



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
14.10.2015 Bulletin 2015/42

(51) Int Cl.:
B01F 7/00 (2006.01) **D21H 17/16** (2006.01)
D21H 17/29 (2006.01) **D21H 21/16** (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **15163102.5**

(22) Date de dépôt: **10.04.2015**

(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
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
MA

(72) Inventeurs:
• **Leroy, Nicolas**
59253 La Gorgue (FR)
• **Vieren, Jean-Charles**
59370 MONS EN BAROEUL (FR)
• **Monnel, Sébastien**
62920 GONNEHEM (FR)

(30) Priorité: **11.04.2014 FR 1453239**

(74) Mandataire: **Cabinet Plasseraud**
52, rue de la Victoire
75440 Paris Cedex 09 (FR)

(71) Demandeur: **Roquette Frères**
62136 Lestrem (FR)

(54) **PROCEDE DE FABRICATION D'UNE EMULSION D'ANHYDRIDE ALKENYLE SUCCINIQUE**

(57) Procédé de fabrication en continu d'une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique mis en oeuvre au moyen d'une unité d'émulsification (1) comprenant une chambre d'émulsification (2) recevant un couple rotor (3)/stator (4), le procédé 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) conduire de manière séparée l'ASA et la solution aqueuse de matière amylacée issue de l'étape a) et alimenter la chambre d'émulsification en ASA et en la solution aqueuse de matière amylacée issue de l'étape a), respectivement grâce à deux entrées de fluides (E1,E2),

distinctes, de manière à ne pas les mélanger avant leur introduction dans la chambre d'émulsification (2),

- c) mélanger l'ASA et la solution aqueuse de matière amylacée cationique issue de l'étape a), dans la chambre d'émulsification (2), 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 0,25 et 0,5,

- d) réaliser en un seul passage dans l'unité d'émulsification (1) une émulsion à partir du mélange de l'étape c), et ce, sans boucle de recirculation,

- e) diluer l'émulsion issue de l'étape d) dans un facteur compris entre 4 et 21.

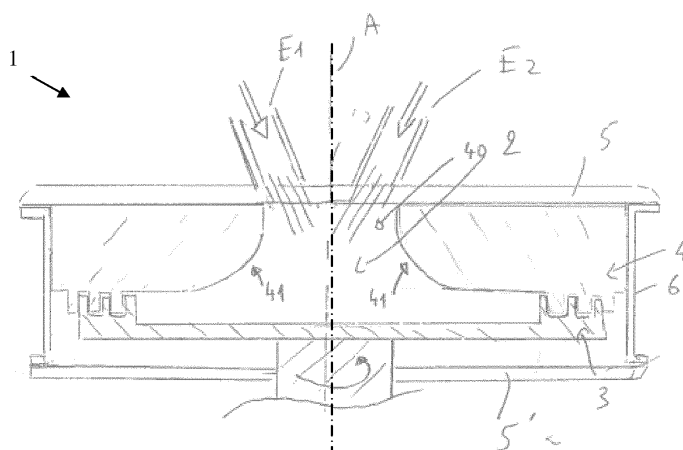


Fig. 9b

Description

[0001] La présente invention vise un procédé 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, stable un certain temps, et qui limite les encrassements dans les tuyaux acheminant l'émulsion depuis l'installation de fabrication de l'émulsion jusqu'à la machine à papier. On fournit ainsi un procédé efficace, simple à mettre en oeuvre, sur un site de production papetier, convenant pour des débits de fabrication compatibles avec les besoins des machines à papier.

[0003] L'invention concerne également une installation de fabrication d'une émulsion convenant pour la mise en oeuvre du procédé.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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 WO97/35068 A1, ces paramètres conditionnent l'efficacité de la composition de collage vis-à-vis des propriétés d'hydrophobie qu'elle est censée conférer.

[0008] 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 .

[0009] 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.

[0010] 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. Un tel procédé est enseigné par le document WO2013/186491 de la présente Demanderesse.

[0011] 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, suite à des problèmes techniques, pour des opérations de nettoyage ou de maintenance. A cet égard, il est indispensable que la distribution granulométrique de taille de particules de l'émulsion ne varie pas.

[0012] 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. Cette amélioration a fait l'objet du dépôt de la demande de brevet FR1259423 dont l'enseignement est non divulgué au public à la date effective de dépôt de la présente invention.

[0013] Dans le document WO2013/186491 ou encore dans le document FR1259423, le procédé de fabrication d'une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique est mis en oeuvre dans une installation comprenant :

- 1) une unité de stockage d'une solution aqueuse de matière cationique,
- 2) une unité de mélange d'ASA et de solution aqueuse de matière amylacée cationique, connectée avec l'unité 1),
- 3) une unité d'émulsification du mélange d'ASA et de la solution aqueuse de matière amylacée cationique, connecté avec l'unité 2), et exempt de boucle de recirculation.

[0014] Ces trois unités 1), 2) et 3) permettent d'obtenir une émulsion d'anhydride alkényle succinique (ASA) dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique tel qu'enseigné par la demande WO 2013/186491, 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 .

[0015] Le dispositif du document FR1259423 comprend encore une unité de dilution de l'émulsion connectée à l'unité d'émulsification 3) et qui permet de diluer l'émulsion, et ainsi de stabiliser la granulométrie de l'émulsion.

[0016] Dans le document WO2013/186491 ou encore le document FR1259423, la Demanderesse a identifié deux dispositifs (« unité d'émulsification ») permettant de réaliser l'émulsion à partir du mélange de l'ASA et de la solution aqueuse de matière amylacée cationique, avantageusement sans recirculation de l'émulsion au dispositif. Il s'agit des matériels Process Pilot DR 2000/4 (IKA ®) ou Ytron Z (YTRON ®).

Essai à l'échelle industrielle :

[0017] Désirant confirmer la pertinence de ce procédé de fabrication à l'échelle industrielle, la Demanderesse a conduit des essais de fabrication en continu d'une émulsion d'anhydride alkényle succinique (ASA) dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique, au moyen d'une unité d'émulsification, et selon des débits de fabrication adaptés aux besoins des machines à papiers.

[0018] Pour ce faire, la Demanderesse a utilisé le matériel Ytron Z (YTRON ®), seul dispositif émulsionneur parmi les deux identifiés adapté à cette application industrielle, en ligne.

[0019] Cet essai a été conduit à échelle industrielle pendant une durée ininterrompue de 27 heures, dans les conditions suivantes, sensiblement proches de celle de l'exemple 2 du document FR1259423.

[0020] 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®.

[0021] L'alimentation en eau se fait à partir d'un réseau de distribution existant. Les transferts et dosage de l'ASA et de la solution aqueuse de matière amylacée cationique vers l'unité d'émulsification, se font, depuis leur contenant, au moyen de tuyau 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.

[0022] En l'espèce, et dans cet essai, le ratio en poids sec matière amylacée cationique/ASA est de 0,3.

[0023] Préalablement au mélange de « l'ASA/solution aqueuse de matière amylacée cationique », la solution aqueuse commercialisée sous le nom VECTOR® SCA 2015 est diluée en ligne de manière à obtenir une solution aqueuse de matière amylacée dont la teneur en matière sèche est de 8% de son poids total.

[0024] Cette solution aqueuse de matière amylacée, de teneur en matière sèche de 8% est mélangée en ligne avec l'ASA à l'unité de mélange 2). Ce mélange « *solution aqueuse de matière amylacée/ ASA* » est alors véhiculé via un tuyau jusqu'à l'unité d'émulsification 3).

[0025] Il s'agit du matériel Ytron Z (YTRON ®), précédemment identifié, exempt de boucle de recirculation.

[0026] Ce dispositif comprend un carter, dont le volume intérieur forme une chambre d'émulsification sensiblement cylindrique, ainsi qu'un couple unique rotor/stator. Chaque rotor et chaque stator présentent trois rangées de couronnes dentées concentriques : les couronnes du stator et du rotor sont mutuellement enchevêtrées afin de permettre un travail en cisaillement des couronnes dentées, lors de la rotation du rotor. Lors de cet essai, la vitesse de rotation du rotor est réglée de manière à obtenir une vitesse périphérique du rotor, au niveau des couronnes dentées, de l'ordre de 31 m/s.

[0027] Le débit de fluide à l'unité d'émulsification est d'environ 50 l/h.

[0028] Le carter de l'unité d'émulsification comprend une entrée unique, de diamètre de l'ordre de 2-3 cm pour le

mélange « solution aqueuse de matière amylacée/ ASA » à homogénéiser, et située sensiblement dans l'axe du rotor, ainsi qu'une sortie unique pour l'émulsion de direction sensiblement tangentielle à la chambre cylindrique.

[0029] A la sortie de l'unité d'émulsification, on obtient une émulsion, dont la distribution des tailles de particules est centrée sur un intervalle entre 1 μm et 1,5 μm . Le pic de la courbe est mesuré à 1,25 μm analysé à partir d'un granulomètre laser commercialisé par la société MALVERN® sous le nom de Mastersizer® et selon les conditions précisées par la suite pour les exemples.

[0030] L'émulsion est ensuite diluée en ligne d'un facteur 2, soit un débit d'émulsion diluée d'environ 90-100 l/h.

[0031] On obtient une émulsion diluée, dont la distribution des tailles de particules est étroite et centrée sur un intervalle entre 1 μm et 1,5 μm . On parle 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 est compris en 1 μm et 1,5 μm . Comme enseigné par le document FR1259423, la stabilité de la granulométrie de l'émulsion est améliorée par comparaison à une émulsion non diluée.

[0032] Les résultats sont ainsi satisfaisants en ce qui concerne la qualité de l'émulsion et en particulier la distribution de la granulométrie. L'utilisation de l'émulsion comme composition de collage donne des performances satisfaisantes en termes d'hydrophobicité du papier.

[0033] En revanche, et de manière inattendue, ce test à l'échelle industrielle a révélé la production de dépôt en quantité très importante, seulement au bout d'une journée de production, encrassement qui est allé jusqu'à colmater et couper l'alimentation en émulsion de la machine à papier.

La figure 1 illustre un diagramme schématisé du test réalisé accompagné de photos des encrassements au couple rotor/stator, ainsi qu'à la sortie de l'unité d'émulsification 3).

La figure 2 représente deux photos de détail de l'encrassement au niveau de l'entrée de l'unité d'émulsification,

La figure 3 est une photo de détail de l'encrassement au niveau de la sortie de l'unité d'émulsification 3).

[0034] En conclusion l'installation testée, et telle qu'enseignée dans le document WO2013/186491 ou FR1259423 provoque des problèmes d'encrassement rédhibitoires à l'échelle industrielle, seulement au bout d'une journée de production et pour des débits compatibles avec les machines à papier.

[0035] Le procédé de fabrication d'une émulsion, conforme à l'invention, vise à pallier les problèmes d'encrassement ci-dessus identifiés.

[0036] Ce procédé permet la réalisation d'une émulsion dont la distribution de tailles des particules est étroite et centrée sur un intervalle compris entre 1 μm et 1,5 μm et ce, sans élévation conséquente de température de l'émulsion, phénomène qui accélère l'hydrolyse de l'ASA.

[0037] Le procédé de fabrication conforme à l'invention permet éventuellement, selon un mode de réalisation, l'obtention d'une telle émulsion dont la granulométrie est stabilisée par comparaison à une émulsion non diluée.

[0038] Aussi un premier objet de la présente invention consiste en un procédé de fabrication en continu d'une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique mis en oeuvre au moyen d'une unité d'émulsification comprenant une chambre d'émulsification recevant un couple rotor/stator, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- 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) conduire de manière séparée l'ASA et la solution aqueuse de matière amylacée cationique issue de l'étape a) et alimenter la chambre d'émulsification en ASA et en la solution aqueuse de matière amylacée cationique issue de l'étape a), respectivement grâce à deux entrées de fluides distinctes, de manière à ne pas les mélanger avant leur introduction dans la chambre d'émulsification,
- c) mélanger l'ASA et la solution aqueuse de matière amylacée cationique issue de l'étape a), dans la chambre d'émulsification, 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 0,25 et 0,5,
- d) réaliser en un seul passage dans l'unité d'émulsification une émulsion à partir du mélange de l'étape c), et ce, sans boucle de recirculation,
- e) diluer l'émulsion issue de l'étape d) dans un facteur compris entre 3 et 21. L'invention concerne également une installation de fabrication en continu d'une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique, comprenant :
 - une unité d'émulsification comprenant une chambre d'émulsification recevant un couple rotor/stator, exempte d'une boucle de recirculation,
 - des pompes volumétriques et des tuyaux, destinés à conduire respectivement l'ASA et une solution aqueuse de matière amylacée cationique selon un ratio de débits déterminé, lesdits tuyaux étant séparés et distincts et alimentant

la chambre d'émulsification en ASA et en la solution aqueuse de matière amylacée, respectivement grâce à deux entrées de fluides, distinctes, de manière à ne pas les mélanger avant leur introduction dans la chambre d'émulsification,

- un dispositif de dilution en continu connecté à la sortie de l'unité d'émulsification.

[0039] L'invention concerne encore un ensemble comprenant une machine à papier et une installation de fabrication en continu d'une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique conforme à l'invention et connectée à la machine à papier. L'invention concerne encore l'utilisation d'une composition de collage contenant une émulsion obtenue selon le procédé conforme à l'invention dans une opération de collage d'une feuille de papier ou de carton.

[0040] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description suivante accompagnée des dessins en annexe parmi lesquels :

- La figure 4 est une vue schématique du procédé conforme à l'invention, selon un mode de réalisation,
- La figure 5 est une vue de l'unité d'émulsification de l'installation conforme à l'invention, présentant trois entrées distinctes, respectivement pour l'ASA et la solution aqueuse de matière cationique amylacée, ainsi que pour l'introduction d'une solution de lavage, l'unité d'émulsification étant suivie du dispositif de dilution,
- La figure 6 est une vue éclatée de l'ensemble unité d'émulsification/dispositif de dilution illustré à la figure 5,
- Les figures 7a, 7b et 7c sont respectivement des vues de perspective avant, de coupe et de perspective arrière d'un couple rotor/stator qui peut être utilisé dans le procédé conforme à l'invention, mais qui est connu en tant que tel de l'état de la technique,
- Les figures 8a, 8b et 8c sont respectivement des vues de perspective avant, de coupe et de perspective arrière d'un couple rotor/stator conforme à l'invention, faisant l'objet d'un perfectionnement,
- La figure 9a est une vue schématique de coupe d'une unité d'émulsification du type Ytron Z (YTRON ®) telle que connue de l'état de la technique et qui présente une entrée unique pour le mélange à émulsionner,
- La figure 9b est une vue de coupe de l'unité d'émulsification conforme à l'invention, équipée du couple rotor/stator perfectionné, l'unité présentant deux entrées, distinctes, pour l'ASA et la solution aqueuse de matière amylacée cationique, d'axes inclinés par rapport à l'axe du rotor (l'entrée pour la solution de lavage est non représentée sur cette figure).
- La figure 10 est une vue d'une installation de fabrication d'une émulsion comprenant deux unités d'émulsification, en parallèle.

[0041] L'invention est née de la constatation par les inventeurs que l'une des causes de l'encrassement résulte, selon l'état de la technique connu du document WO2013/186491, du mélange préalable, en amont de l'unité d'émulsification, de l'ASA avec la solution aqueuse de matière amylacée cationique.

[0042] Aussi, et selon une caractéristique de l'invention (à savoir l'étape b), l'ASA et la solution aqueuse de matière amylacée cationique ne sont pas mélangés avant leur introduction dans la chambre d'émulsification 2. Autrement dit, et selon l'invention, le mélange de ces deux composants est réalisé directement dans la chambre d'émulsification 2, et non dans un mélangeur en amont, distinct de l'unité d'émulsification tel qu'enseigné par le document WO 2013/186491.

[0043] A cet effet, l'unité d'émulsification 1 présente deux entrées distinctes E1, E2 pour l'ASA et la solution aqueuse de matière amylacée cationique et des tuyaux distincts pour l'acheminement de ces deux fluides.

[0044] Selon un mode de réalisation illustré à la figure 9, ces deux entrées E1, E2 peuvent avantageusement être d'axes inclinés par rapport à l'axe A du rotor 3 de telle manière que leurs jets se croisent dans la chambre d'émulsification 2.

[0045] 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. Cette dilution peut être réalisée en ligne, dans l'installation, par exemple au moyen d'un mélangeur statique. L'eau de dilution est de préférence de température comprise entre 5°C et 40°C, et plus préférentiellement entre 5°C et 25°C.

[0046] 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.

[0047] 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®).

[0048] L'étape c) consiste, directement dans la chambre d'émulsification 2, 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 inférieur à 1, préférentiellement compris entre 0,2 et 0,6, et très préférentiellement entre 0,25 et 0,5.

[0049] A cet effet, l'installation de fabrication comprend des pompes volumétriques (non illustrées) et des tuyaux, destinés à conduire respectivement l'ASA et une solution aqueuse de matière amylacée cationique selon un ratio de débits déterminé afin d'obtenir le ratio en poids sec matière amylacée cationique/ASA.

[0050] L'étape d) consiste à faire circuler en un seul passage le mélange qui a été obtenu dans l'étape c), dans l'unité d'émulsification 1. Cette unité comporte la chambre d'émulsification 2 recevant le couple rotor 3 /stator 4.

[0051] Le rotor 3 et le stator 4 présentent, de préférence, chacun, des couronnes dentées concentriques, les couronnes du stator et du rotor étant mutuellement enchevêtrées. Préférentiellement chaque rotor et chaque stator présentent plusieurs rangées de couronnes dentées concentriques, par exemple au nombre de trois, telles qu'illustrées sur les exemples des figures.

[0052] Afin de limiter l'échauffement, l'unité d'émulsification comporte de préférence un seul couple rotor 3/stator 4. Selon une autre alternative (non illustrée), l'unité d'émulsification peut comporter plusieurs étages successifs (*i.e.* 3 étages), chacun présentant un couple rotor/stator.

[0053] Selon le procédé, le rotor 3 de l'unité d'émulsification est de préférence entraîné en rotation afin d'obtenir une vitesse périphérique du rotor, notamment au niveau des couronnes dentées, comprise entre 30 m/s et 40 m/s.

[0054] Enfin l'étape e) de dilution est de préférence réalisée à proximité immédiate de la sortie So de l'unité d'émulsification 1, et non juste en amont de la machine à papier. L'émulsion est diluée de préférence avec de l'eau.

Cette étape de dilution permet en premier lieu de refroidir l'émulsion en sortie de l'unité d'émulsification 1, et ainsi d'éviter l'hydrolyse de l'ASA. Cette dilution permet encore de diminuer les dépôts dans le tuyau en aval du dispositif de dilution, transportant l'émulsion diluée de l'installation de fabrication jusqu'à la machine à papier, en augmentant sensiblement le débit de fluide dans le tuyau.

[0055] On cherche ainsi une vitesse minimale du fluide dans ce tuyau en aval, supérieure à 0.2 m/s, de préférence supérieure à 0.8 m/s, voire encore supérieure ou égale à 1m/s.

[0056] A ce sujet, et pour satisfaire ces vitesses et ainsi l'objectif de limitation des dépôts dans le tuyau, il est nécessaire de diluer l'émulsion d'un facteur de dilution au moins égal à 3, notamment strictement supérieur à 3,5, préférentiellement compris entre 4 et 21, et encore plus préférentiellement compris entre 5 et 15, très préférentiellement compris entre 6 et 11.

Une dilution d'un facteur strictement supérieur à 3,5 peut être nécessaire, en particulier lorsque le débit de fluide est compris entre 45 l/h et 300 l/h dans l'unité d'émulsification 1, dans le but d'atteindre de telles vitesses de fluide dans les tuyaux.

[0057] Ce facteur de dilution est supérieur à celui enseigné dans la demande FR1259423, de la Demanderesse. Le cas échéant et pour des fortes dilutions, proches de la borne supérieure (*i.e.* facteur de dilution de 21), cette forte dilution peut se faire au détriment de la stabilité dans le temps de l'émulsion. Un facteur de dilution compris entre 4 et 11 peut être un bon compromis entre la stabilité de l'émulsion et l'objectif poursuivi de limitation de l'encrassement.

[0058] Afin de limiter les dépôts entre la chambre d'émulsification 2 et l'endroit de la dilution de l'étape e), la sortie So de fluide de la chambre d'émulsification 2, de préférence d'axe tangentiel au rotor 3 peut être de diamètre réduit, compris entre 10 mm et 3 mm, tel que par exemple 4 mm, 6 mm ou 8 mm : on choisit un diamètre de sortie inférieur ou égal à 10 mm, bien inférieur au diamètre de sortie de la version commerciale Ytron Z (YTRON®), afin de limiter les dépôts sur cette zone.

[0059] Dans le cas de débits variables au cours du procédé de fabrication, l'unité d'émulsification peut comporter un jeu d'embouts 7, amovibles, destinés à permettre le changement de diamètre de la sortie So. Chaque embout 7 présente un diamètre intérieur propre (*i.e.* 4 mm, 6 mm ou 8 mm). En fonction des besoins et des débits de fonctionnement, le changement de diamètre de la sortie So est obtenu simplement par le retrait d'un embout 7 et son remplacement, par exemple dans un logement de la paroi cylindrique 6 du carter, par un autre embout de diamètre plus adapté.

[0060] Pour ces mêmes raisons d'adaptabilité, l'unité d'émulsification 1 peut comporter un jeu de couples rotor/stator, distincts, et se différenciant par la longueur des dents des couronnes dentées concentriques.

[0061] Par exemple et pour un débit de fluide compris entre 45 l/h et 150 l/h à l'unité d'émulsification 1, on peut choisir un stator 4 et un rotor 3 dont la longueur des dents des couronnes dentées est comprise entre 4 mm et 6 mm et dont l'écart entre dents est compris entre 1 mm et 2 mm. Ce couple rotor/stator est ci-après désigné couple rotor/stator à dents courtes.

[0062] Pour un débit de fluide compris entre 150 l/h et 300 l/h à l'unité d'émulsification 1, on peut choisir un stator 4 et un rotor 3 dont la longueur des dents des couronnes dentées est comprise entre 9mm et 12 mm et dont l'écart entre dents est compris entre 1 mm et 2 mm. Ce couple rotor/stator est ci-après désigné couple rotor/stator à dents longues.

[0063] Afin de limiter les dépôts entre la sortie So de la chambre d'émulsification 2 et l'étape de dilution e), la dilution en aval de la sortie So de l'unité d'émulsification 1 est réalisée au moyen d'un dispositif de dilution 8 comprenant de préférence une section droite 80 de tuyau dont l'extrémité proximale est connectée à la sortie So de l'unité d'émulsification 1 et dont l'extrémité distale débouche dans un coude 81 d'un tuyau de plus grand diamètre, canalisant le liquide de dilution.

[0064] L'émulsion non diluée est ainsi acheminée selon une trajectoire rectiligne, depuis la sortie So de l'unité d'émul-

sification 1 et jusqu'à l'endroit de la dilution, sans changement de direction et ainsi sans coude susceptibles de favoriser les dépôts. Un tel dispositif de dilution 8 fonctionne par effet venturi.

[0065] La Demanderesse a également travaillé sur la géométrie de la chambre d'émulsification, dans un même objectif de limitation de dépôt. A ce sujet, les figures 7a, 7b et 7c illustrent un couple rotor/stator, tel que connu de l'état de la technique, en tant que tel. Pour un tel couple rotor/stator, le volume intérieur libre de la chambre d'émulsification 2, en amont du travail au cisaillement (selon le sens d'écoulement) est défini entre les parois du couvercle et de l'ensemble rotor/stator. Comme visible à la vue de coupe de la figure 9a qui représente une unité d'émulsification selon l'état de la technique Ytron Z (YTRON®) à entrée Em unique, et en raison de la géométrie du stator S, on comprend que ce volume intérieur libre est important et s'étend radialement au delà du diamètre des couronnes dentées du stator S et du rotor R.

[0066] Comme représenté en figure 9b, en aval du travail au cisaillement, selon le sens d'écoulement, le volume libre de la chambre d'émulsification 2 est défini entre le rotor 3, la surface interne de la paroi cylindrique 6 du carter, et un couvercle 5' du carter (opposé au couvercle 5 portant les entrées E1,E2).

[0067] Le nouveau couple rotor/stator illustré aux figures 8a, 8b et 8c a pour objectif de diminuer notablement ce volume libre de la chambre d'émulsification, en amont du travail au cisaillement entre les couronnes dentées. Le stator 4 est toujours positionné entre le rotor 3 et lesdites entrées E1,E2 de fluide dans ladite chambre d'émulsification 2.

[0068] Comme représenté à la figure 9b, la géométrie du stator ainsi modifiée comprend une ouverture centrale réduite 40, de diamètre inférieur au diamètre moyen des couronnes dentées ainsi qu'une paroi 41 s'étendant, depuis l'ouverture centrale 40 et jusqu'aux couronnes dentées du stator 4, en s'évasant. Cette ouverture centrale réduite 40 est destinée à être traversée par les jets des entrées de fluides E1,E2.

[0069] Comme visible à la vue de coupe de la figure 9b, cette nouvelle géométrie du stator 4 permet de diminuer sensiblement le volume intérieur libre de la chambre d'émulsification 2, en amont du travail au cisaillement, et ainsi les surfaces de dépôt. On remarque ainsi de la figure 9b que ce volume intérieur libre, amont, est défini entre la paroi évasée 41 et le rotor 3, et est ainsi contenu, de diamètre inférieur au diamètre des couronnes dentées du stator 4.

[0070] L'unité d'émulsification 1 peut comprendre une troisième entrée de fluide, repérée En, distincte des entrées E1 et E2, et permettant la mise en oeuvre d'un cycle de nettoyage de l'unité d'émulsification 1, voire également du dispositif de dilution 8 situé en aval de l'unité d'émulsification.

[0071] Le nettoyage s'effectue en alimentant l'entrée En d'un fluide de nettoyage tel que de l'eau, avec ou sans adjuvant, et de préférence en animant le rotor d'un mouvement de rotation.

[0072] Afin de ne pas arrêter la machine à papier pendant les périodes de maintenance, et de nettoyage de l'unité d'émulsification, l'installation de fabrication de l'émulsion peut avantageusement comprendre, telle qu'illustrée à la figure 10, deux unités d'émulsification 1, 1", l'émulsion étant produite à partir d'une même source d'ASA et d'une même solution de matière amylacée cationique, à l'une des deux unités d'émulsification 1, 1", pendant que l'autre unité d'émulsification met en oeuvre un cycle de nettoyage, ou subit une maintenance.

[0073] L'électrovanne repérée 9 est une électrovanne trois voies qui permet de conduire la solution cationique de matière amylacée, soit à l'entrée E2 de la première unité d'émulsification 1, soit à l'entrée E2" de la deuxième unité d'émulsification 1". L'électrovanne repérée 10, est une électrovanne trois voies qui permet de conduire l'ASA, soit à l'entrée E1 de la première unité d'émulsification 1, soit à l'entrée E1" de la deuxième unité d'émulsification 1".

[0074] En fonctionnement, ces deux électrovannes 9 et 10 conduisent l'ASA et la solution de matière amylacée cationique soit aux entrées de la première unité d'émulsification 1, soit aux entrées de la seconde unité d'émulsification 1".

[0075] L'électrovanne repérée 11 est une électrovanne trois voies qui permet de conduire l'émulsion diluée issue de l'étape e) jusqu'à la machine à papier via un tuyau, soit à partir de la sortie du dispositif de dilution 8 associé à la première unité d'émulsification 1, soit à partir de la sortie du dispositif de dilution 8" associé à la deuxième unité d'émulsification 1".

[0076] Un automate permet de contrôler ces trois électrovannes 9, 10 et 11 et de les synchroniser afin de connecter soit la première unité d'émulsification 1, soit la seconde unité d'émulsification 1".

[0077] 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 Chemsized® A 180 (CHEMEC®) ou le produit PENTASIZE® 8A par la Société PENTAGON® qui est un produit équivalent.

[0078] 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.

[0079] 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.

[0080] Les exemples qui suivent permettent de mieux apprécier la nature de la présente invention, sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

[0081] Dans les essais, la granulométrie des émulsions est analysée à partir d'un granulomètre laser commercialisé par la société MALVERN® sous le nom de Mastersizer®, avec les paramètres suivants :

- 800 ml d'eau déminéralisée
- Agitation 1900 tours/min
- Mesure background : 10 s
- 3 mesures consécutives par échantillon (délai entre mesures : 0 s)
- Durée de chaque mesure : 10 s
- Obscuration Laser : entre 8% et 13%
- Indice de réfraction : 1,5
- Dispersant (eau) indice de réfraction : 1,33
- Absorption : 0,01
- Modèle de forme de particules = sphérique

Essai N°1 à l'échelle industrielle (Référence):

[0082] Le premier essai, de référence, est celui ayant permis de constater le problème d'encrassement, déjà ici décrit dans l'introduction, et illustré schématiquement à la figure 1.

[0083] Celui-ci se déroule en continu sur une durée de 27 heures, dans les conditions suivantes, sensiblement proches de celles de l'exemple 2 du document FR1259423.

[0084] 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 Chemsized® A180 commercialisé par la société CHEMEC®.

[0085] L'alimentation en eau se fait à partir d'un réseau de distribution existant. Les transferts et dosage de l'ASA et de la solution aqueuse de matière amylacée cationique vers l'unité d'émulsification, se font, depuis leur contenant, au moyen de tuyau 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.

[0086] Le ratio en poids sec matière amylacée cationique/ASA est de 0,3.

[0087] Préalablement au mélange de « l'ASA/solution aqueuse de matière amylacée cationique », la solution aqueuse commercialisée sous le nom VECTOR® SCA 2015 est diluée en ligne de manière à obtenir une solution aqueuse de matière amylacée dont la teneur en matière sèche est de 8% de son poids total.

[0088] Cette solution aqueuse de matière amylacée, de teneur en matière sèche de 8% est mélangée en ligne avec l'ASA dans une unité de mélange. Ce mélange « solution aqueuse de matière amylacée/ ASA » est véhiculé ensuite via un tuyau jusqu'à l'unité d'émulsification.

[0089] Il s'agit du matériel Ytron Z (YTRON®), précédemment identifié, exempt de boucle de recirculation.

[0090] Ce dispositif comprend un carter, dont le volume intérieur forme une chambre d'émulsification sensiblement cylindrique, ainsi qu'un couple unique rotor/stator. Chaque rotor et chaque stator présentent trois rangées de couronnes dentées concentriques : les couronnes du stator et du rotor sont mutuellement enchevêtrées afin de permettre un travail en cisaillement. Lors de cet essai, la vitesse de rotation du rotor est réglée de manière à obtenir une vitesse périphérique du rotor, au niveau des couronnes dentées, de l'ordre de 31 m/s.

[0091] Le débit de fluide à l'unité d'émulsification est d'environ 50 l/h.

[0092] Le carter de l'unité d'émulsification comprend une entrée unique, de diamètre de l'ordre de 3-4 cm pour le mélange « solution aqueuse de matière amylacée/ ASA » à homogénéiser, située sensiblement dans l'axe du rotor, ainsi qu'une sortie unique pour l'émulsion de direction sensiblement tangentielle à la chambre cylindrique et de diamètre de l'ordre de 2-3 cm.

[0093] L'émulsion est ensuite diluée en ligne d'un facteur 2 soit un débit d'émulsion diluée d'environ 100 l/h. La température de l'eau diluée est de 38°C.

[0094] A la sortie de l'unité d'émulsification, on obtient une émulsion, dont la distribution des tailles de particules est étroite et centrée sur un intervalle entre 1 µm et 1,5 µm. Le pic de la courbe (volume des particules en % / diamètre en µm) mesuré par le granulomètre est à 1,25 µm.

[0095] Au bout d'une journée de production, on constate toutefois des encrassements importants dans :

- le tuyau d'alimentation de l'unité d'émulsification,
- l'entrée de l'unité d'émulsification de l'ASA et la solution de matière amylacée cationique, telle qu'illustrée à la figure 2,
- la chambre d'émulsion et notamment sur le rotor, tel qu'illustré à la figure 1 (visible sur la photo à gauche),
- la sortie de l'unité d'émulsification telle qu'illustrée à la figure 1 (visible sur la photo au centre) et à la figure 3,
- le tuyau en aval du dispositif effectuant la dilution et acheminant l'émulsion diluée jusqu'à la machine à papier, tel qu'illustré à la figure 1 (visible sur la photo à droite).

Essai N°2 à l'échelle industrielle (Invention):

[0096] Afin de pallier à ces problèmes d'encrassement, des modifications ont été apportées au procédé de fabrication et à l'installation permettant sa mise en oeuvre.

[0097] Une première modification substantielle consiste, selon les étapes b) et c) du procédé conforme à l'invention, à mélanger l'ASA et la solution cationique amylacée issue de l'étape a) directement dans la chambre d'émulsification de l'unité d'émulsification, et non dans une unité de mélange en amont. L'installation modifiée comprend ainsi des tuyaux séparés et des entrées distinctes pour l'ASA et la solution de matière cationique amylacée.

[0098] Une deuxième modification substantielle consiste, selon l'étape e) du procédé à diluer plus fortement l'émulsion, dans le but d'augmenter la vitesse de fluide dans le tuyau en aval du dispositif de dilution. Dans cet essai, le facteur de dilution passe de 2 à 6.

[0099] On utilise par ailleurs une sortie pour l'unité d'émulsification de plus petit diamètre (8 mm) et un dispositif de dilution 8 tel que décrit précédemment.

[0100] On utilise un couple rotor/stator à dents courtes tel que défini plus haut.

[0101] Les produits mis en oeuvre sont les mêmes que pour l'essai n°1 : on met en oeuvre une solution aqueuse de matière amylacée cationique, commercialisée par la société ROQUETTE® sous le nom VECTOR® SCA 2015. On utilise aussi de l'ASA qui est le produit Chemsized® A180 commercialisé par la société CHEMEC®.

[0102] Ainsi, les conditions de cet essai n°2 sont les suivantes :

- teneur en matière sèche de la solution aqueuse de matière amylacée cationique, selon l'étape a) du procédé : 8%
- ratio en poids sec matière amylacée cationique/ASA, selon l'étape c) du procédé : 0,25
- débit dans l'unité d'émulsification : 49,5 l/h
- facteur de dilution selon l'étape e) du procédé : 6 (5 x le volume de l'émulsion),
- vitesse périphérique du rotor : environ 31 m/s (4600 tr/min),
- température émulsion diluée : 29°C

[0103] Après les modifications effectuées, on constate une très nette amélioration en termes d'encrassement, au bout d'une journée de production, à savoir:

- pas d'encrassement au niveau des tuyaux d'alimentation et des entrées de l'unité d'émulsification,
- pas d'encrassement au niveau de la chambre d'émulsification,
- pas d'encrassement au niveau de la sortie de l'unité d'émulsification,
- pas d'encrassement après l'étape de dilution de l'étape e), dans le tuyau en aval.

[0104] On effectue un prélèvement d'émulsion diluée : le pic de la courbe de distribution de particules (volume des particules en % / diamètre en μm) mesuré par le granulomètre est à 1,30 μm .

Essai N°3 à l'échelle industrielle (Invention):

[0105] Les conditions de l'essai n°3 diffèrent de celles de l'essai n°2 par le débit à l'unité d'émulsion qui est de 190 l/h, ainsi que par le ratio en poids sec matière amylacée cationique/ASA qui est légèrement différent, égal à 0,3.

[0106] L'installation est celle modifiée de l'essai n°2 : on remplace le couple rotor/stator à « dents courtes » par un rotor/stator à « dents longues ».

[0107] Les conditions de cet essai n°3 sont les suivantes :

- teneur en matière sèche de la solution aqueuse de matière amylacée cationique, selon l'étape a) du procédé : 8%
- ratio en poids sec matière amylacée cationique/ASA, selon l'étape c) du procédé : 0,3
- débit dans l'unité d'émulsification : 190 l/h
- facteur de dilution selon l'étape e) du procédé : 6 (5 x le volume de l'émulsion),
- vitesse périphérique du rotor : environ 31 m/s (4600 tr/min)
- température émulsion diluée : 24°C

EP 2 929 929 A1

[0108] Comme pour l'essai n° 2, les problèmes d'encrassement sont résolus.

[0109] On effectue un prélèvement d'émulsion diluée : le pic de la courbe de distribution de particules (volume des particules en % / diamètre en μm) mesuré par le granulomètre est à 1,38 μm .

Essai N°4 à l'échelle industrielle (Invention):

[0110] Les conditions de l'essai n°4 diffèrent de celles de l'essai n°3 seulement par le débit à l'unité d'émulsification qui est de 300 l/h.

[0111] Les conditions de cet essai n°4 sont les suivantes :

- teneur en matière sèche de la solution aqueuse de matière amylacée cationique, selon l'étape a) du procédé : 8%
- ratio en poids sec matière amylacée cationique/ASA, selon l'étape c) du procédé : 0,3
- débit dans l'unité d'émulsification : 300 l/h
- facteur de dilution selon l'étape e) du procédé : 6 (5 x le volume de l'émulsion)
- vitesse périphérique du rotor : environ 31 m/s (4600 tr/min)
- température émulsion diluée : 26°C

[0112] Comme pour l'essai n° 2 et l'essai n° 3, les problèmes d'encrassement sont résolus.

[0113] On effectue un prélèvement d'émulsion diluée : le pic de la courbe de distribution des tailles de particules (en volume des particules en % / diamètre en μm) mesuré par le granulomètre est à 1,49 μm .

Essai N°5 à l'échelle industrielle (Invention):

[0114] Les conditions de l'essai n°5 diffèrent de celles de l'essai n°4 seulement par la vitesse du rotor de l'unité d'émulsification qui est de 5700 tr/min.

[0115] Les conditions de cet essai n°5 sont les suivantes :

- teneur en matière sèche de la solution aqueuse de matière amylacée cationique, selon l'étape a) du procédé : 8%
- ratio en poids sec matière amylacée cationique/ASA, selon l'étape c) du procédé : 0,3
- débit dans l'unité d'émulsification : 300 l/h
- facteur de dilution selon l'étape e) du procédé : 6 (5 x le volume de l'émulsion)
- vitesse périphérique du rotor : environ 38 m/s (5700 tr/min)
- température émulsion diluée : 21 °C.

[0116] Comme pour les essais n° 2, n° 3 et n°4, les problèmes d'encrassement sont résolus.

[0117] On effectue un prélèvement d'émulsion diluée : le pic de la courbe de distribution des tailles de particules (en volume des particules en % / diamètre en μm) mesuré par le granulomètre est à 1,39 μm .

[0118] Les trois essais n° 2, 3, 4 et 5, à l'échelle industrielle, confirment la pertinence du procédé de fabrication de l'émulsion. Les granulométries des émulsions obtenues sont satisfaisantes avantageusement exemptes de tout phénomène néfaste d'hydrolyse de l'ASA, et obtenues sans les problèmes d'encrassement de l'installation rencontrés pour l'essai n°1.

Tableau 1

Essai n°	1	2	3	4	5
% matière sèche de l'étape a)	8	8	8	8	8
Ratio de l'étape c)	0,3	0,25	0,3	0,3	0,3
Débit à l'unité d'émulsification (l/h)	50	49,5	190	300	300
Facteur de dilution de l'étape e)	2	6	6	6	6
Vitesse rotor (tr/min)	4600	4600	4600	4600	5700
Vitesse périphérique rotor (m/s)	31	31	31	31	38
Pic courbe de distribution (μm)	1,25	1,30	1,38	1,49	1,39
Encrassement (à 24h)	oui	non	non	non	non

[0119] Les résultats des différents essais à l'échelle industrielle sont regroupés dans le tableau 1, ci-dessus. Les modifications apportées ont permis de résoudre les problèmes d'encrassement tout en conservant les qualités de l'émulsion, en tant qu'agent de collage. On notera, que pour ces essais à l'échelle industrielle, une seule valeur a été testée pour le facteur de dilution (égal à 6). De plus fortes dilutions n'ont pas été testées, principalement afin d'éviter la

[0120] La Demanderesse sait toutefois qu'une plus forte dilution serait encore plus favorable, en ce qui concerne les problèmes d'encrassement dans le tuyau en aval, acheminant l'émulsion jusqu'à la machine à papier, en ce qu'on obtiendrait des vitesses de fluides encore plus importantes dans ce tuyau.

[0121] Les essais de laboratoire suivants démontrent par ailleurs qu'une plus forte dilution, au moins jusqu'à un facteur de dilution égal à 21, n'affecte pas la qualité de l'émulsion en tant qu'agent de collage.

Essais de laboratoire:

[0122] Dans cet exemple, on réalise en laboratoire une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique et on dilue l'émulsion selon trois facteurs de dilution différents, à savoir 6, 11 et 21, afin d'obtenir trois émulsions diluées, dénommées « *émulsion 1* », « *émulsion 2* » et « *émulsion 3* ».

[0123] On teste ensuite les performances de ces trois émulsions diluées en tant qu'agent de collage pour connaître l'influence du facteur de dilution.

[0124] On met en oeuvre une solution aqueuse de matière amylacée cationique, commercialisée par la société ROQUETTE® sous le nom VECTOR® SCA 2015. On utilise aussi de l'ASA qui est le produit Chemsized® A180 commercialisé par la société CHEMEC®.

[0125] La solution aqueuse commercialisée sous le nom VECTOR® SCA 2015 est diluée de manière à obtenir une solution aqueuse de matière amylacée dont la teneur en matière sèche est de 8% de son poids total.

[0126] Cette solution aqueuse est mélangée avec l'ASA. Le ratio en poids sec matière amylacée cationique/ASA est de 0,3.

[0127] Ce mélange est ensuite transféré dans un dispositif permettant d'obtenir une émulsion.

[0128] Trois échantillons de cette émulsion sont dilués avec de l'eau, respectivement dans des rapports (émulsion/eau) de 1/5, 1/10 et 1/20. L'émulsion diluée d'un rapport 1/5 (d'un facteur de dilution 6) est dénommée « *émulsion 1* ». L'émulsion diluée d'un rapport 1/10 (d'un facteur de dilution 11) est dénommée « *émulsion 2* ». L'émulsion diluée d'un rapport 1/20 (d'un facteur de dilution 21) est dénommée « *émulsion 3* ».

[0129] On réalise ensuite des feuilles de papier de laboratoire à partir de ces trois émulsions et on en mesure le degré d'hydrophobicité (Cobb 60).

[0130] Concrètement, ces feuilles de papier de laboratoire appelées 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.

[0131] 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 est chargée à une concentration de 2,5g/l. On ajoute ensuite 0,3% (équivalent sec/papier) d'une colle HICAT® 5163AM (ROQUETTE®). On prélève trois échantillons de pâte ainsi réalisés.

[0132] On ajoute au premier échantillon de pâte 0,35% (par rapport au papier) de l'émulsion 1. On réalise ainsi une première formette présentant un grammage de 70g/m².

[0133] On ajoute au deuxième échantillon de pâte 0,35% (par rapport au papier) de l'émulsion 2. On réalise ainsi une deuxième formette présentant un grammage de 70g/m².

[0134] On ajoute au troisième échantillon de pâte 0,35% (par rapport au papier) de l'émulsion 3. On réalise ainsi une troisième formette présentant un grammage de 70g/m².

[0135] Après fabrication des formettes, celles-ci sont placées chacune entre 2 buvards et l'ensemble est passé 2 fois dans une presse à rouleau de marque TECHPAP®. Chaque formette est ensuite séparée des buvards puis est placée sur un séchoir de marque TECHPAP®, durant 5 min 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 pleinement 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).

[0136] Pour chaque formette, on réalise ensuite une mesure de Cobb 60 (normes ISO 535 :1991 et Tappi T441 om-04) qui est relative à l'hydrophobicité du papier : plus faible est la quantité d'eau absorbée, plus le papier est hydrophobe.

[0137] Le tableau 2 résume les valeurs de Cobb 60 (g/m²) mesurées sur les formettes préparées avec ces trois émulsions.

Tableau 2

Emulsion N°	Facteur de dilution	Cobb 60 (g/m2)
1	6	20
2	11	20
3	21	18,5

[0138] Ce tableau démontre qu'un facteur de dilution jusqu'à 21 n'entraîne pas une perte significative du degré d'hydrophobicité.

NOMENCLATURE

Invention (Figures 4, 5, 6, 8a, 8b, 8c, 9b et 10) :

[0139]

1, 1". Unités d'émulsification,
 2. Chambre d'émulsification,
 3. Rotor,
 4. Stator,
 5. Couvercle entrée (Carter),
 5'. Couvercle arrière (Carter),
 6. Paroi cylindrique (Carter),
 7. Embout amovible,
 8, 8". Dispositifs de dilution,
 9, 10, 11. Electrovanes,

40. Ouverture centrale (Stator 4),
 41. Paroi évasée (Stator 4),

80. Section droite tuyau (Dispositif de dilution),
 81. Coude (Dispositif de dilution),

A. Axe rotor,

[0140] E1, E2, E1", E2". Entrées distinctes (Unité d'émulsification), En, En". Entrées pour fluide de nettoyage (Unité d'émulsification), So. Sortie (Chambre d'émulsification 2).

Etat de la technique (Figure 9a) :

Em. Entrée mélange,

[0141] R. Rotor,
 S. Stator.

Revendications

1. Procédé de fabrication en continu d'une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique mis en oeuvre au moyen d'une unité d'émulsification (1) comprenant une chambre d'émulsification (2) recevant un couple rotor (3)/stator (4), le procédé 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) conduire de manière séparée l'ASA et la solution aqueuse de matière amylacée issue de l'étape a) et

alimenter la chambre d'émulsification en ASA et en la solution aqueuse de matière amylacée issue de l'étape a), respectivement grâce à deux entrées de fluides (E1,E2), distinctes, de manière à ne pas les mélanger avant leur introduction dans la chambre d'émulsification (2),

- c) mélanger l'ASA et la solution aqueuse de matière amylacée cationique issue de l'étape a), dans la chambre d'émulsification (2), 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 0,25 et 0,5,

- d) réaliser en un seul passage dans l'unité d'émulsification (1) une émulsion à partir du mélange de l'étape c), et ce, sans boucle de recirculation,

- e) diluer l'émulsion issue de l'étape d) dans un facteur compris entre 4 et 21.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les débits d'ASA et de la solution aqueuse de matière amylacée issue à l'étape a) sont déterminés de manière à obtenir un débit de fluide compris entre 45 l/h et 300 l/h dans l'unité d'émulsification (1).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le facteur de dilution de l'étape e) est compris entre 5 et 15, et préférentiellement entre 6 et 11.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on choisit pour l'unité d'émulsification (1), une unité d'émulsification présentant un seul couple rotor (3)/stator(4) et dans lequel on choisit pour le couple rotor (3)/stator (4), un rotor (3) et un stator (4) présentant chacun des couronnes dentées concentriques, les couronnes du stator et du rotor étant mutuellement enchevêtrées.

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel :

- pour un débit de fluide compris entre 45 l/h et 150 l/h à l'unité d'émulsification, on choisit un stator (4) et un rotor (3) dont la longueur des dents des couronnes dentées est comprise entre 4 mm et 6 mm et dont l'écart entre dents est compris entre 1 mm et 2 mm,

- pour un débit de fluide compris entre 150 l/h et 300 l/h à l'unité d'émulsification on choisit un stator (4) et un rotor (3) dont la longueur des dents des couronnes est comprise entre 9 mm et 12 mm et dont l'écart entre dents est compris entre 1 mm et 2 mm.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on choisit une sortie (So) de fluide de la chambre d'émulsification de diamètre compris entre 3 mm et 10 mm, tel que 4 mm, 6 mm ou 8 mm.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape de dilution e) est réalisée en aval de la sortie du dispositif d'émulsification, et on achemine l'émulsion non diluée selon une trajectoire rectiligne, depuis la sortie (So) de l'unité d'émulsification (1), d'axe tangentiel à la périphérie du rotor et jusqu'à l'endroit de la dilution, sans changement de direction, au moyen d'un dispositif de dilution (8) comprenant une section droite (80) de tuyau dont l'extrémité proximale est connectée à la sortie (So) de l'unité d'émulsification (1) et dont l'extrémité distale débouche dans un coude (81) d'un tuyau de plus grand diamètre et canalisant le liquide de dilution.

8. Installation de fabrication en continu d'une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique, comprenant :

- une unité d'émulsification (1) comprenant une chambre d'émulsification (2) recevant un couple rotor (3)/stator (4), exempt d'une boucle de recirculation,

- des pompes volumétriques et des tuyaux, destinés à conduire respectivement l'ASA et une solution aqueuse de matière amylacée cationique selon un ratio de débits déterminé, lesdits tuyaux étant séparés et distincts et alimentant la chambre d'émulsification en ASA et en solution aqueuse de matière amylacée, respectivement grâce à deux entrées de fluides (E1,E2), distinctes, de manière à ne pas les mélanger avant leur introduction dans la chambre d'émulsification (2),

- un dispositif de dilution (8) en continu connecté à la sortie (So) de l'unité d'émulsification (1).

9. Installation de fabrication selon la revendication 8 dans laquelle l'unité d'émulsification (1) présente un seul couple rotor (3)/stator (4) et dans laquelle le rotor (3) et le stator (4) présentent chacun des couronnes dentées concentriques, les couronnes du stator et du rotor étant mutuellement enchevêtrées.

10. Installation selon la revendication 9, dans laquelle le stator (4) est positionné entre le rotor (3) et lesdites entrées

de fluide (E1,E2) dans ladite chambre d'émulsification, le stator (4) comprenant une ouverture centrale (40), de diamètre inférieur au diamètre moyen des couronnes dentées, l'ouverture centrale (40) étant destinée à être traversée par les jets des entrées de fluides (E1,E2), ainsi qu'une paroi (41) s'étendant depuis l'ouverture centrale (40) et jusqu'aux couronnes dentées du stator, en s'évasant.

- 5
11. Installation selon l'une des revendications 8 à 10, dans laquelle les axes des entrées de fluides (E1,E2) sont inclinés par rapport à l'axe (A) du rotor de telle façon que leurs jets se croisent, dans la chambre d'émulsification (2).
- 10
12. Installation selon l'une des revendications 8 à 11, dans laquelle la sortie de fluide (So) de la chambre d'émulsification (2) est d'axe tangentiel à la périphérie du rotor (3) et dans laquelle le dispositif de dilution comprend une section droite (80) de tuyau dont l'extrémité proximale est connectée à la sortie (So) de l'unité d'émulsification (1) et dont l'extrémité distale débouche dans un coude (81) d'un tuyau de plus grand diamètre et canalisant le liquide de dilution.
- 15
13. Installation de fabrication de l'émulsion selon l'une des revendications 8 à 12 comprenant deux unités d'émulsification (1,1"), en parallèle, ainsi qu'un ensemble d'électrovannes (9, 10, 11) permettant de réaliser l'émulsion, à partir d'une même source d'ASA et d'une même solution de matière amylacée cationique, à l'une des deux unités d'émulsification (1,1"), pendant que l'autre unité d'émulsification met en oeuvre un cycle de nettoyage.
- 20
14. Ensemble comprenant une machine à papier et une installation de fabrication en continu d'une émulsion d'ASA dans une solution aqueuse de matière amylacée cationique conforme à l'une des revendications 8 à 13 et connectée à la machine à papier.
- 25
15. Utilisation d'une composition de collage contenant une émulsion obtenue selon le procédé des revendications 1 à 7 dans une opération de collage d'une feuille de papier ou de carton.

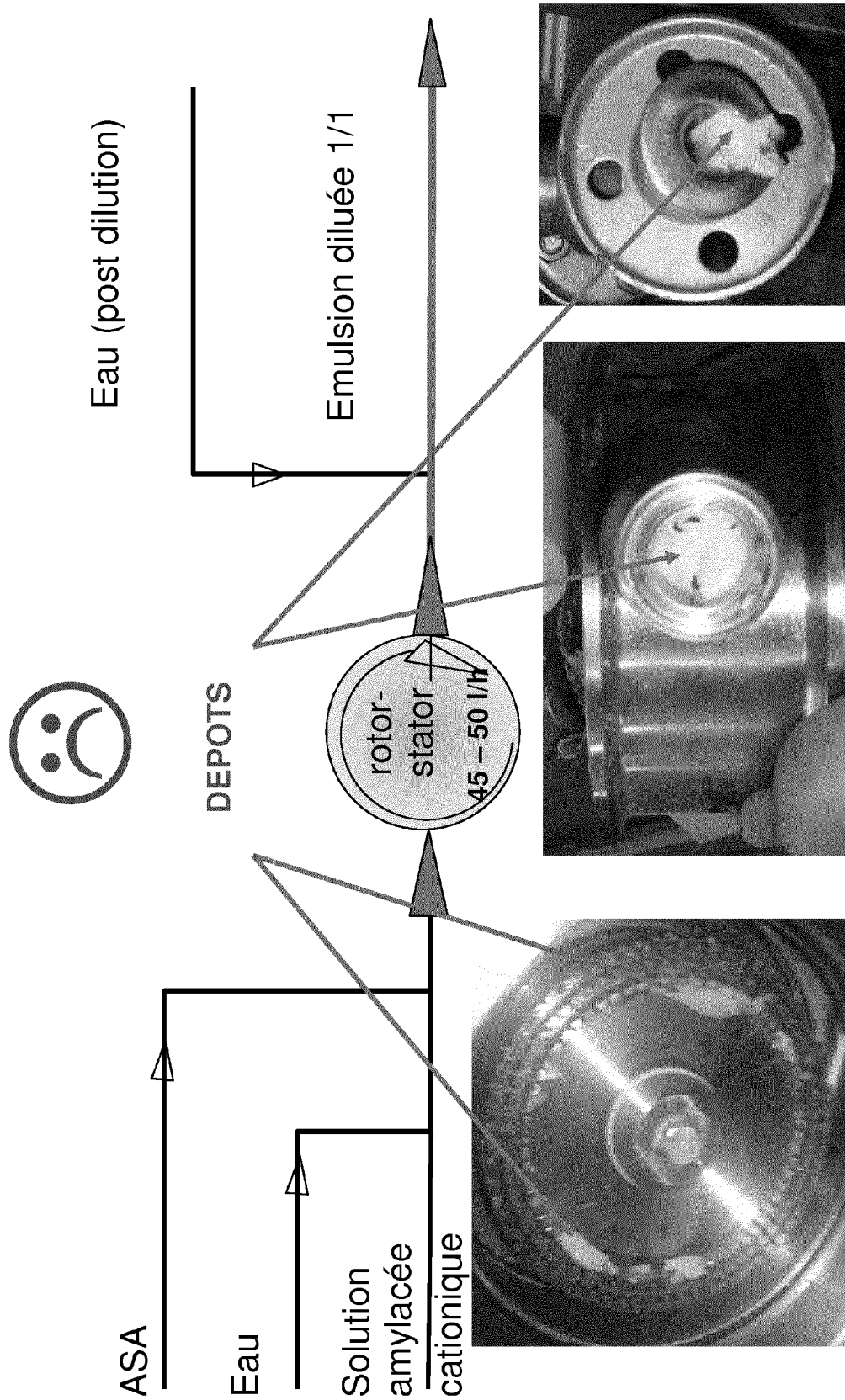


Fig. 1

Couvercle de l'émulsionneur (entrée)

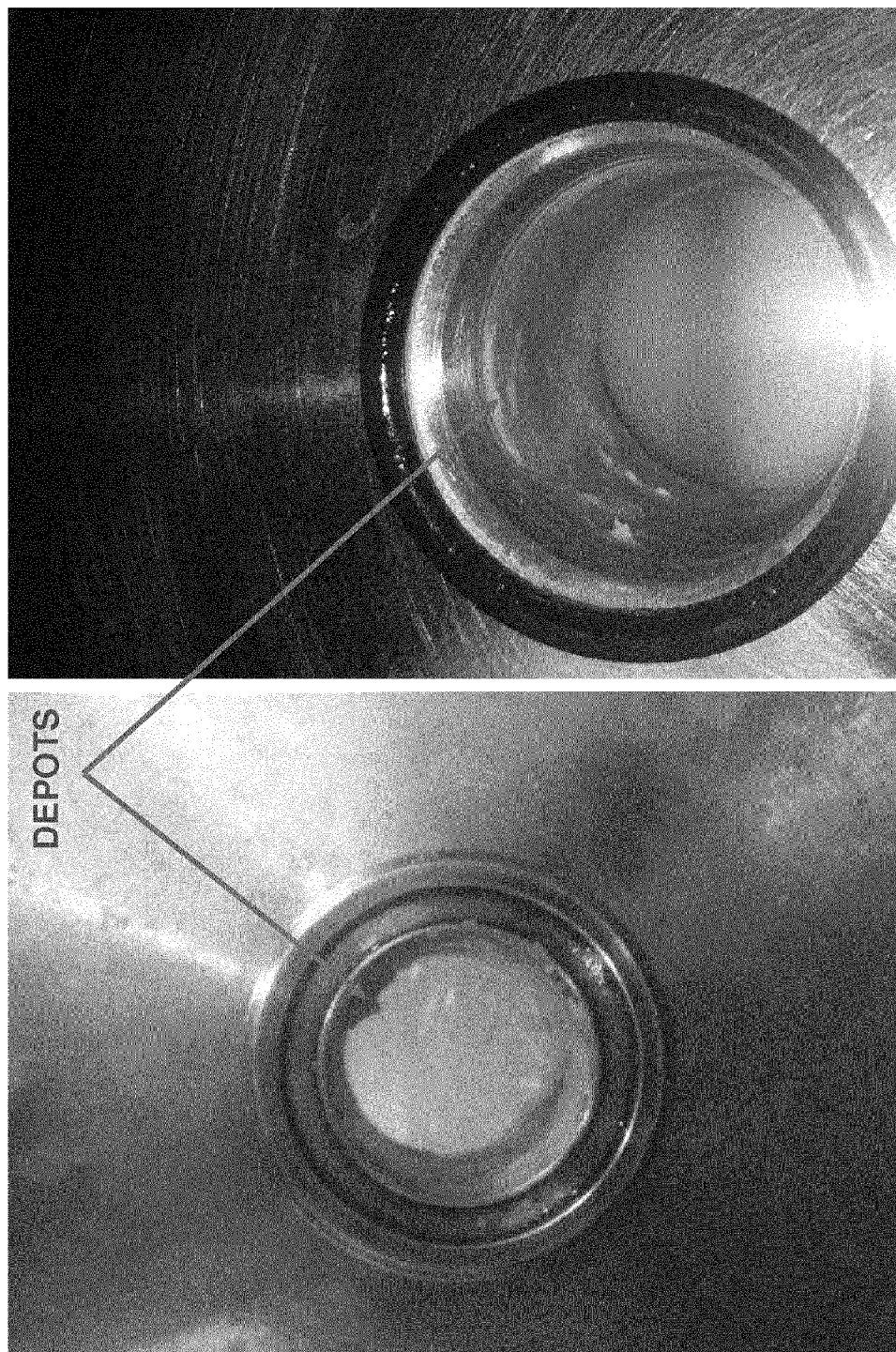


Fig. 2

Sortie émulsionneur

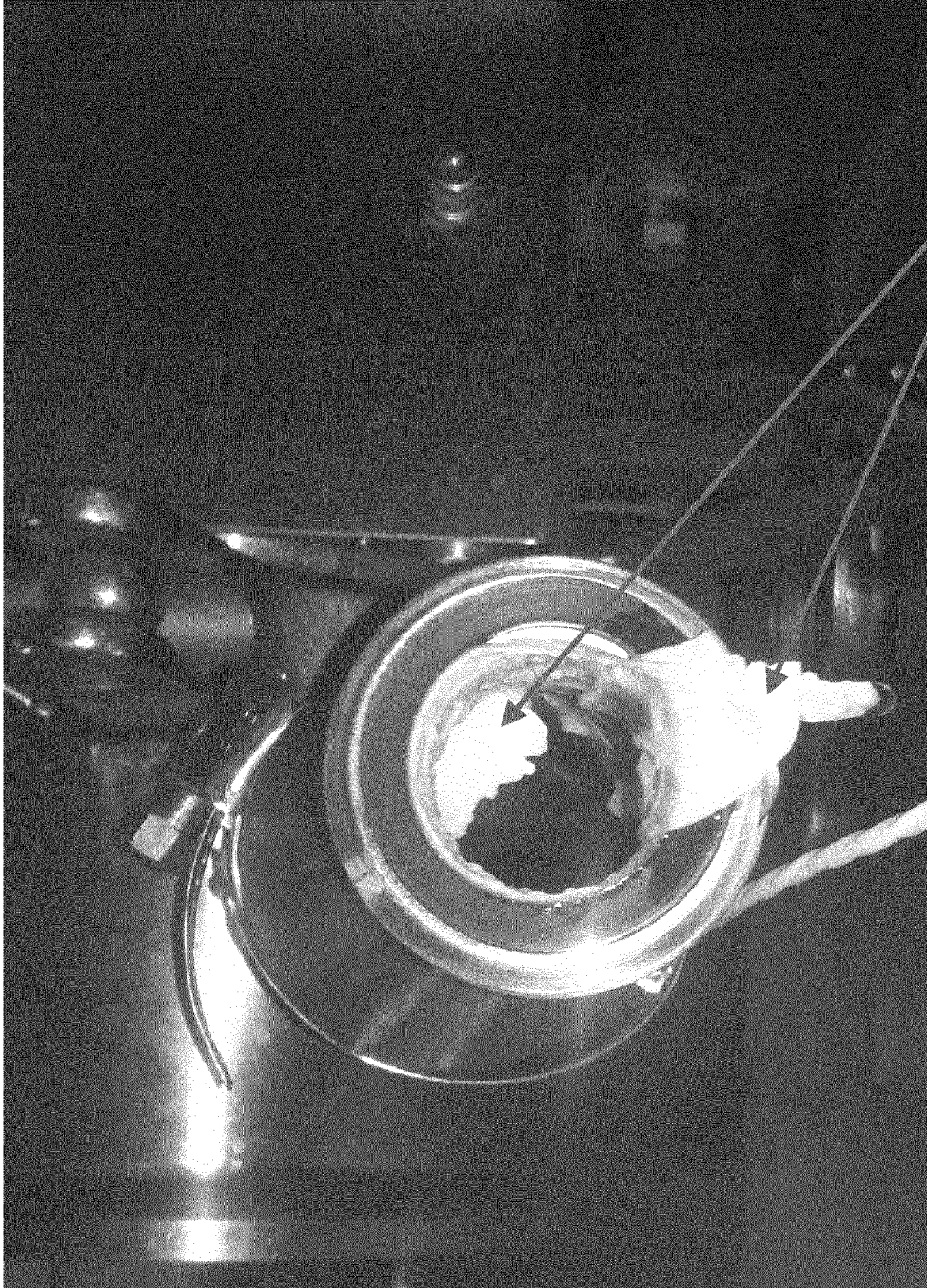


Fig. 3
DEPOTS

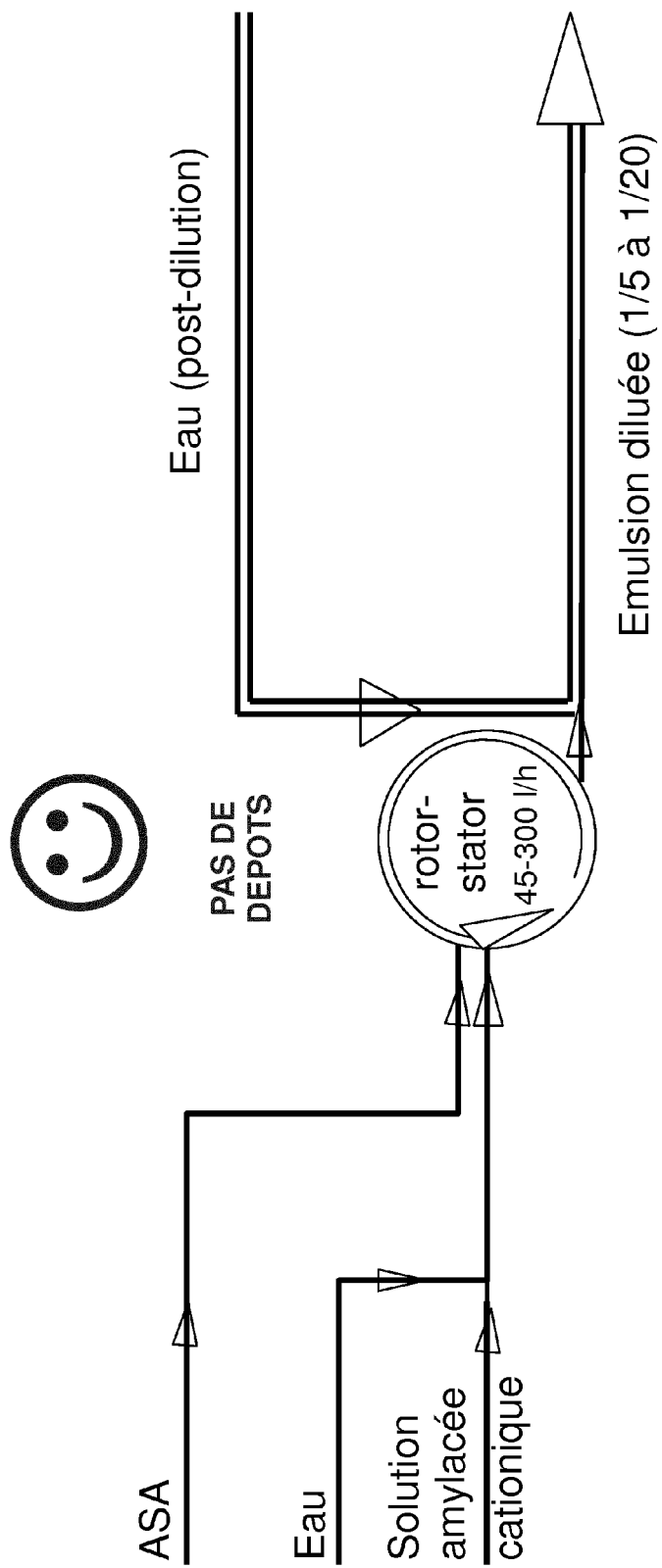


Fig. 4

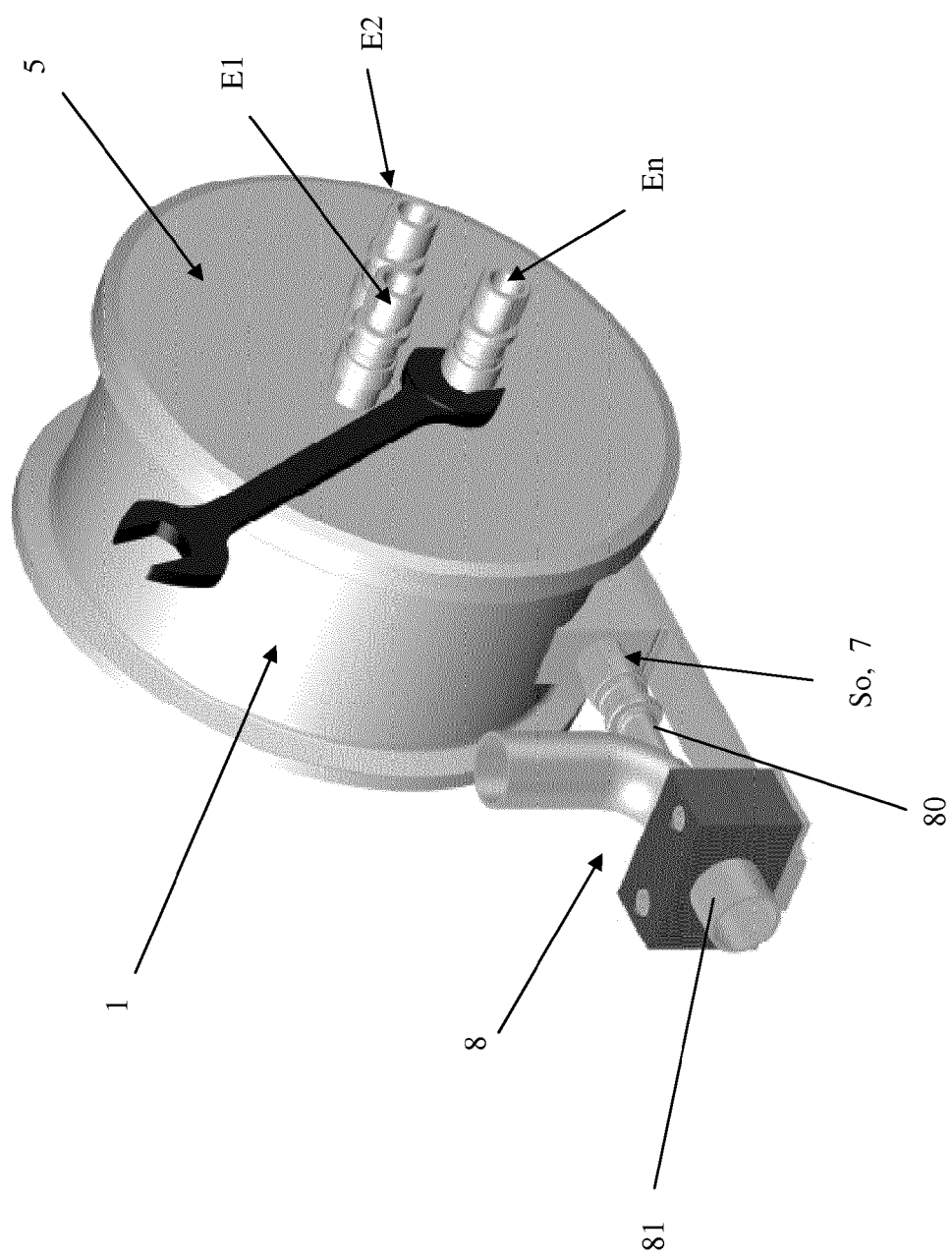


Fig. 5

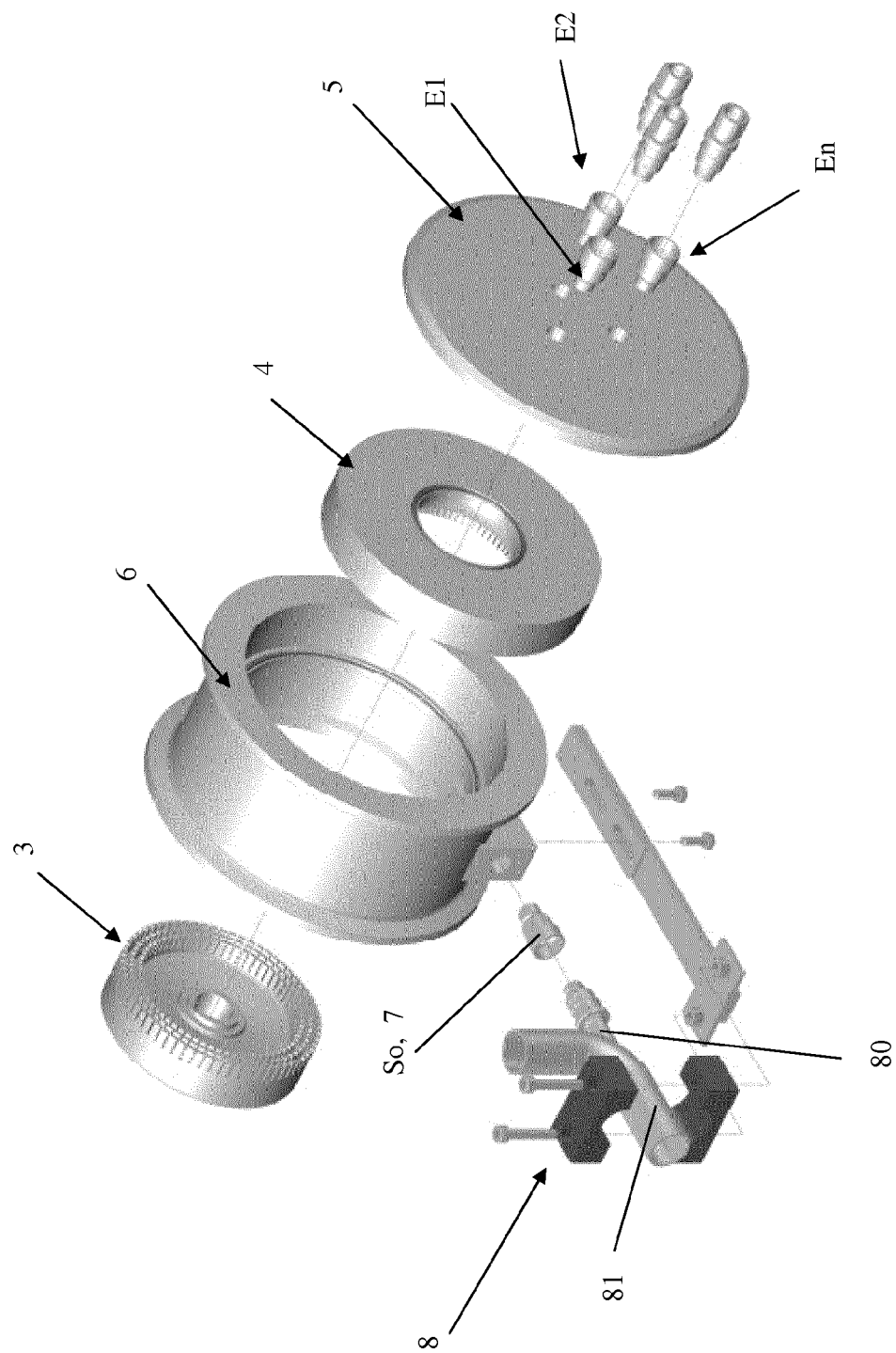


Fig. 6

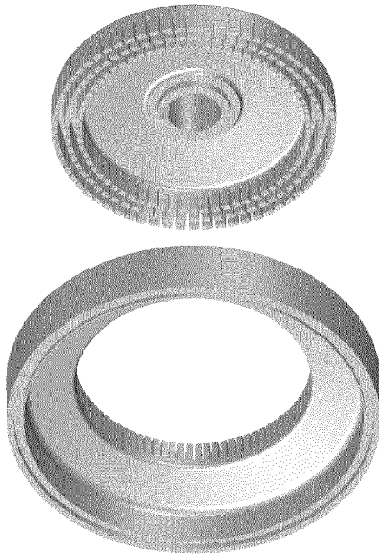


Fig. 7c

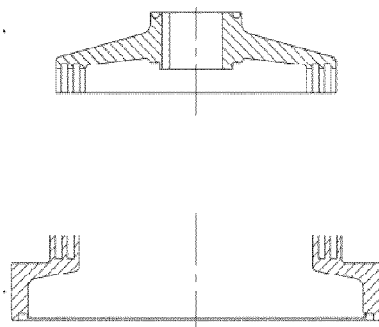


Fig. 7b

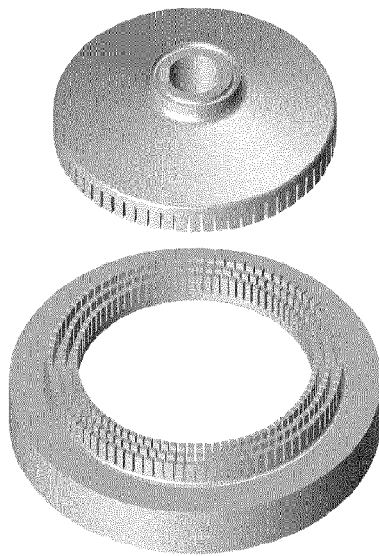


Fig. 7a

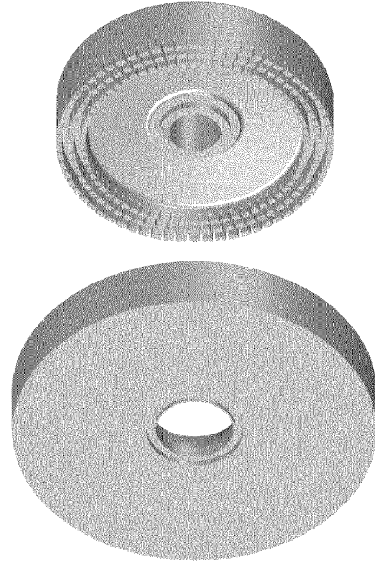


Fig. 8c

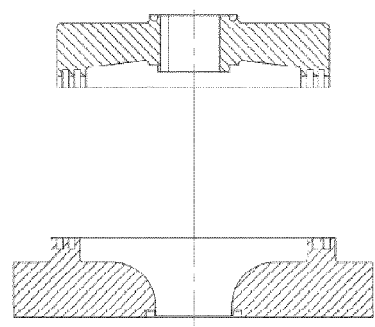


Fig. 8b

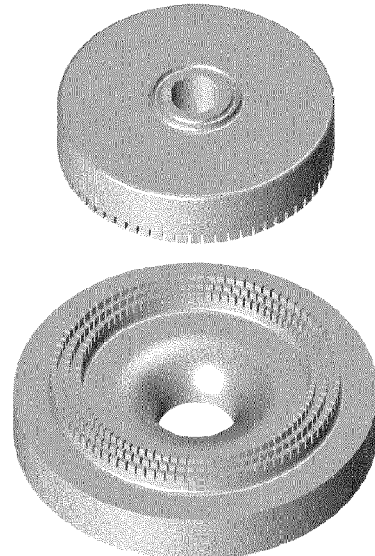


Fig. 8a

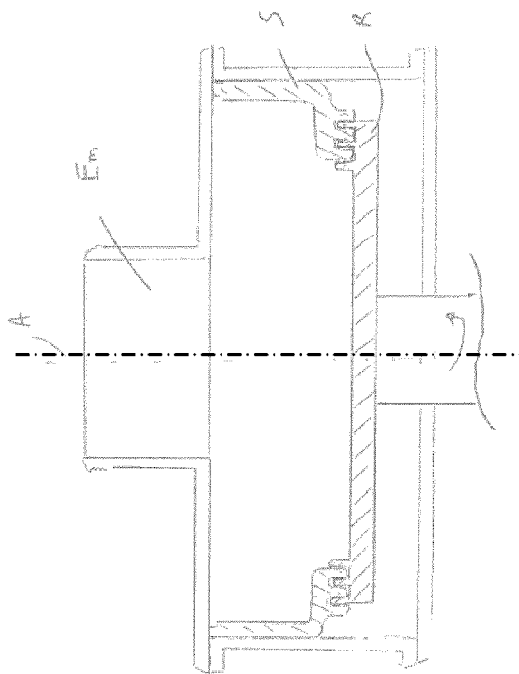


Fig. 9a (E.T)

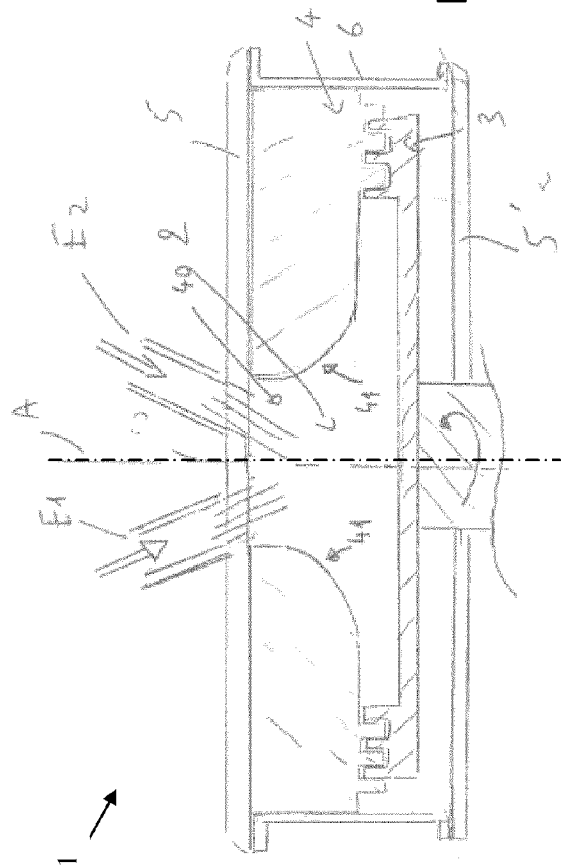


Fig. 9b

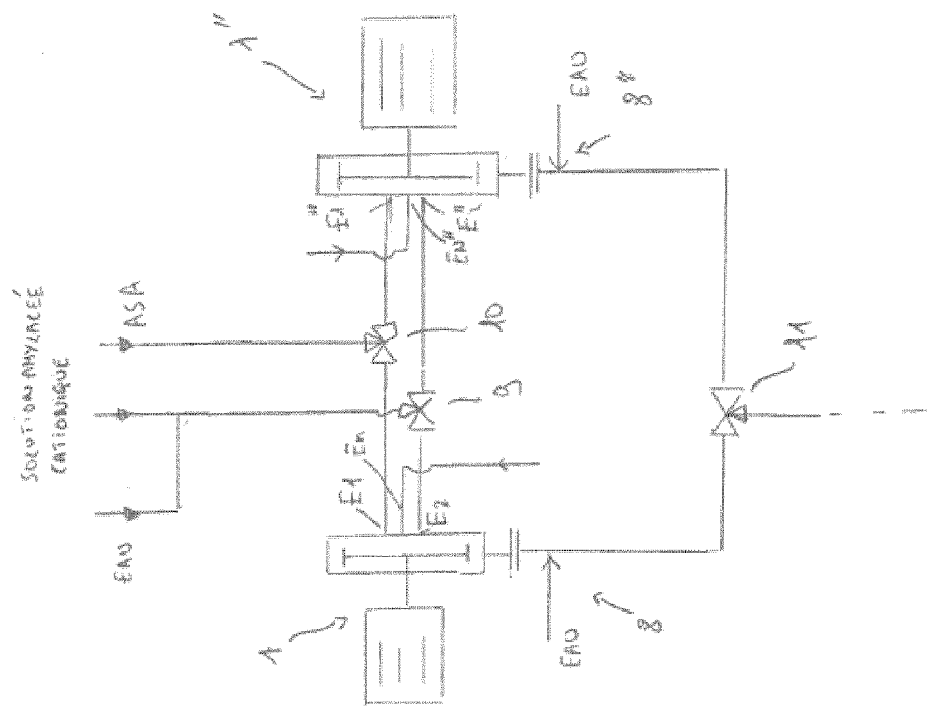


Fig. 10



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 15 16 3102

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X,D	WO 2013/186491 A1 (ROQUETTE FRERES [FR]) 19 décembre 2013 (2013-12-19) * page 1, lignes 5-23 * * page 3, ligne 16 - page 4, ligne 23 * * page 7, ligne 6 - page 14, ligne 6; revendications; exemples * -----	1-15	INV. B01F7/00 D21H17/16 D21H17/29 D21H21/16 C08J3/03
X,D	WO 2014/053788 A1 (ROQUETTE FRERES [FR]) 10 avril 2014 (2014-04-10) * page 1, lignes 6-19 * * page 2, ligne 17 - page 8, ligne 15; revendications; exemples * -----	1-15	
X	WO 2008/077116 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; SKAGGS KENNETH [US]; ERDEM BEDRI [US]) 26 juin 2008 (2008-06-26) * page 1, lignes 6-8 * * page 3, ligne 18 - page 8, ligne 12; revendications 1-5; figures * -----	8-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			B01F D21H C08J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		7 août 2015	Otegui Rebollo, Juan
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 15 16 3102

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

07-08-2015

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013186491 A1	19-12-2013	CN 104364442 A	18-02-2015
		EP 2859146 A1	15-04-2015
		FR 2991685 A1	13-12-2013
		US 2015114258 A1	30-04-2015
		WO 2013186491 A1	19-12-2013

WO 2014053788 A1	10-04-2014	EP 2904146 A1	12-08-2015
		FR 2996555 A1	11-04-2014
		WO 2014053788 A1	10-04-2014

WO 2008077116 A2	26-06-2008	AT 496686 T	15-02-2011
		BR PI0719471 A2	11-02-2014
		CA 2673168 A1	26-06-2008
		CN 101610832 A	23-12-2009
		EP 2121171 A2	25-11-2009
		JP 4949482 B2	06-06-2012
		JP 2010513027 A	30-04-2010
		KR 20090094459 A	07-09-2009
		RU 2009127796 A	27-01-2011
		TW 200838603 A	01-10-2008
		US 2009312489 A1	17-12-2009
		US 2012327739 A1	27-12-2012
		WO 2008077116 A2	26-06-2008

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

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

- WO 9735068 A1 [0007]
- WO 2013186491 A [0010] [0013] [0014] [0016] [0034] [0041] [0042]
- FR 1259423 [0012] [0013] [0015] [0016] [0019] [0031] [0034] [0057] [0083]