



(11)

EP 2 904 146 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
05.07.2017 Bulletin 2017/27

(51) Int Cl.:
D21H 17/15 (2006.01) D21H 17/29 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **13782800.0**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2013/052365

(22) Date de dépôt: **04.10.2013**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2014/053788 (10.04.2014 Gazette 2014/15)

(54) **PROCEDE DE FABRICATION D'UNE EMULSION STABLE D'ANHYDRIDE ALKENYLE
SUCCINIQUE (ASA) DANS UNE SOLUTION AQUEUSE DE MATIERE AMYLACEE CATIONIQUE,
EMULSION OBTENUE ET SON UTILISATION**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER STABILEN EMULSION AUS
ALKENYLBERNSTEINSÄUREANHYDRID IN EINER WÄSSRIGEN LÖSUNG AUS EINEM
KATIONISCHEN STÄRKEHALTIGEN MATERIAL, HERGESTELLTE EMULSION UND
VERWENDUNG DAVON

PROCESS FOR PRODUCING A STABLE EMULSION OF ALKENYL SUCCINIC ANHYDRIDE (ASA)
IN AN AQUEOUS SOLUTION OF CATIONIC AMYLACEOUS MATERIAL, EMULSION OBTAINED
AND USE THEREOF

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

(30) Priorité: **04.10.2012 FR 1259423**

(43) Date de publication de la demande:
12.08.2015 Bulletin 2015/33

(73) Titulaire: **Roquette Frères
62136 Lestrem (FR)**

(72) Inventeurs:
• **LEROY, Nicolas
59253 La Gorgue (FR)**
• **DUTHOIT, Gilles
59190 Hazebrouck (FR)**

(74) Mandataire: **Cabinet Plasseraud
66 rue de la Chaussée d'Antin
75440 Paris Cedex 09 (FR)**

(56) Documents cités:
**WO-A1-2006/096216 DE-A1- 3 105 903
FR-A1- 2 857 365 US-A- 4 606 773**

EP 2 904 146 B1

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

Description

[0001] La présente invention vise une méthode de fabrication d'une émulsion d'anhydride alkényle succinique (ASA) dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique, étant entendu que la phase huileuse est constituée par l'ASA, la solution amylacée jouant le rôle de support de ladite émulsion. Par solution aqueuse de matière amylacée cationique, on entend une composition contenant au moins un amidon cationique en solution aqueuse.

[0002] Le procédé décrit dans la présente demande ne met pas en oeuvre de boucle de recirculation du produit au niveau de l'unité d'émulsification, et réalise une dilution de l'émulsion une fois celle-ci fabriquée : on parvient à un produit ayant une granulométrie à la fois fine, monodisperse, et stable dans le temps. On fournit ainsi un procédé efficace, simple à mettre en oeuvre, notamment sur un site de production papetier, pour délivrer une émulsion qui pourra être stockée pendant les arrêts de la machine à papier pour des opérations de nettoyage ou de maintenance.

[0003] Dans le secteur des papiers et autres cartons, les opérations dites de collage visent à conférer à ces supports des propriétés améliorées, notamment en matière d'hydrophobisation, de résistance à la pénétration des espèces hydrophiles comme l'eau et les encres aqueuses. A cet égard, on met en oeuvre des compositions dites de « collage » qui contiennent des substances hydrophobes.

[0004] Un des composés fréquemment mis en oeuvre dans les compositions de collage est l'anhydride alkényle succinique ou « ASA » (selon l'acronyme anglo-saxon alkenyl succinic anhydrid). Cette espèce chimique qui n'est pas miscible dans l'eau doit être mise en émulsion afin d'être utilisée avantageusement sous forme d'un produit liquide : on permet ainsi un bon contact entre l'ASA et les fibres de cellulose. L'émulsion en question est une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique ; dans la suite de la demande, celle-ci pourra aussi être désignée sous le simple terme d'émulsion.

[0005] Pour réaliser cette mise en émulsion, il est connu d'utiliser de manière concomitante des solutions aqueuses de matières amylacées cationiques de différentes natures, la matière amylacée étant éventuellement modifiée ; la fonction de telles compositions est d'éviter la coalescence des particules d'ASA par ionisation positive de la surface des particules, et de rapprocher les particules d'ASA des fibres par un mécanisme ionique. De manière large, on utilise un ratio en poids sec matière amylacée cationique / ASA compris entre 0,2 et 4. De telles émulsions sont par exemples décrites dans les documents US 4,606,773 A, WO 2006/096216 A1 et DE 3105903 A1.

[0006] Outre la capacité à conférer au produit final des propriétés améliorées, l'émulsion d'ASA dans la solution aqueuse de matière amylacée cationique doit disposer d'un certain nombre de caractéristiques. Elle doit notamment présenter une grande finesse de tailles de particules, ainsi qu'un spectre étroit de distribution de ces tailles (produit « monodisperse »). Comme expliqué dans le document WO 97 / 35068 A1, ces paramètres conditionnent l'efficacité de la composition de collage vis-à-vis des propriétés d'hydrophobie qu'elle est censée conférer.

[0007] A ce sujet, il est bien connu que la présence de particules « grossières » est une source d'encrassement, notamment des matériels divers dans lesquels transite la composition de collage, mais aussi de la sècherie de la machine à papier par entraînement à la vapeur de ces particules grossières (ce qui peut parfois conduire à des incendies). Inversement, les particules trop « fines » de ladite composition vont traverser le matelas fibreux et seront emportées dans les eaux de procédé lors de l'égouttage. Il est donc nécessaire de disposer d'une composition de collage sous forme d'une émulsion présentant un maximum de particules dont le diamètre est centré sur une taille optimale que l'homme du métier estime comprise entre 1 μm et 1,5 μm .

[0008] La Demanderesse a récemment mis au point un procédé de fabrication d'une émulsion d'ASA dans une composition de matière amylacée cationique, conduisant à une distribution de tailles des particules étroite et centrée sur un intervalle compris entre 1 μm et 1,5 μm et ce, sans élévation de température de l'émulsion, phénomène qui accélère l'hydrolyse de l'ASA. A cette occasion, elle a démontré que les émulsions résultantes conféraient effectivement d'excellentes propriétés d'hydrophobisation aux papiers dans lesquels elles sont destinées à être mises en oeuvre. Ce procédé est décrit dans le document WO 2013/186491 A1.

[0009] La clé de ce procédé repose sur une étape de mise en émulsion d'un mélange ASA / solution aqueuse de matière amylacée cationique en un seul passage (c'est-à-dire sans boucle de recirculation comme selon l'art antérieur), tout en réglant la teneur en matière sèche de la solution aqueuse initiale de matière amylacée cationique entre environ 7 % et 12 % de son poids total.

[0010] Néanmoins, il apparaît que les émulsions ainsi fabriquées ne présentent pas une distribution granulométrique stable des tailles de particules. On a ainsi constaté que le diamètre moyen desdites particules évoluait rapidement dans le temps, vers des valeurs parfois supérieures à 4 μm : on s'écarte donc sensiblement de la valeur optimale recherchée par le papetier et telle que définie plus haut, en vue d'obtenir un collage efficace de la feuille de papier. Or, il n'est pas rare que la machine à papier soit stoppée pendant plusieurs minutes, voire plusieurs heures, pour des opérations de nettoyage ou de maintenance. A cet égard, il est indispensable que la distribution granulométrique des tailles de particules de l'émulsion ne varie pas.

[0011] Ayant conduit des travaux intensifs dans ce domaine, la Demanderesse est parvenue à améliorer le procédé objet de la Demande de Brevet précitée, de manière à pallier la dérive granulométrique observée précédemment. Elle

a notamment constaté qu'une étape de dilution de l'émulsion améliorerait de manière sensible et très avantageuse la stabilité de la granulométrie de ladite émulsion : concrètement, le diamètre moyen des particules n'évolue pratiquement plus dans le temps, sur des périodes pouvant atteindre 4 heures.

[0012] Aussi, un premier objet de la présente invention consiste en un procédé de fabrication d'une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique, comprenant les étapes de :

- a) réaliser une solution aqueuse de matière amylacée cationique dont la teneur en matière sèche est comprise entre 7 % et 12 % de son poids total,
- b) mélanger de l'ASA et la solution aqueuse de matière amylacée cationique issue de l'étape a), de manière à obtenir un ratio en poids sec matière amylacée cationique / ASA inférieur à 1,
- c) réaliser en un seul passage dans une unité d'émulsification une émulsion à partir du mélange issu de l'étape b) et ce, sans boucle de recirculation,
- d) diluer l'émulsion issue de l'étape c) dans un facteur compris entre 1,5 et 3,5 en ce qui concerne la teneur en matière amylacée cationique sèche par rapport à l'eau.

[0013] L'étape d) est donc ici l'étape cruciale du procédé objet de la présente invention. La dilution de l'émulsion est réalisée par ajout d'eau dans celle-ci, à partir de tous les moyens bien connus de l'homme du métier. Le facteur de dilution est donc compris entre 1,5 et 3,5 ; par dilution, on entend la dilution de la matière amylacée cationique par rapport à l'eau contenue dans ladite émulsion. Comme le montrent les exemples qui supportent la présente Demande, la granulométrie de l'émulsion est moins stable dans le temps si on applique un facteur de dilution non compris entre 1,5 et 3,5. Enfin, les exemples démontrent aussi que la dilution de la solution initiale de matière amylacée cationique ne constitue pas une réponse satisfaisante : elle conduit à des émulsions dont le diamètre moyen est trop important (de l'ordre de 2 μ m).

[0014] En diluant de la sorte l'émulsion fabriquée, on obtient un produit aux caractéristiques granulométriques stables dans le temps, notamment sur des périodes pouvant atteindre 4 heures. L'homme du métier saura adapter le facteur de dilution, notamment en fonction de la teneur en matière sèche de la solution aqueuse initiale de matière amylacée cationique : il cherchera à diluer celle-ci, de manière à obtenir une teneur en matière sèche comprise entre 4 % et 6 % en poids de matière amylacée cationique.

[0015] Il faut indiquer que l'homme du métier sait qu'au moment où la dite émulsion doit être utilisée (i.e. introduite dans la machine à papier), elle doit subir une ultime dilution pour atteindre une matière sèche en matière amylacée cationique de l'ordre de 1 % en poids : c'est à ce taux que l'amidon est présent dans le processus de fabrication de la feuille de papier.

[0016] L'étape a) de réalisation de la solution aqueuse de matière amylacée cationique consiste soit à fournir une solution aqueuse de matière amylacée cationique, telle que commercialement disponible, ou alors à diluer celle-ci avec de l'eau, en vue d'obtenir la teneur en matière sèche désirée.

[0017] A toutes fins utiles, on précise que l'expression matière amylacée cationique désigne une matière amylacée obtenue par n'importe lequel des procédés connus de cationisation en milieu aqueux, en milieu solvant ou en phase sèche, dès lors que ce procédé permet à un ou plusieurs groupement(s) azoté(s) de nature électropositive de se fixer sur ladite matière amylacée. On pourra notamment se reporter au document WO 2005 / 014709 A1. A titre d'exemples de solution aqueuse de matières amylacées cationiques pouvant être mises en oeuvre selon la présente invention, on peut citer les produits commercialisés sous la gamme VECTOR® SC et IC (ROQUETTE®), Raisabond® 15 (CHEMIGATE), Licocat® P (SUEDSTAERKE®), Lyckeby® LP 2145 et LP 1140 (LYCKEBY®), Redisize® 205 et Redibond® 4000 (NATIONAL STARCH®) et Raifix® 25035 et 01035 (CIBA RAISIO®).

[0018] L'étape b) consiste, à partir de moyens de mélange classiques, permettant notamment de réguler les concentrations massiques des constituants, à réaliser le mélange entre la solution aqueuse de matière amylacée cationique issue de l'étape a) et l'ASA. Le ratio en poids sec matière amylacée cationique / ASA est préférentiellement compris entre 0,2 et 0,6, et très préférentiellement entre 0,3 et 0,5. Ledit mélange et l'ASA sont amenés au niveau d'un mélangeur qui est idéalement un mélangeur statique, mais peut aussi consister en un mélangeur dynamique, ou un mélangeur dit « venturi », selon l'expression bien connue de l'homme du métier.

[0019] L'étape c) consiste à faire circuler en une seule passe le mélange qui a été obtenu dans l'étape b), dans une unité d'émulsification. Cette unité désigne tous les dispositifs bien connus de l'homme du métier, et disposant notamment de moyens mécaniques dont la finalité est de microniser et de disperser de manière homogène le liquide qu'on cherche à mettre en émulsion. De tels dispositifs sont notamment les matériels Process Pilot DR 2000/4 (IKA®) ou Ytron Z (YTRON®).

[0020] L'unité où est réalisée la solution aqueuse de matière amylacée cationique (a'), le mélangeur (b'), l'unité de mise en émulsion (c'), les dispositifs de dilution (d') sont des appareillages tout à fait classiques, reliés entre eux idéalement par des tuyaux, permettant la circulation des différents liquides. Les appareillages au sens de la présente invention doivent s'entendre comme des dispositifs aptes à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, à l'échelle industrielle.

Typiquement, la fabrication de l'émulsion consomme au moins 5 litres d'ASA par heure, préférentiellement au moins 10 litres d'ASA par heure.

[0021] Le procédé selon la présente invention est également caractérisé en ce que l'ASA est un produit préférentiellement d'origine synthétique ; il s'agit d'huiles modifiées qui résultent de coupes en C16-C18. Parmi les ASA commercialement disponibles et utilisables dans la présente invention, on pourra citer le produit Chemsizer® A 180 (CHEMEC®).

[0022] Ce procédé est aussi caractérisé en ce que la solution aqueuse de matière amylacée cationique présente un taux d'azote fixé inférieur à 3,5 %, préférentiellement compris entre 0,3 % et 3,5 %, très préférentiellement entre 0,7 % et 2 % en poids sec d'azote par rapport au poids total de matière amylacée cationique.

[0023] Cette matière amylacée cationique peut éventuellement être modifiée à partir d'une opération choisie parmi l'hydrolyse, les transformations chimiques et physiques, mécaniques, thermomécaniques ou encore thermiques. Une opération d'hydrolyse, visant très directement la réduction de la masse moléculaire et, dans la plupart des cas, la réduction de la viscosité, peut être menée par divers moyens tels que chimiques, couramment par l'action d'un acide, d'une base ou d'un agent oxydant ou par une action enzymatique, le plus couramment par amylase. Les modifications chimiques courantes sont de différentes natures telles que l'oxydation, notamment à l'hypochlorite, l'estérification, comme l'acétylation, l'éthérification, par exemple, par cationisation, carboxyméthylation ou hydroxypropylation. Les traitements physiques peuvent être pratiqués grâce à des moyens thermomécaniques, comme l'extrusion ou la pré-gélatinisation, ou thermiques, comme ceux connus de l'homme de l'art sous le nom de Hot Moisture Treatment (HMT) ou d'Annealing.

[0024] Un autre objet de la présente invention consiste en un dispositif comprenant :

- a') une unité de stockage d'une solution aqueuse de matière amylacée cationique,
- b') une unité de mélange d'ASA et de solution aqueuse de matière amylacée cationique, connectée avec l'unité a'),
- c') une unité d'émulsification du mélange d'ASA et de la solution aqueuse de matière amylacée cationique, connectée avec l'unité b') et exempte de boucle de recirculation,
- d') une unité de dilution de l'émulsion, connectée avec l'unité c').

[0025] Ce dispositif est en particulier adapté à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

La présente invention a donc en particulier pour objet un procédé de fabrication d'une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique, tel que décrit avant, qui est réalisé dans un dispositif constitué de :

- une unité de stockage a') d'une solution aqueuse de matière amylacée cationique, pour la réalisation de l'étape a),
- une unité de mélange b') d'ASA et de solution aqueuse de matière amylacée cationique, connectée avec l'unité a'), pour la réalisation de l'étape b),
- une unité d'émulsification c') du mélange d'ASA et de la solution aqueuse de matière amylacée cationique, connectée avec l'unité b') et exempte de boucle de recirculation, pour la réalisation de l'étape c),
- une unité de dilution d') de l'émulsion, connectée avec l'unité c'), pour la réalisation de l'étape d).

[0026] Les différentes unités ont été décrites précédemment. Elles sont connectées entre elles au moyen de tuyaux et des pompes assurent la circulation des produits au sein de ces tuyaux. L'homme du métier saura adapter ledit dispositif pour sa mise en oeuvre à l'intérieur d'une usine de production papetière.

[0027] Un autre objet de la présente invention consiste en une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique, présentant :

- un ratio en poids sec matière amylacée cationique / ASA inférieur à 1, préférentiellement compris entre 0,2 et 0,6, et très préférentiellement entre 0,3 et 0,5,
- une distribution de tailles des particules telle qu'au moins 80 % en volume desdites particules présentent un diamètre inférieur à 2 μm , et un diamètre moyen compris entre 1 μm et 1,5 μm tel que déterminé par granulométrie laser au moyen d'un dispositif commercialisé par la société MALVERN® sous le nom Mastersizer® 2000,
- une teneur en matière sèche de matière amylacée cationique comprise entre 4 % et 6 % par rapport à l'eau contenue dans ladite émulsion.

[0028] Cette émulsion est aussi caractérisée en ce que l'ASA qu'elle contient est un produit préférentiellement d'origine synthétique.

[0029] Elle est aussi caractérisée en ce que la matière amylacée cationique qu'elle comprend présente un taux d'azote fixé inférieur à 3,5 %, préférentiellement compris entre 0,3 % et 3,5 %, très préférentiellement entre 0,7 % et 2 % en poids sec d'azote par rapport au poids total de matière amylacée cationique.

[0030] Ladite matière amylacée cationique peut éventuellement être modifiée à partir d'une opération choisie parmi l'hydrolyse, les transformations chimiques et physiques, mécaniques, thermomécaniques ou encore thermiques comme précédemment indiqué.

[0031] Un autre objet de la présente invention consiste en une composition de collage contenant l'émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée telle que décrite précédemment.

[0032] Un dernier objet de la présente invention consiste en l'utilisation de ladite émulsion dans une opération de collage d'une feuille de papier ou de carton.

5 **[0033]** Les exemples qui suivent permettent de mieux apprécier la nature de la présente invention, sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

10 **[0034]** Dans tous les exemples, la granulométrie des émulsions est analysée à partir d'un granulomètre laser commercialisé par la société MALVERN® sous le nom de Mastersizer® 2000, avec les paramètres suivants :

- 800 ml d'eau déminéralisée
- Agitation 1900 tours / min
- 15 - Mesure background : 10 s
- 3 mesures consécutives par échantillon (délai entre les mesures : 0 s)
- Durée de chaque mesure : 10 s
- obscurité Laser : entre 8 % et 13 %
- Indice de réfraction : 1,5
- 20 - Dispersant (eau) indice de réfraction : 1,33
- Absorption : 0.01
- Modèle de forme de particules = sphérique

25 **[0035]** Dans la présente demande, on parlera de distribution « étroite » de tailles de particules, lorsqu'au moins 80 % en volume desdites particules présenteront un diamètre inférieur à 2 μm , et lorsque le diamètre moyen sera compris entre 1 μm et 1,5 μm .

Exemple 1

30 **[0036]** Cet exemple a pour but d'illustrer la fabrication d'émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique dans le cadre d'un dispositif selon l'invention exempt d'une boucle de recirculation au niveau de l'unité d'émulsification, et avec un dispositif selon l'art antérieur. Il a également pour objectif d'illustrer l'influence de la teneur en matière sèche de la solution aqueuse initiale de matière amylacée cationique sur la granulométrie de l'émulsion réalisée.

35 **[0037]** On met en oeuvre une solution aqueuse de matière amylacée cationique, commercialisée par la société RO-QUETTE® sous le nom VECTOR® SCA 2015. On utilise aussi de l'ASA qui est le produit Chemsizer® A180 commercialisé par la société CHEMEC®. Ce produit contient 0,5 % en poids de dioctyl sulfosuccinate de sodium comme tensio-actif (encore appelé « DOSS »).

40 **[0038]** L'alimentation en eau se fait à partir d'un réseau de distribution existant. Les transferts et dosages de l'ASA et de la solution aqueuse de matière amylacée cationique vers cette plateforme de mise en émulsion, se font depuis leur contenant mobile ou cuve de stockage respectif, au moyen de tuyaux et de pompes volumétriques, dont les vitesses de rotation sont asservies aux consignes de débit souhaitées et au ratio visé matière amylacée cationique (sec) / ASA.

45 **[0039]** La solution aqueuse de matière amylacée cationique est diluée en ligne. Le débit d'eau de dilution est régulé par le débit de la solution aqueuse de matière amylacée cationique commerciale, en fonction de la matière sèche souhaitée. Un mélangeur statique permet d'homogénéiser cette solution aqueuse diluée. L'ASA est ensuite introduit en ligne, dans la solution aqueuse diluée et homogène de matière amylacée cationique.

50 **[0040]** Ce mélange « solution aqueuse de matière amylacée cationique / ASA » est alors véhiculé via un tuyau jusqu'à l'émulsionneur. Ce système de mise en émulsion mono-passe et continu, possède une série de 3 rotors/stators consécutifs, dont chaque rotor et chaque stator est composé de 3 rangées de couronnes dentelées concentriques. Ce procédé fonctionne à vitesse variable ; la vitesse de rotation dépend du débit hydraulique passant, de la nature des constituants et de leurs proportions, de la pression dans la chambre d'émulsion, ainsi que de la finesse de l'émulsion souhaitée. La sortie de l'émulsionneur est munie d'un capteur de température, d'un capteur de pression, d'une vanne permettant de maintenir une pression de 3 bars dans le procédé, puis d'un débitmètre.

55 **[0041]** Dans cet exemple, on a fait varier la matière sèche de la solution aqueuse de matière amylacée cationique de 3 % à 20 %, le ratio sec matière amylacée cationique / ASA de 0,3 à 0,5, le débit en sortie de l'émulsionneur de 80 à 140 kg/h, la vitesse périphérique du rotor de l'émulsionneur étant fixée à 40 m/s.

[0042] Dans tous les essais, on mesure la température T°C de l'émulsion à la sortie de l'unité d'émulsification, et on réalise une analyse granulométrique selon le protocole déjà exposé, de manière à déterminer le diamètre moyen ainsi

EP 2 904 146 B1

que le paramètre %<2 μm . Dans tous les essais à part l'essai n° 6 on récupère l'émulsion à la sortie de l'unité d'émulsification, et selon l'essai n° 6, on fait recirculer au moins encore une fois l'émulsion dans ladite unité.

[0043] Les résultats ont été reportés dans le tableau 1, avec les abréviations suivantes :

Débit (kg/h) : débit en sortie de l'émulsionneur

MA / ASA : ratio en poids sec Matière Amylacée cationique / ASA

ES MA (%) : extrait sec en matière amylacée cationique de la solution initiale

T° (°C) : température de l'émulsion finale à la sortie de l'émulsionneur

%<2 μm : % en volume de particules ayant un diamètre inférieur à 2 μm

d moyen (μm) : diamètre moyen des particules

Tableau 1

Essais	Débit (kg/h)	MA/ASA	ES MA (%)	T°(°C)	%<2 μm	d moyen (μm)
1	125	0,5	5	40	64,9	2,03
2	80	0,3	5	44	77,0	1,80
3	125	0,3	3	39	39,1	2,58
4	110	0,3	3	38	34,7	2,80
5	125	0,3	8	46	80,2	1,43
6	100	0,3	20	83	47,0	2,36
7	140	0,3	13	56	58,2	2,04
8	125	0,3	7	43	82,5	1,46
9	125	0,5	7	42	84,9	1,48
10	125	0,5	6	41	81,7	1,49

[0044] Les essais n° 1 à 4 démontrent que, à deux ratios MA / ASA donnés et pour un extrait sec en matière amylacée cationique trop faible (3 % et 5 %), on aboutit à un diamètre moyen trop important (notamment très supérieur à 2 μm pour les essais n° 3 et 4) et/ou à une valeur de %< 2 μm trop faible. On ne dispose donc pas d'une quantité optimale de particules dont le diamètre est compris entre 1 μm et 1,5 μm , ce qui signifie qu'on engendre des particules de taille plus importante qui peuvent occasionner des problèmes d'encrassement.

[0045] De la même manière, les essais n° 6 et 7 réalisés avec un extrait sec important en matière amylacée ne donnent pas la granulométrie souhaitée. En outre, ils conduisent à des températures d'émulsion élevées qui risquent de faciliter des phénomènes néfastes d'hydrolyse de l'ASA.

[0046] En définitive, seuls les essais n° 5, 8, 9 et 10 conduisent à un produit final caractérisé par un diamètre moyen de particules compris entre 1 μm et 1,5 μm , avec un indice %<2 μm supérieur à 80 %, et avec une faible élévation de la température. On dispose ainsi d'une émulsion potentiellement très efficace en tant qu'agent de collage de par sa granulométrie, et avantageusement exempte de tout phénomène néfaste d'hydrolyse.

Exemple 2

[0047] Dans cet exemple, on se place dans les conditions optimales selon l'exemple 1 à savoir, utilisation d'une solution aqueuse de matière amylacée cationique dont la teneur en matière sèche est égale à 8 %, en combinaison avec de l'ASA de manière à obtenir un ratio en poids sec matière amylacée cationique / ASA égal à 0,3. On réalise des émulsions dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. On s'intéresse ici à l'évolution du diamètre moyen de l'émulsion dans le temps, selon que l'émulsion est diluée ou non. On mesure le caractère hydrophobe d'un papier fabriqué avec une émulsion diluée ou non, après différents temps de stockage.

[0048] On commence donc par réaliser une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique, à partir de VECTOR® SCA 2015 (dont la matière sèche est fixée à 8 %) et de Chemsized® A180 (avec un ratio en poids sec matière amylacée cationique / ASA égal à 0,3)

L'émulsion est fabriquée dans des conditions identiques à celles décrites dans l'exemple 1. Le débit en sortie de l'émulsionneur est de 120 kg/h, la vitesse périphérique du rotor de l'émulsionneur étant fixée à 40 m/s.

[0049] Une partie de l'émulsion fabriquée est stockée : ce produit est dénommé « émulsion 1 ». L'autre partie est

EP 2 904 146 B1

diluée d'un facteur 2 en ce qui concerne la teneur en matière amylacée cationique sèche par rapport à l'eau : ce produit est dénommé « émulsion 2 ».

[0050] Chaque émulsion est stockée à température ambiante.

[0051] A différents instants, on détermine selon la méthode déjà indiquée la valeur du diamètre moyen de chaque émulsion 1 et 2. A différents instants, on prélève également une partie de chaque émulsion (diluée ou non), en vue de réaliser des feuilles de papier de laboratoire, et d'en mesurer le degré d'hydrophobicité (Cobb60).

[0052] Concrètement, ces feuilles de papier de laboratoire appelées aussi formettes, sont fabriquées à partir d'un dispositif FRET (formettes de rétention) commercialisé par la société TECHPAP. De telles formettes ont des caractéristiques proches du papier industriel client, notamment en ce qui concerne la floculation et les rétentions.

[0053] Le procédé de fabrication de la formette met en oeuvre une pâte à papier qui est une pâte de fibres vierges (50% résineux, 50% feuillus) avec un niveau de raffinage de 35° Schopper (°SR). On ajoute 35% (en poids sec par rapport au poids total de la pâte) de carbonate de calcium naturel commercialisé par la société OMYA® sous le nom d'Omyalite® 50. La suspension fibreuse chargée a une concentration de 2,5g/l. On ajoute ensuite 0,3 % (équivalent sec / papier) d'une colle de HICAT® 5163AM (ROQUETTE®). On ajoute enfin 0,35% (par rapport au papier) de l'émulsion d'ASA. On réalise ainsi une formette présentant un grammage de 70 g/m².

[0054] Après fabrication de la formette, celle-ci est placée entre 2 buvards et l'ensemble est passé 2 fois dans une presse à rouleau de marque TECHPAP. La formette est ensuite séparée des buvards puis est placée sur un séchoir de marque TECHPAP, durant 5 minutes à 100°C. Un mûrissement des formettes est réalisé ensuite, en plaçant celles-ci durant 30 minutes dans une étuve à 110°C, pour permettre à l'agent de collage de conférer au papier son caractère hydrophobe. Les formettes sont ensuite placées au minimum 24 heures dans une pièce conditionnée à 23°C (+/- 1°C) et 50 % d'humidité relative (+/- 2 %) (normes ISO 187 : 1990 et Tappi T402 sp-08).

[0055] On réalise alors une mesure de Cobb 60 (normes ISO 535:1991 et Tappi T441 om-04) qui est relatif à l'hydrophobicité du papier : plus faible est la quantité d'eau absorbée, plus le papier est hydrophobe.

[0056] Le tableau 2 résume les valeurs de diamètre moyen (μm) obtenues, pour les émulsions 1 et 2, à différents instants de stockage et les valeurs de Cobb60 (g/m²) mesurées sur les formettes préparées avec ces 2 émulsions.

Tableau 2

Emulsion	temps de stockage (h)	d moyen (μm)	Cobb60 (g/m ²)
émulsion 1	0	1,11	20
émulsion 1	1	1,14	23
émulsion 1	2	3,52	70
émulsion 2	0	1,11	20
émulsion 2	1	1,12	20
émulsion 2	2	1,13	25
émulsion 2	3	1,14	30
émulsion 2	4	1,25	35
émulsion 2	5	2,02	56

[0057] Ce tableau démontre que sans l'effet de dilution (émulsion 1), on observe une dérive du diamètre moyen de l'émulsion, et donc une perte du degré d'hydrophobicité de la feuille de papier très nette au-delà de 1 heure de stockage. De manière tout à fait avantageuse, le produit dilué (émulsion 2) présente encore un diamètre tout à fait stable au bout de 3 heures (il en va de même pour la valeur correspondante du Cobb60) ; le diamètre moyen commence à évoluer au bout de 4 heures de même que le degré d'hydrophobicité de la feuille de papier. Après 5 heures, ces évolutions sont notables mais restent néanmoins bien inférieures à celle observées au-delà de 1 heure pour le produit non dilué.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une émulsion d'ASA (anhydride alkényle succinique) dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique, comprenant les étapes de :

a) réaliser une solution aqueuse de matière amylacée cationique dont la teneur en matière sèche est comprise entre 7 % et 12 % de son poids total,

b) mélanger de l'ASA et la solution aqueuse de matière amylacée cationique issue de l'étape a), de manière à obtenir un ratio en poids sec matière amylacée cationique / ASA inférieur à 1, préférentiellement compris entre 0,2 et 0,6, et très préférentiellement entre 0,3 et 0,5,
 c) réaliser en un seul passage dans une unité d'émulsification une émulsion à partir du mélange issu de l'étape b) et ce, sans boucle de recirculation,
 d) diluer l'émulsion issue de l'étape c) dans un facteur compris entre 1,5 et 3,5 en ce qui concerne la teneur en matière amylacée cationique sèche par rapport à l'eau.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse de matière amylacée cationique présente un taux d'azote fixé inférieur à 3,5 %, préférentiellement compris entre 0,3 % et 3,5 %, très préférentiellement entre 0,7 % et 2 % en poids sec d'azote par rapport au poids total sec de matière amylacée cationique.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'ASA est un produit d'origine synthétique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** la matière amylacée cationique est modifiée à partir d'une opération choisie parmi l'hydrolyse, les transformations chimiques et physiques, mécaniques, thermomécaniques ou encore thermiques.

5. Dispositif comprenant :

- a') une unité de stockage d'une solution aqueuse de matière amylacée cationique,
- a) b') une unité de mélange d'ASA et de solution aqueuse de matière amylacée cationique, connectée avec l'unité a')
- c') une unité d'émulsification du mélange d'ASA et de la solution aqueuse de matière amylacée cationique, connectée avec l'unité b') et exempte de boucle de recirculation,
- b) d') une unité de dilution de l'émulsion, connectée avec l'unité c').

6. Emulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique, présentant :

- un ratio en poids sec matière amylacée cationique / ASA inférieur à 1, préférentiellement compris entre 0,2 et 0,6, et très préférentiellement entre 0,3 et 0,5,
- une distribution de tailles des particules telle qu'au moins 80 % en volume desdites particules présentent un diamètre inférieur à 2 μm , et un diamètre moyen compris entre 1 μm et 1,5 μm tel que déterminé par granulométrie laser au moyen d'un dispositif commercialisé par la société MALVERN sous le nom Mastersizer 2000,
- une teneur en matière sèche de matière amylacée cationique comprise entre 4 % et 6 % par rapport à l'eau contenue dans ladite émulsion.

7. Emulsion selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** l'ASA qu'elle contient est un produit préférentiellement d'origine synthétique.

8. Emulsion selon l'une des revendications 6 ou 7, **caractérisée en ce que** la matière amylacée cationique qu'elle comprend présente un taux d'azote inférieur à 3,5 %, préférentiellement compris entre 0,3 % et 3,5 %, très préférentiellement entre 0,7 % et 2 % en poids sec d'azote par rapport au poids total de matière amylacée cationique.

9. Emulsion selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisée en ce que** la matière amylacée cationique est modifiée à partir d'une opération choisie parmi l'hydrolyse, les transformations chimiques et physiques, mécaniques, thermomécaniques ou encore thermiques.

10. Composition de collage contenant une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée, selon l'une des revendications 6 à 9.

11. Utilisation d'une émulsion selon l'une des revendications 6 à 9 ou d'une composition selon la revendication 10, dans une opération de collage d'une feuille de papier ou de carton.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion aus ASA (Alkenylbernsteinsäureanhydrid) in einer wässrigen Lösung

eines kationischen stärkehaltigen Materials, welches die folgenden Schritte umfasst:

- a) Herstellen einer wässrigen Lösung eines kationischen stärkehaltigen Materials, deren Gehalt an Trockenmasse zwischen 7% und 12% des Gesamtgewichts beträgt,
- b) Mischen des ASA und der wässrigen Lösung eines kationischen stärkehaltigen Materials aus Schritt a), um ein Verhältnis Trockenmasse kationisches stärkehaltiges Materials/ASA von weniger als 1, vorzugsweise von 0,2 bis 0,6 und sehr stark bevorzugt von 0,3 bis 0,5 zu erhalten,
- c) in einem einzigen Arbeitsgang und in einer Emulgierungseinheit Herstellen einer Emulsion auf der Grundlage der Mischung aus Schritt b) ohne Rezirkulierungsschleife,
- d) Verdünnen der Emulsion aus Schritt c) in einem Faktor zwischen 1,5 und 3,5 bezüglich des Trockenmasse-Gehalts des kationischen stärkehaltigen Materials im Verhältnis zu Wasser.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung eines kationischen stärkehaltigen Materials einen Stickstoffgehalt aufweist, der auf unter 3,5 %, vorzugsweise 0,3% bis 3,5%, sehr stark bevorzugt auf 0,7% bis 2% Stickstoff-Trockenmasse im Verhältnis zur Gesamttrockenmasse des kationischen stärkehaltigen Materials festgelegt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das ASA ein synthetisch hergestelltes Produkt ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kationische stärkehaltige Material durch einen Arbeitsgang modifiziert wird, welcher gewählt ist aus Hydrolyse, chemische und physikalische, mechanische, thermomechanische oder auch thermische Transformationen.

5. Vorrichtung, welche umfasst:

- a') eine Speichereinheit einer wässrigen Lösung eines kationischen stärkehaltigen Materials,
- a) b') eine Mischeinheit von ASA und wässriger Lösung eines kationischen stärkehaltigen Materials, in Verbindung mit Einheit a'),
- c') Emulgiereinheit der Mischung aus ASA und wässriger Lösung eines kationischen stärkehaltigen Materials, in Verbindung mit Einheit b') und ohne Rezirkulierungsschleife,
- b) d') Emulsionsverdünnungseinheit in Verbindung mit Einheit c').

6. Emulsion aus ASA in einer wässrigen Lösung eines kationischen stärkehaltigen Materials, welche aufweist:

- ein Verhältnis Trockenmasse des kationischen stärkehaltigen Materials/ASA von weniger als 1, vorzugsweise von 0,2 bis 0,6 und sehr stark bevorzugt von 0,3 bis 0,5,
- eine Größenverteilung der Partikel, so dass wenigstens 80 Volumenprozent der Partikel einen Durchmesser von weniger als 2 μm aufweisen sowie einen mittleren Durchmesser von 1 μm bis 1,5 μm , bestimmt mittels Lasergranulometrie mit einem von der Firma MALVERN vertriebenen Gerät namens Mastersizer 2000,
- einen Trockenmasse-Gehalt des kationischen stärkehaltigen Materials von 4% bis 6% im Verhältnis zu in der Emulsion enthaltenem Wasser.

7. Emulsion nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das darin enthaltene ASA bevorzugt ein synthetisch hergestelltes Produkt ist.

8. Emulsion nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das darin enthaltene kationische stärkehaltige Material einen Stickstoffgehalt von unter 3,5 %, vorzugsweise 0,3% bis 3,5%, sehr stark bevorzugt 0,7% bis 2% Stickstoff-Trockenmasse im Verhältnis zur Gesamtmasse des kationischen stärkehaltigen Materials aufweist.

9. Emulsion nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kationische stärkehaltige Material durch einen Arbeitsgang modifiziert ist, welcher gewählt ist aus Hydrolyse, chemische und physikalische, mechanische, thermomechanische oder auch thermische Transformationen.

10. Klebezusammensetzung, umfassend eine ASA-Emulsion in einer wässrigen Lösung eines kationischen stärkehaltigen Materials nach einem der Ansprüche 6 bis 9.

11. Verwendung einer Emulsion nach einem der Ansprüche 6 bis 9 oder einer Zusammensetzung nach Anspruch 10 bei einem Klebevorgang eines Blatts Papier oder Karton.

5 Claims

1. Method for manufacturing an emulsion of ASA (alkenyl succinic anhydride) in an aqueous cationic starch material solution, comprising steps for:
 - a) producing an aqueous cationic starch material solution wherein the dry matter content is between 7% and 12% of the total weight thereof,
 - b) mixing ASA and the aqueous cationic starch material solution obtained from step a), so as to obtain a dry weight ratio of cationic starch material/ASA less than 1, preferentially between 0.2 and 0.6, and very preferentially between 0.3 and 0.5,
 - c) producing in a single passage in an emulsification unit an emulsion from the mixture obtained from step b), without a recirculating loop,
 - d) diluting the emulsion obtained from step c) in a factor between 1.5 and 3.5 in respect of the dry cationic starch material with respect to water.
2. Method according to claim 1, **characterised in that** the aqueous cationic starch material solution has a fixed nitrogen content less than 3.5%, preferentially between 0.3% and 3.5%, very preferentially between 0.7% and 2% by dry weight of nitrogen with respect to the total dry weight of cationic starch material.
3. Method according to one of claims 1 or 2, **characterised in that** the ASA is a product of synthetic origin.
4. Method according to any one of claims 1 to 3 **characterised in that** the cationic starch material is modified using an operation chosen from hydrolysis, and chemical and physical, mechanical, thermomechanical or thermal processes.
5. Device comprising:
 - a') a unit for storing an aqueous cationic starch material solution,
 - a) b') a unit for mixing ASA and cationic starch material solution, connected with the unit a')
 - c') a unit for emulsifying the mixture of ASA and cationic starch material solution, connected with the unit b') and devoid of recirculating loop,
 - b) d') a unit for diluting the emulsion, connected with the unit c').
6. Emulsion of ASA in a cationic starch material solution, exhibiting:
 - a dry weight ratio of cationic starch material/ASA less than 1, preferentially between 0.2 and 0.6, and very preferentially between 0.3 and 0.5,
 - a particle size distribution such that at least 80% by volume of said particles have a diameter less than 2 μm , and a mean diameter between 1 μm and 1.5 μm as determined by laser granulometry by means of a device marketed by MALVERN under the name Mastersizer 2000,
 - a dry matter content of cationic starch material between 4% and 6% with respect to the water contained in said emulsion.
7. Emulsion according to claim 6, **characterised in that** the ASA contained therein is a product preferentially of synthetic origin.
8. Emulsion according to one of claims 6 or 7, **characterised in that** the cationic starch material comprised therein has a nitrogen content less than 3.5%, preferentially between 0.3% and 3.5%, very preferentially between 0.7% and 2% by weight of nitrogen with respect to the total weight of cationic starch material.
9. Emulsion according to one of claims 6 to 8, **characterised in that** the cationic starch material is modified using an operation chosen from hydrolysis, and chemical and physical, mechanical, thermomechanical or thermal processes.
10. Gluing composition containing an emulsion of ASA in an aqueous starch material solution, according to one of claims

6 to 9.

- 11.** Use of an emulsion according to one of claims 6 to 9 or of a composition according to claim 10, in an operation for gluing a sheet of paper or cardboard.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- US 4606773 A [0005]
- WO 2006096216 A1 [0005]
- DE 3105903 A1 [0005]
- WO 9735068A1 A [0006]
- WO 2013186491 A1 [0008]
- WO 2005014709 A1 [0017]