Les mêmes modes et pré-

férences développés dans la partie « procédé » s'appliquent à cette partie de la description concernant le polymère.

[0176] Dans un mode particulier l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine peuvent être partiellement ou totalement d'origine recyclée. Les mêmes modes et préférences développés dans la partie « procédé » s'appliquent à cette partie de la description concernant le polymère.

[0177] Dans ce mode particulier, l'invention concerne un polymère obtenu selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

- Recycler au moins une matière première d'origine renouvelable et non fossile, ou d'origine fossile pour obtenir de l'acide (méth)acrylique ou un de ses esters et/ou de l'alkylamine ;
- Faire réagir ledit acide (méth)acrylique ou un de ses esters et ladite alkylamine pour obtenir un alkyl(méth)acrylamide substitué ;
- Polymériser ledit alkyl(méth)acrylamide substitué, et/ou optionnellement un autre monomère à insaturation pour obtenir un polymère.

[0178] L'invention concerne en outre un polymère tel que précédemment décrit, comprenant une teneur en carbone biosourcé préférentiellement comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ledit polymère, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.

[0179] L'invention concerne aussi l'utilisation d'au moins un monomère obtenu par le procédé selon l'invention pour synthétiser un polymère.

Utilisation du polymère selon l'invention

[0180] L'invention concerne également l'utilisation du polymère selon l'invention dans la récupération d'hydrocarbures (pétrole et/ou gaz) ; dans le forage et la cimentation de puits ; dans la stimulation de puits d'hydrocarbures (pétrole et/ou gaz), par exemple la fracturation hydraulique, la conformance, la diversion ; dans le traitement de l'eau en circuit ouvert, fermé ou semi fermé ; dans le traitement des mouts de fermentation ; dans le traitement des boues ; dans la fabrication du papier ; dans la construction ; dans le traitement du bois ; dans le traitement de composition hydraulique (béton, ciment, mortier et agrégats) ; dans l'industrie minière ; dans la formulation de produits cosmétiques ; dans la formulation de détergents ; dans la fabrication du textile ; dans la fabrication de composants pour batterie ; dans la géothermie ; dans la fabrication de couche hygiénique ; ou dans l'agriculture.

[0181] L'invention concerne également l'utilisation du polymère selon l'invention comme flocculant, coagulant, agent liant, agent fixateur, agent réducteur de viscosité, agent épaississant, agent absorbant, agent réducteur de friction, agent d'égouttage, agent de drainage, agent de rétention de charge, agent de déshydratation, agent conditionneur, agent stabilisant, agent fixateur, agent filmogène, agent d'encollage, agent super-

plastifiant, inhibiteur d'argile ou dispersant.

Procédé utilisant le polymère selon l'invention

- [0182] La présente invention concerne également les différents procédés ci-après décrits dans lesquels les polymères de l'invention permettent d'améliorer les performances applicatives.
- [0183] L'invention concerne également un procédé de récupération assistée du pétrole ou du gaz par balayage d'une formation souterraine comprenant les étapes suivantes :
- a. Préparer un fluide d'injection à partir d'un polymère selon l'invention, avec de l'eau ou une saumure,
 - b. Injecter le fluide d'injection dans une formation souterraine,
 - c. Balayer la formation souterraine à l'aide du fluide injecté,
 - d. Récupérer un mélange aqueux de pétrole et/ou de gaz.
- [0184] L'invention concerne également un procédé de fracturation hydraulique de réservoir souterrain de pétrole et/ou de gaz comprenant les étapes suivantes :
- a. Préparer un fluide d'injection à partir d'un polymère selon l'invention, avec de l'eau ou une saumure, et avec au moins un agent de soutènement,
 - b. Injecter ledit fluide dans le réservoir souterrain et en fracturer au moins une partie afin de récupérer du pétrole et/ou du gaz.
- [0185] Dans les procédés ci-avant décrits, le polymère est préférentiellement un polymère de haut poids moléculaire (supérieur à 8 millions de daltons). Il est préférentiellement linéaire. Il est de préférence sous forme de poudre, d'émulsion inverse, d'émulsion inverse déshydratée partiellement, ou sous forme de « clear », c'est-à-dire de dispersion de particules solides de polymères dans un fluide aqueux ou huileux. La forme poudre est préférentiellement obtenue par voie gel ou par « spray drying » d'une émulsion inverse. Il également s'agit d'une composition comprenant une émulsion inverse d'un polymère selon l'invention et des particules solides d'un polymère selon l'invention.
- [0186] L'invention concerne également un procédé de stimulation d'une formation souterraine comprenant les étapes suivantes :
- a. Préparer un fluide d'injection à partir d'un polymère selon l'invention, avec de l'eau ou une saumure,
 - b. Injecter le fluide d'injection dans une formation souterraine,
 - c. boucher partiellement ou totalement une partie de la formation souterraine à l'aide du fluide injecté, ledit bouchage étant temporaire ou définitif.
- [0187] L'invention concerne également un procédé de forage et/ou de cimentation d'un puits dans une formation souterraine comprenant les étapes suivantes :
- a. Préparer un fluide à partir d'un polymère selon l'invention, avec de l'eau ou une saumure,

b. Injecter ledit fluide de forage et/ou de cimentation dans la formation souterraine via la tête de forage dans au moins une étape de forage ou de cimentation d'un puits.

- [0188] Le forage et la cimentation d'un puits sont deux étapes successives de la création d'un puits dans une formation souterraine. La première étape est le forage avec le fluide de forage, puis la deuxième étape est la cimentation du puits avec le fluide de cimentation. L'invention concerne aussi un procédé d'injection d'un fluide intermédiaire (« spacer fluid » en anglais) injecté entre le fluide de forage et le fluide de cimentation, ledit fluide intermédiaire comprenant au moins un polymère selon l'invention. Ce fluide intermédiaire permet d'éviter la contamination entre le fluide de cimentation et le fluide de forage.
- [0189] Dans le forage et la cimentation d'un puits, le polymère selon l'invention peut être utilisé comme agent de contrôle de perte de fluide (de l'anglais « fluid loss additive ») dans des compositions de ciment de puits pour réduire la perte de fluide des compositions de ciment vers des formations ou des zones perméables dans ou à travers lesquelles les compositions de ciment sont pompées. Dans la cimentation primaire, la perte de fluide, c'est-à-dire d'eau, vers des formations ou des zones souterraines perméables peut entraîner une gélification prématurée de la composition de ciment, de sorte que le pontage de l'espace annulaire entre la formation ou la zone perméable et le train de tiges qui y est cimenté empêche la composition de ciment d'être placée sur toute la longueur de l'anneau.
- [0190] L'invention concerne également un procédé d'inertage des argiles dans des compositions hydrauliques destinées à la construction, ledit procédé comprenant une étape consistant à ajouter à la composition hydraulique ou à l'un de ses constituants au moins un agent d'inertage d'argile, caractérisé en ce que l'agent d'inertage d'argile est un polymère selon l'invention.
- [0191] Les argiles peuvent absorber de l'eau et induire de mauvaises performances des matériaux de construction. Lorsque le polymère de l'invention est utilisé comme inhibiteur d'argile il permet notamment d'éviter le gonflement des argiles qui pourraient induire des fissures fragilisant toute construction.
- [0192] La composition hydraulique peut être un béton, un ciment, un mortier ou un agrégat. Le polymère est ajouté à la composition hydraulique ou à l'un de ses constituants avantageusement à un dosage de 2 à 200 ppm d'agent inertant par rapport au poids d'agrégat.
- [0193] Dans ce procédé d'inertage des argiles, les argiles incluent, mais ne sont pas limitées à, les argiles gonflantes de type 2:1 (telles que la smectite), ou de type 1:1 (tel que le kaolin) ou de type 2:1:1 (tel que le chlorite). Le terme « argile » fait généralement référence au silicate de magnésium et/ou aluminium, incluant les phyllo silicates ayant une structure lamellaire. Cependant, dans la présente invention le terme « argile »

inclut également les argiles n'ayant pas de telles structure, telles que les argiles amorphes.

- [0194] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogues, selon lequel, avant formation d'une feuille, il est procédé à une étape d'ajout à une suspension de fibres, en un ou plusieurs points d'injection, d'au moins un polymère selon l'invention. Le polymère peut apporter des propriétés de rétention ou de résistance à sec ou de résistance humide. Il peut aussi améliorer la formation du papier, les capacités de drainage et d'égouttage.
- [0195] Le procédé pourra être utilisé avec succès pour la fabrication de papiers et cartons d'emballage, de papiers supports de couchage, papiers sanitaires et domestiques, de tout type de papiers, cartons ou analogues.
- [0196] Les polymères post modifiés décrits dans la partie « Polymères », notamment les polymères post modifiés par réaction d'Hoffman ou par réaction de glyoxalation sont particulièrement avantageux dans les procédés de fabrication de papier, carton ou analogues.
- [0197] Par propriétés de rétention, on entend la capacité à retenir les matières en suspension de la pâte à papier (fibres, fines, charges (carbonate de calcium, oxyde de titane), ...) sur la toile de formation, donc dans le matelas fibreux qui constituera la feuille finale. Le mode d'action des agents de rétention est basé sur la floculation de ces matières en suspension dans l'eau. En effet, les flocs formés sont plus facilement retenus sur la toile de formation.
- [0198] La rétention de charges consiste à retenir spécifiquement les charges (espèces minérales de faible taille présentant peu d'affinités avec la cellulose). L'amélioration significative de la rétention des charges engendre une clarification des eaux blanches en retenant les charges dans la feuille ainsi qu'en augmentant son grammage. Cela donne également la possibilité de substituer une partie des fibres (espèce la plus onéreuse dans la composition du papier, carton ou analogue) par des charges (coûts moins élevés) pour réduire les coûts de fabrication.
- [0199] En ce qui concerne les propriétés d'égouttage (ou drainage), il s'agit de la capacité du matelas fibreux à évacuer ou drainer le maximum d'eau afin que la feuille sèche le plus rapidement possible, notamment lors de la fabrication de la feuille.
- [0200] Ces deux propriétés (rétention et drainage) étant intimement liées, l'une dépendant de l'autre, il s'agit alors de trouver le meilleur compromis entre la rétention et l'égouttage. De manière générale l'homme du métier fait référence à un agent de rétention et d'égouttage car ce sont les mêmes types de produits qui permettent d'améliorer ces deux propriétés.
- [0201] 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 » en anglais), 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 » en anglais), ayant une concentration massique en matière sèche généralement inférieure à 1%, est située en aval de la pompe de mélange.

- [0202] Le polymère peut être introduit dans la pâte épaisse (thick stock) ou dans la pâte diluée (thin stock). Il peut être ajouté au niveau de la fan pump ou de la caisse de tête. Préférentiellement, le polymère est introduit avant la caisse de tête.
- [0203] Dans le procédé de fabrication de papier, carton ou analogues selon l'invention, le polymère selon l'invention peut être utilisé seul ou en combinaison avec un agent de rétention secondaire. Préférentiellement, on ajoute à la suspension fibreuse un agent de rétention secondaire choisi parmi les polymères organiques et/ou les microparticules inorganiques.
- [0204] Cet agent de rétention secondaire ajouté à la suspension fibreuse est avantageusement 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).
- [0205] L'invention concerne également un procédé de traitement d'une suspension de particules solides dans l'eau résultant de l'exploitation minière ou de l'exploitation des sables bitumineux, comprenant la mise en contact de ladite suspension avec au moins un polymère selon l'invention. Un tel procédé peut être effectué dans un épaisseur, qui est une zone de retenue, généralement de la forme d'une section de tube d'un diamètre de plusieurs mètres avec un fond conique dans lequel les particules peuvent sédimenter. Selon un mode de réalisation spécifique, on transporte au moyen d'un tuyau la suspension aqueuse jusque vers un épaisseur, on ajoute le polymère dans ledit tuyau.
- [0206] Selon un autre mode de réalisation, le polymère est ajouté dans un épaisseur qui contient déjà la suspension à traiter. Dans une opération de traitement minéral typique, les suspensions sont souvent concentrées dans un épaisseur. Cela conduit à obtenir une boue de densité plus élevée qui sort par le bas de l'épaisseur, et un fluide aqueux libéré de la suspension traitée (appelé liqueur) qui sort par surverse, par le haut de l'épaisseur. En général, l'addition du polymère augmente la concentration de la boue et augmente la clarté de la liqueur.
- [0207] Selon un autre mode de réalisation, le polymère est ajouté à la suspension de particules pendant le transport de ladite suspension vers une zone de dépôt. De préférence, le polymère est ajouté dans le tuyau qui transporte ladite suspension vers une zone de dépôt. C'est sur cette zone de dépôt que la suspension traitée est répandue en vue de sa déshydratation et de sa solidification. Les zones de dépôt peuvent être non fermées, comme par exemple une étendue de sol non délimitée, ou fermées, comme

par exemple un bassin, une cellule.

- [0208] Un exemple de ces traitements pendant le transport de la suspension est l'épandage de la suspension traitée avec le polymère selon l'invention sur le sol en vue de sa déshydratation et sa solidification puis l'épandage d'une deuxième couche de suspension traitée sur la première couche solidifiée. Un autre exemple est l'épandage continu de la suspension traitée avec le polymère selon l'invention de telle sorte que la suspension traitée tombe en continue sur la suspension préalablement déchargée dans la zone de dépôt, formant ainsi un amas de matériaux traité dont l'eau s'extrait.
- [0209] Selon un autre mode de réalisation, le polymère soluble dans l'eau est ajouté à la suspension, puis un traitement mécanique est effectué, tel qu'une centrifugation, un pressage ou une filtration.
- [0210] Le polymère soluble dans l'eau peut être ajouté simultanément dans différents étages du traitement de la suspension, c'est-à-dire par exemple dans le tuyau transportant la suspension vers un épaisseur et dans la boue sortant de l'épaisseur qui sera conduite soit vers une zone de dépôt, soit vers un appareil de traitement mécanique.
- [0211] L'invention concerne également un procédé de traitement d'eau municipale ou industrielle comprenant l'introduction dans ladite eau à traiter d'au moins un polymère selon l'invention. Un traitement efficace de l'eau nécessite l'élimination des composés dissous et des solides dispersés et en suspension de l'eau. Ce traitement est généralement amélioré par des produits chimiques comme les coagulants et les floculants. Ces derniers sont généralement ajoutés au flux d'eau avant l'unité de séparation, tels que la flottation et la sédimentation.
- [0212] Les polymères selon l'invention peuvent être avantageusement utilisés pour coaguler ou flocculer les particules en suspensions dans les eaux usées municipales ou industrielles. Ils sont généralement utilisés en combinaison avec des coagulants inorganique tel que l'alum.
- [0213] Ils peuvent également avantageusement servir à traiter les boues issues du traitement de ces eaux usées. Les boues d'épuration (urbaines ou industrielles) sont le principal déchet produit par une station d'épuration à partir des effluents liquides. Le traitement des boues consiste généralement à les déshydrater. Cette déshydratation peut être effectuée par centrifugation, filtre-presses, filtre à bandes presseuses, électro-déshydratation, lit de séchage planté de roseaux, séchage solaire. Elle permet de diminuer la concentration en eau des boues.
- [0214] Dans ce procédé de traitement d'eau municipale ou industrielle, le polymère selon l'invention est préférentiellement linéaire ou ramifié. Il est de préférence sous forme de poudre, d'émulsion inverse, d'émulsion inverse déshydratée partiellement. La forme poudre est préférentiellement obtenue par voie gel ou par « spray drying » à partir d'une émulsion inverse.

- [0215] L'invention concerne également un additif pour composition cosmétique, dermatologique ou pharmaceutique, ledit additif comprenant au moins un polymère selon l'invention. L'invention concerne aussi l'utilisation du polymère selon l'invention dans la fabrication desdites compositions comme (agent) épaississant, (agent) conditionneur, (agent) stabilisant, (agent) émulsionnant, (agent) fixateur ou agent filmogène. L'invention concerne également des compositions cosmétique, dermatologique ou pharmaceutique comprenant au moins un polymère selon l'invention.
- [0216] On pourra notamment se référer à la demande FR2979821 au nom de L'OREAL pour la fabrication de telles compositions et la description des autres ingrédients de telles compositions. Lesdites compositions peuvent être sous forme d'un lait, d'une lotion, d'un gel, d'une crème, d'un gel crème, d'un savon, d'un bain moussant, d'un baume, d'un shampoing ou d'un après-shampoing. L'utilisation desdites compositions pour le traitement cosmétique ou dermatologique des matières kératiniques telles que la peau, le cuir chevelu, les cils, les sourcils, les ongles, les cheveux et/ou les muqueuses, fait également partie intégrante de l'invention. Une telle utilisation comprend l'application de la composition sur les matières kératiniques, éventuellement suivie d'un rinçage à l'eau.
- [0217] L'invention concerne également un additif pour composition détergente, ledit additif comprenant au moins un polymère selon l'invention. L'invention concerne aussi l'utilisation du polymère selon l'invention dans la fabrication desdites compositions comme (agent) épaississant, (agent) conditionneur, (agent) stabilisant, (agent) émulsionnant, (agent) fixateur ou (agent) filmogène. L'invention concerne également des compositions détergentes à usage ménager ou industriel comprenant au moins un polymère selon l'invention. On pourra notamment se référer à la demande WO2016020622 de la demanderesse pour la fabrication de telles compositions et la description des autres ingrédients de telles compositions.
- [0218] Par « compositions détergentes à usage ménager ou industriel », on entend des compositions pour le nettoyage de diverses surfaces, notamment de fibres textiles, de surfaces dures de toute nature comme la vaisselle, les sols, les vitres, les surfaces en bois, en métal ou en composite. De telles compositions correspondent, par exemple, à des lessives pour laver le linge manuellement ou dans une machine à laver, des produits pour nettoyer la vaisselle manuellement ou pour lave-vaisselle, des produits détergents pour laver les intérieurs de maison comme les éléments de cuisine, les toilettes, l'ameublement, les sols, les vitres, et les autres produits nettoyants à usage universel.
- [0219] Le polymère utilisé comme additif, par exemple épaississant, pour une composition cosmétique, dermatologique, pharmaceutique, ou détergente, est préférentiellement réticulé. Il est de préférence sous forme de poudre, d'émulsion inverse, d'émulsion

inverse déshydratée partiellement. La forme poudre est préférentiellement obtenu par « spray drying » à partir d'une émulsion inverse.

- [0220] L'invention concerne également un épaississant pour composition pigmentaire utilisée dans l'impression textile, ledit épaississant comprenant au moins un polymère selon l'invention. L'invention concerne un agent d'encollage de fibre textile, ledit agent comprend au moins un polymère selon l'invention.
- [0221] L'invention concerne également un procédé de fabrication de superabsorbant à partir du monomère selon l'invention, un superabsorbant obtenu à partir d'au moins un monomère selon l'invention, l'utilisation dudit superabsorbant pour absorber et retenir l'eau dans des applications agricoles ou pour absorber les liquides aqueux dans les couches hygiéniques. L'agent superabsorbant est par exemple un polymère selon l'invention.
- [0222] L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de couches hygiéniques dans lequel un polymère selon l'invention est mis en œuvre, par exemple comme agent super absorbant.
- [0223] L'invention concerne également l'utilisation du polymère selon l'invention comme liant pour batterie. L'invention concerne aussi une composition liante pour batterie comprenant le polymère selon l'invention, un matériau pour électrode et un solvant. L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de batterie comprenant la fabrication d'un gel comprenant au moins un polymère selon l'invention et son introduction dans ladite batterie. On peut citer les batteries lithium-ion qui sont utilisées dans toute une série de produits, notamment les appareils médicaux, les voitures électriques, les avions et, surtout, les produits de consommation tels que les ordinateurs portables, les téléphones cellulaires et les appareils photo.
- [0224] En général, les batteries aux ions de lithium (LIB) comprennent une anode, une cathode et un matériau électrolyte tel qu'un solvant organique contenant un sel de lithium. Plus précisément, l'anode et la cathode (collectivement, les "électrodes") sont formées en mélangeant un matériau actif d'électrode (anode ou cathode) avec un liant et un solvant pour former une pâte ou une boue qui est ensuite appliquée et séchée sur un collecteur de courant, tel que l'aluminium ou le cuivre, pour former un film sur le collecteur de courant. L'anode et la cathode sont ensuite superposées et enroulées avant d'être logées dans un boîtier pressurisé contenant un matériau électrolyte, qui tous ensemble forment une batterie lithium-ion.
- [0225] Dans une batterie au lithium, le liant joue plusieurs rôles importants dans les performances tant sur le plan mécanique que sur le plan électrochimique. Premièrement, il aide à disperser les autres composants dans le solvant pendant le processus de fabrication (certains agissant également comme épaississant), permettant une distribution homogène. Deuxièmement, il maintient ensemble les différents composants, y compris

les composants actifs, tout additif conducteur et le collecteur de courant, en veillant à ce que toutes ces pièces restent en contact. Par le biais d'interactions chimiques ou physiques, le liant relie ces composants séparés, les maintenant ensemble et assurant l'intégrité mécanique de l'électrode sans avoir un impact significatif sur la conductivité électronique ou ionique. Troisièmement, il sert souvent d'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Dans ce rôle, il peut protéger l'électrode de la corrosion ou l'électrolyte de l'épuisement tout en facilitant le transport des ions à travers cette interface.

- [0226] Un autre point important est que les liants doivent avoir un certain degré de souplesse pour ne pas se fissurer ou développer des défauts. Une fragilité peut créer des problèmes lors de la fabrication ou de l'assemblage de la batterie.
- [0227] Compte tenu de tous les rôles qu'il joue dans une électrode (et dans l'ensemble de la batterie), le choix du liant est capital pour assurer les bonnes performances de la batterie.
- [0228] L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de couche hygiénique dans lequel un polymère selon l'invention est mis en œuvre, par exemple comme agent super absorbant.
- [0229] Comme exposé précédemment, l'économie circulaire est un système économique dédié à l'efficacité et à la durabilité qui minimise le gaspillage en optimisant la valeur que génèrent les ressources. Elle s'appuie fortement sur diverses méthodes de conservation et de recyclage pour se détacher de l'approche actuelle, plus linéaire, qui consiste à « saisir, produire et jeter ».
- [0230] Ainsi le recyclage des matières étant une préoccupation importante et croissante, les processus de recyclage se développent rapidement et permettent la production de matières pouvant être utilisées pour produire de nouveaux composés ou de nouveaux objets. Le recyclage de matière s'affranchit de l'origine de la matière tant que celle-ci est recyclable, on considère que c'est un progrès technique. L'origine de la matière à recycler peut être renouvelable et non fossile, mais elle peut aussi être fossile.
- [0231] Ci-après sont décrits des objets particuliers.
- [0232] Un objet particulier concerne un procédé d'obtention d'alkyl(méth)acrylamide substitué comprenant la réaction entre de l'acide (méth)acrylique ou un de ses esters d'une part, et une alkylamine primaire ou secondaire d'autre part, l'un des deux, préférentiellement les deux, étant au moins en partie, préférentiellement totalement d'un processus de recyclage d'une matière d'origine renouvelable et non fossile, ou d'une matière d'origine fossile.
- [0233] Préférentiellement, l'acide (méth)acrylique ou un de ses esters d'une part, et l'alkylamine sont totalement « ségrégués », c'est-à-dire issus d'une filière distincte et traité de manière distincte. Dans un mode alternatif ils sont en partie « ségrégués », et en partie « non ségrégués ». Dans ce cas, le ratio en poids entre la partie « ségréguée »

et la partie « non ségréguée » est préférentiellement compris entre 99 :1 et 25 :75, de préférence entre 99 :1 et 50 :50. Dans un autre mode alternatif, ils sont totalement « non ségrégués ».

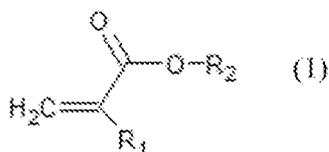
- [0234] Un autre objet particulier concerne l'alkyl(méth)acrylamide substitué obtenu par réaction entre de l'acide (méth)acrylique ou d'un de ses esters d'une part, et une alkylamine primaire ou secondaire d'autre part, l'un des deux, préférentiellement les deux, étant issu au moins en partie, préférentiellement totalement d'un processus de recyclage d'une matière d'origine renouvelable et non fossile, ou d'une matière d'origine fossile.
- [0235] Un autre objet particulier concerne un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un alkyl(méth)acrylamide substitué comme juste précédemment décrit.
- [0236] Un autre objet particulier concerne l'utilisation d'un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un alkyl(méth)acrylamide substitué comme juste précédemment décrit, dans la récupération du pétrole et/ou du gaz, dans le forage et la cimentation de puits, dans la stimulation de puits de pétrole et de gaz (par exemple la fracturation hydraulique, la conformance, la diversion), dans le traitement de l'eau (en circuit ouvert, fermé ou semi fermé), dans le traitement des mouts de fermentation, dans le traitement des boues, dans la fabrication du papier, dans la construction, dans le traitement du bois, dans le traitement de composition hydraulique (béton, ciment, mortier et agrégats), dans l'industrie minière, dans la formulation de produits cosmétiques, dans la formulation de détergents, dans la fabrication du textile, dans la fabrication de composants pour batterie, dans la géothermie, ou dans l'agriculture.
- [0237] Un autre objet particulier concerne l'utilisation d'un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un alkyl(méth)acrylamide substitué comme juste précédemment décrit comme flocculant, coagulant, agent liant, agent fixateur, agent réducteur de viscosité, agent épaississant, agent absorbant, agent réducteur de friction, agent d'égouttage, agent de drainage, agent de rétention de charge, agent de déshydratation, agent conditionneur, agent stabilisant, agent fixateur, agent filmogène, agent d'encollage, agent superplastifiant, inhibiteur d'argile ou dispersant.
- [0238] Un autre objet particulier concerne un polymère obtenu selon un procédé comprenant les étapes suivantes :
- Recycler au moins une matière première d'origine renouvelable et non fossile, ou d'origine fossile pour obtenir de l'acide (méth)acrylique ou d'un de ses esters et/ou de l'alkylamine ;
 - Faire réagir ledit acide (méth)acrylique ou d'un de ses esters et ladite alkylamine pour obtenir un alkyl(méth)acrylamide substitué ;
 - Polymériser ledit alkyl(méth)acrylamide substitué, et optionnellement un autre monomère à insaturation pour obtenir un polymère.

- [0239] L'acide (méth)acrylique ou d'un de ses esters et/ou de l'alkylamine sont préférentiellement totalement « ségrégués », c'est-à-dire issu d'une filière distincte et traité de manière distincte.
- [0240] Dans un mode alternatif ils sont en partie « ségrégués », et en partie « non ségrégués ». Dans ce cas le ratio en poids entre la partie « ségréguée » et la partie « non ségréguée » est préférentiellement compris entre 99 :1 et 10 :90, de préférence entre 99 :1 et 30 :70, plus préférentiellement entre 99 :1 et 50 :50. Dans un autre mode alternatif ils sont totalement « non ségrégués ».

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'obtention d'alkyl(méth)acrylamide substitué comprenant la réaction entre de l'acide (méth)acrylique ou d'un de ses esters d'une part, et une alkylamine primaire ou secondaire d'autre part, l'un des deux, préférentiellement les deux, étant au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alkyl(méth)acrylamide substitué a une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ledit alkyl(méth)acrylamide substitué, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** l'acide (méth)acrylique, ou l'un de ses esters, a une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ledit acide (méth)acrylique, ou le cas échéant l'un de ses esters, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'alkylamine a une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ladite alkylamine, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters est choisi parmi les composés de formule (1)

[Chem.3]



Dans laquelle $R_1 = \text{H}$ ou CH_3 , $R_2 = \text{H}$ ou une chaîne alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone.

- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'alkylamine est choisie parmi les alkylamines de formule (2)

[Chem.4]



Dans laquelle $R_3 = H$, ou chaîne alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone ; $R_4 =$ chaîne alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone, ou alkylamine contenant 1 à 4 atomes de carbone (diméthylaminopropyl), ou alkanol amine contenant 1 à 4 atomes de carbone ; ou R_3 et R_4 forment un hétérocycle de 4 à 6 atomes de carbone.

- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine sont totalement d'origine renouvelable et non fossile.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit procédé comprend une étape d'obtention de l'acide (méth)acrylique par un procédé biologique comprenant au moins une étape de bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme, ledit acide (méth)acrylique pouvant ensuite être transformé en un ester de l'acide acrylique correspondant.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'acide (méth)acrylique est obtenu selon un procédé d'obtention biologique soit à partir de 3-hydroxypropionitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile, soit à partir de (méth)acrylonitrile au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile, ledit procédé biologique comprenant au moins une étape de bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine sont partiellement ou totalement ségrégués.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'acide (méth)acrylique ou l'un de ses esters et/ou l'alkylamine sont issus partiellement ou totalement d'un processus de recyclage.
- [Revendication 12] Bio-alkyl(méth)acrylamide substitué obtenu par réaction entre de l'acide (méth)acrylique ou un de ses esters d'une part, et une alkylamine primaire ou secondaire d'autre part, l'un des deux, préférentiellement les deux, étant au moins en partie d'origine renouvelable et non fossile.

- [Revendication 13] Bio alkyl(méth)acrylamide substitué selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** l'acide (méth)acrylique est obtenu par un procédé biologique comprenant au moins une étape de bioconversion par voie enzymatique en présence d'un biocatalyseur comprenant au moins une enzyme, ledit acide (méth)acrylique pouvant ensuite être transformé en un ester de l'acide acrylique correspondant.
- [Revendication 14] Bio-(méth)acrylamide selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'acide (méth)acrylique, ou un de ses esters, a une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ledit acide (méth)acrylique, ou le cas échéant un de ses esters, et/ou en ce que l'alkylamine a une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids par rapport au poids total de carbone dans ladite alkylamine, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.
- [Revendication 15] Polymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, ou d'au moins un monomère selon l'une quelconque des revendications 12 à 14.
- [Revendication 16] Polymère selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** le polymère est un polymère comprenant :
- au moins un premier monomère, obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 11 et/ou selon l'une des revendications 12 à 14, et
 - au moins un deuxième monomère différent du premier monomère, ce deuxième monomère étant choisi parmi les monomères non ioniques, les monomères anioniques, les monomères cationiques, les monomères zwitterioniques, les monomères comprenant un groupement hydrophobe, et leurs mélanges.
- [Revendication 17] Polymère selon la revendication 15 ou 16, **caractérisé en ce que** le polymère est un polymère comprenant :
- au moins 5% molaire, de préférence au moins 10% molaire, préférentiellement entre 20% et 90% molaire, plus préférentiellement entre 30% et 99% molaire d'un premier monomère, ledit monomère étant un monomère obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, et/ou selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, et
 - au moins 1% molaire, préférentiellement entre 5% et 90% molaire, plus préférentiellement entre 10% et 80% molaire d'au moins un deuxième monomère comprenant une insaturation éthylénique, ledit

deuxième monomère étant différent du premier monomère, et comprenant une teneur en carbone biosourcé comprise entre 5% en poids et 100% en poids, de préférence de 10% en poids et 100% en poids, par rapport au poids total de carbone dans ledit deuxième monomère, la teneur en carbone biosourcé étant mesurée selon la norme ASTM D6866-21, méthode B.

- [Revendication 18] Polymère selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** le au moins un deuxième monomère est choisi parmi l'acrylamide, l'acide acrylique, un oligomère de l'acide acrylique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (ATBS) et/ou un de ses sels, la N-vinylformamide (NVF), la N-vinylpyrrolidone (NVP), le chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC), l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) quaternisé, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) quaternisé.
- [Revendication 19] Utilisation d'au moins un monomère obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 11 ou d'au moins un monomère selon les l'une des revendications 12 à 14 pour synthétiser un polymère.
- [Revendication 20] Utilisation du polymère selon l'une quelconque des revendications 15 à 18 dans un domaine choisi parmi la récupération d'hydrocarbures ; dans le forage et la cimentation de puits ; dans la stimulation de puits d'hydrocarbures ; dans le traitement de l'eau ; dans le traitement des mouts de fermentation ; dans le traitement des boues ; dans la fabrication du papier ; dans la construction ; dans le traitement du bois ; dans le traitement de composition hydraulique ; dans l'industrie minière ; dans la formulation de produits cosmétiques ; dans la formulation de détergents ; dans la fabrication du textile ; dans la fabrication de composants pour batterie ; dans la géothermie ; dans la fabrication de couche hygiénique ; ou dans l'agriculture.
- [Revendication 21] Utilisation du polymère selon l'une quelconque des revendications 15 à 18 comme flocculant, coagulant, agent liant, agent fixateur, agent réducteur de viscosité, agent épaississant, agent absorbant, agent réducteur de friction, agent d'égouttage, agent de drainage, agent de rétention de charge, agent de déshydratation, agent conditionneur, agent stabilisant, agent fixateur, agent filmogène, agent d'encollage, agent superplastifiant, inhibiteur d'argile ou dispersant.
- [Revendication 22] Procédé de récupération assistée du pétrole et/ou du gaz par balayage d'une formation souterraine, comprenant les étapes suivantes :
- a. préparer un fluide d'injection à partir d'un polymère selon l'une

- quelconque des revendications 15 à 18, avec de l'eau ou une saumure,
- b. Injecter le fluide d'injection dans une formation souterraine,
- c. Balayer la formation souterraine à l'aide du fluide injecté,
- d. Récupérer un mélange aqueux de pétrole et/ou de gaz.
- [Revendication 23] Procédé de fracturation hydraulique de réservoir souterrain de pétrole et/ou de gaz, comprenant les étapes suivantes :
- a. préparer un fluide d'injection à partir d'un polymère selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, avec de l'eau ou une saumure, et avec au moins un agent de soutènement,
- b. injecter ledit fluide dans le réservoir souterrain et en fracturer au moins une partie afin de récupérer du pétrole et/ou du gaz.
- [Revendication 24] Procédé de forage et/ou de cimentation d'un puits dans une formation souterraine, comprenant les étapes suivantes :
- a. préparer un fluide à partir d'un polymère selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, avec de l'eau ou une saumure,
- b. Injecter ledit fluide de forage et/ou de cimentation dans la formation souterraine via la tête de forage dans au moins une étape de forage ou de cimentation d'un puits.
- [Revendication 25] Procédé de fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogues, selon lequel, avant formation de ladite feuille, on ajoute à une suspension de fibres, en un ou plusieurs points d'injection au moins un polymère selon l'une quelconque des revendications 15 à 18.
- [Revendication 26] Procédé de traitement d'eau municipale ou industrielle comprenant l'introduction dans ladite eau municipale ou industrielle d'au moins un polymère selon l'une quelconque des revendications 15 à 18.
- [Revendication 27] Épaississant pour composition cosmétique, dermatologique, pharmaceutique, ou détergente, ledit épaississant comprend au moins un polymère selon l'une quelconque des revendications 15 à 18.
- [Revendication 28] Épaississant pour composition pigmentaire utilisée dans l'impression textile, ledit épaississant comprend au moins un polymère selon l'une quelconque des revendications 15 à 18.
- [Revendication 29] Procédé de traitement d'une suspension de particules solides dans l'eau résultant de l'exploitation minière ou de l'exploitation des sables bitumineux, comprenant la mise en contact de ladite suspension avec au moins un polymère selon l'une quelconque des revendications 15 à 18.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2 719 177 A (COOVER JR HARRY W ET AL)
27 septembre 1955 (1955-09-27)

Werpy T ET AL: "Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Produced by the Staff at Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) National Renewable Energy Laboratory (NREL) Office of Biomass Program (EERE) For the Office of the Biomass",

,
1 août 2004 (2004-08-01), pages 1-76,
XP055906196,

Extrait de l'Internet:

URL: <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>

[extrait le 2022-03-28]

MATSAKAS LEONIDAS ET AL: "Biological Production of 3-Hydroxypropionic Acid: An Update on the Current Status",
FERMENTATION,
vol. 4, no. 1,
13 février 2018 (2018-02-13), XP055891295,
DOI: 10.3390/fermentation4010013

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT