



HAL
open science

Produits pour le collage des fibres cellulosiques, procédé de fabrication et utilisations

Vanessa Durrieu, Gérard Vilarem, Elisa Zeno, Jérôme da Silva Mourao

► To cite this version:

Vanessa Durrieu, Gérard Vilarem, Elisa Zeno, Jérôme da Silva Mourao. Produits pour le collage des fibres cellulosiques, procédé de fabrication et utilisations. N° de brevet: FR2939442. 2008, 12 p. hal-02822300

HAL Id: hal-02822300

<https://hal.inrae.fr/hal-02822300v1>

Submitted on 6 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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

①① N° de publication : **2 939 442**

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

②① N° d'enregistrement national : **08 58265**

⑤① Int Cl⁸ : **C 09 J 4/06** (2012.01), C 09 J 103/02, B 01 J 13/02,
D 06 M 23/12, 101/06, D 21 H 21/16, 21/54

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PRODUITS POUR LE COLLAGE DES FIBRES CELLULOSIQUES, PROCÉDE DE FABRICATION ET UTILISATIONS.

②② Date de dépôt : 04.12.08.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE INPT
Etablissement public à caractère scientifique et culturel
et CENTRE TECHNIQUE DU PAPIER — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 11.06.10 Bulletin 10/23.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 29.06.12 Bulletin 12/26.

⑦② Inventeur(s) : DURRIEU VANESSA, VILAREM
GERARD, ZENO ELISA et DA SILVA MOURAO
JEROME.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE INPT
Etablissement public à caractère scientifique et
culturel, CENTRE TECHNIQUE DU PAPIER.

⑦④ Mandataire(s) : AQUINOV.

FR 2 939 442 - B1



PRODUITS POUR LE COLLAGE DES FIBRES CELLULOSIQUES, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATIONS

La présente invention concerne des produits destinés à rendre hydrophobes des fibres cellulosiques, en particulier des fibres papetières.

L'invention vise également un procédé de fabrication de ces produits ainsi que leur utilisation pour l'hydrophobation du papier.

- 5 La surface des fibres cellulosiques, utilisées pour la production de papier, présente un caractère hydrophile qui n'est pas compatible avec certaines phases des procédés papetiers comme le traitement de surface ou l'encollage, et qui pose également des problèmes lors de l'utilisation finale du papier notamment pour l'écriture ou l'impression, car le papier est trop absorbant.
- 10 Pour pallier ces difficultés, afin de contrôler la pénétration de liquides dans le papier, les professionnels papetiers utilisent couramment des agents de collage qui permettent de rendre le substrat hydrophobe. On distingue deux types de collage : le collage en surface qui est un traitement de la surface des feuilles de papier une fois formées, et le collage en masse.
- 15 Le collage en masse consiste à ajouter des agents de collage à la suspension fibreuse avant la formation des feuilles de papier. L'ajout de ces agents de collage dans la suspension aqueuse modifie les propriétés des fibres de cellulose et rend le substrat hydrophobe.
Il existe plusieurs types d'agents de collage.
- 20 Les agents de collage d'origine naturelle, notamment les résines de colophane ont été pendant plus de 150 ans les principaux additifs de collage. Ces agents se fixent aux fibres cellulosiques par une liaison ionique via la formation d'un complexe avec des ions aluminium. Toutefois ce type d'interaction est

relativement hydrophile et peu stable dans l'eau. En outre le changement de pH des procédés papetiers d'un pH acide vers un pH neutre/alcalin rend les résines de colophanes beaucoup moins efficaces et moins intéressantes pour le collage du papier.

- 5 De plus en plus, les résines de colophane ont donc été remplacées dans les procédés papetiers par des colles dites synthétiques, plus adaptées au pH neutre/alcalin. Les deux principales colles synthétiques sont l'alkyl cétène dimère (AKD : Alkyl ketene dimer) et l'anhydride alkényle succinique (ASA : alkenyl succinic anhydride). Contrairement aux résines colophanes, ces colles ont un
- 10 groupe réactif en mesure de former une liaison covalente avec la cellulose.

Toutefois ces agents de collage synthétiques ne sont pas non plus satisfaisants car ils présentent une faible sélectivité pour les fibres cellulosiques, d'où une faible rétention et une surconsommation en agents de collage. Cette faible rétention conduit également à l'augmentation de la quantité de colles dans les

15 eaux en entraînant leur dégradation.

En effet un contact excessif avec l'eau peut conduire à une hydrolyse totale des colles qui, en se complexant avec des sels, peuvent donner lieu à la formation de dépôts. Ces derniers peuvent conduire à des défauts du papier, ou encore, en s'accumulant, peuvent provoquer l'arrêt de la machine à papier.

- 20 De plus, les produits d'hydrolyse non retenus sur les fibres augmentent la pollution des eaux, aggravée par la fermeture des circuits.

Pour résoudre partiellement ces problèmes, il est connu d'utiliser en sus des agents de collage, des agents de rétention ou des coagulants, pour améliorer leur rétention et limiter leur impact sur la qualité du papier.

- 25 Néanmoins, ces solutions ne sont pas non plus satisfaisantes, car la rétention de la colle reste toujours inférieure à 100%. Elle est de l'ordre de 50% pour l'AKD et de 30% pour l'ASA.

Un autre inconvénient lié à ces agents de collage est la nécessité de réaliser une émulsion afin de les protéger du contact de l'eau et de les disperser de manière uniforme dans la suspension de fibres cellulosiques avant la formation du papier.

Cette émulsion est généralement constituée d'une solution aqueuse de polymères, principalement d'amidon, dans laquelle est émulsionné l'agent de collage.

Dans le cas de l'ASA, en raison de sa réactivité élevée avec l'eau, cette émulsion doit être réalisée sur site, ce qui est contraignant et demande de lourds investissements aux papetiers tels que l'achat d'un cuiseur pour l'amidon, d'un échangeur thermique pour le refroidissement de ce dernier et d'un émulsionneur pour fabriquer l'émulsion.

Il subsiste donc un besoin pour un produit efficace permettant de rendre hydrophobe des fibres cellulosiques, simple d'utilisation, écologique et économique.

C'est pourquoi l'objectif de la présente invention est de répondre à ce besoin et de pallier les inconvénients de l'art antérieur en proposant un produit pour le collage des fibres cellulosiques, en particulier d'origine papetière, plus efficace, utilisable en moins grande quantité, qui ne nécessite pas une préparation préalable à son emploi et qui évite les problèmes liés aux dépôts comme les arrêts de machine ou les défauts papier ainsi que les problèmes de pollution des eaux.

A cet effet la présente invention vise une particule destinée à être ajoutée à une suspension de fibres cellulosiques, constituée par une matrice polymère encapsulant au moins un agent de collage, ainsi qu'une composition comprenant au moins une telle particule.

Préférentiellement, les fibres cellulosiques sont des fibres papetières.

L'invention vise également un procédé de fabrication de particules constituées par une matrice polymère encapsulant au moins un agent de collage.

Par agent de collage, on entend un additif capable de faire varier l'énergie de surface des fibres cellulosiques et par conséquent leur affinité avec l'eau.

Par encapsuler, on entend préparer des microparticules individualisées constituées d'un matériau enrobant et d'une matière active. Pour la présente
5 invention, le matériau enrobant est une matrice polymère et la matière active est un agent de collage.

L'invention a également pour objet l'utilisation, notamment pour la fabrication de papier, de particules constituées par une matrice polymère encapsulant au moins un agent de collage, et/ou de compositions comprenant de telles particules.

10 Avantageusement, les particules et/ou les compositions selon l'invention sont des produits prêts à l'emploi qui peuvent être utilisés directement dans une suspension fibreuse sans préparation préalable. Ils présentent de bonnes propriétés de rétention et diminuent de façon importante les problèmes de défauts de papier et/ou d'arrêt de machine.

15 De plus, ces produits ont une bonne résistance à l'hydrolyse.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description détaillée qui va suivre de l'invention.

La présente invention vise donc une particule destinée à être ajoutée à une suspension de fibres cellulosiques, préférentiellement des fibres cellulosiques
20 papetières.

Elle est constituée par une matrice polymère encapsulant au moins un agent de collage. La matrice polymère peut enfermer une ou plusieurs molécules d'agent de collage. Préférentiellement la matrice polymère enferme plusieurs molécules d'agent de collage.

25 Les agents de collage sont synthétiques ou d'origine naturelle.

Préférentiellement il s'agit d'agents de collage synthétiques, encore plus préférentiellement de type ASA ou AKD.

La matrice polymère ou matériau enrobant peut être constituée par un polymère naturel, d'origine naturelle et/ou synthétique.

La matrice polymère peut être constituée par au moins un polymère naturel choisi parmi les amidons, les hémicelluloses, les protéines végétales, les protéines animales, les oligosaccharides et les polysaccharides.

Selon une variante la matrice polymère peut être constituée par au moins un polymère d'origine naturelle choisi parmi les amidons modifiés, les dérivés cellulosiques, les protéines végétales modifiées, les polymères ou copolymères d'acide lactique et les polymères et copolymères d'acide aspartique.

10 La matrice polymère peut également être constituée par un polymère synthétique tel que du polycaprolactone.

Selon un autre mode de réalisation la matrice polymère peut être constituée par un mélange de polymères de différentes catégories, polymère naturel, d'origine naturelle et/ou synthétique.

15 Préférentiellement on choisira les polymères naturels ou d'origine naturelle ayant une structure chimique permettant une bonne affinité avec les fibres cellulosiques papetières, comme notamment l'amidon ou les hémicelluloses.

Selon un mode de réalisation particulièrement adapté, la taille des particules est comprise entre 500nm et 10µm. Avantagement, cette taille permet aux
20 particules d'être retenues par le matelas fibreux lorsqu'elles sont ajoutées à une suspension de fibres papetières, tout en ne gênant pas à la formation de la feuille.

Les particules selon l'invention sont fabriquées par un procédé qui consiste à encapsuler au moins un agent de collage dans une matrice polymère de façon à
25 obtenir une particule dans laquelle est contenu ledit agent de collage.

Toute méthode d'encapsulation peut être utilisée, telle que par exemple l'atomisation ou la coacervation simple ou complexe.

Préférentiellement, l'encapsulation est réalisée par atomisation. Le procédé peut comprendre la succession des étapes suivantes :

- solubilisation du matériau enrobant en phase aqueuse,
- émulsion de l'agent de collage dans cette solution aqueuse, et
- 5 - atomisation de l'émulsion par pulvérisation en présence d'un courant d'air chaud.

Selon un autre aspect, la présente invention vise une composition destinée à être ajoutée à une suspension de fibres cellulosiques, notamment papetières, comprenant au moins une particule telle que définie précédemment.

- 10 Préférentiellement une telle composition comprend entre 10 et 50% d'agent de collage et entre 50% et 90% de matrice polymère, matériau enrobant.

Les particules et/ou les compositions selon l'invention peuvent être utilisées pour augmenter l'hydrophobie des fibres cellulosiques. Elles peuvent être introduites directement dans une suspension de fibres cellulosiques sans préparation

15 préalable, en particulier dans le cadre de la mise en œuvre d'un procédé de fabrication de papier. Il s'agit de produits prêts à l'emploi ne demandant pas une préparation sur site industriel contrairement aux agents de collage conventionnels qui doivent être émulsifiés sur site.

Avantageusement les produits selon l'invention ne sont pas hydrolysés lors de

20 leur passage dans la phase aqueuse. Lorsque les particules sont mises dans la suspension aqueuse, l'agent de collage est protégé de toute hydrolyse. Il est libéré uniquement lors du séchage de la feuille par modification du polymère sous l'action de la chaleur et du pressage, ce qui lui évite ainsi tout contact avec l'eau.

Les produits selon l'invention sont efficaces et peuvent être utilisés en faible

25 quantité. Par exemple, pour la fabrication du papier il est possible d'utiliser entre 1 et 20kg de produits selon l'invention par tonne de pâte à papier. Ils évitent également la pollution des eaux et améliorent le rendement en évitant la formation de dépôts.

L'invention est à présent illustrée par un exemple.

Dans cet exemple, des particules constituées par une matrice d'amidon non-ionique encapsulant des molécules d'ASA ont été fabriquées par atomisation.

Le taux d'encapsulation est de l'ordre de 20%.

- 5 Les particules sont relativement sphériques avec un diamètre de l'ordre de 2 à 3 μm .

Des essais de collage ont été réalisés avec ces particules.

Les particules ont été ajoutées à une suspension fibreuse en maintenant un temps de contact et une vitesse d'agitation constants.

- 10 La suspension a ensuite été utilisée pour faire des feuilles au laboratoire, avec un appareil, une « formette de rétention », dans lequel la suspension est distribuée sur une toile et la feuille est formée par drainage sous vide de l'eau contenue dans la suspension.

- 15 Les résultats obtenus montrent que les particules permettent d'obtenir un collage efficace avec un Cobb de $22\text{g}/\text{m}^2$ pour un dosage de colles contenues dans les microparticules de $2,5\text{kg}/\text{T}$.

REVENDEICATIONS

1. Particule destinée à être ajoutée directement à une suspension de fibres cellulosiques, constituée par une matrice polymère encapsulant au moins un agent de collage, présentant une bonne résistance à l'hydrolyse, obtenue par un procédé comprenant la mise en œuvre des étapes suivantes :

- 5
- solubilisation du matériau enrobant en phase aqueuse,
 - émulsion de l'agent de collage dans cette solution aqueuse, et
 - atomisation de l'émulsion par pulvérisation en présence d'un courant d'air chaud.

2. Particule destinée à être ajoutée à une suspension de fibres
10 cellulosiques selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent de collage est choisi parmi les Anhydrides Alkényles Succiniques.

3. Particule destinée à être ajoutée à une suspension de fibres cellulosiques selon la revendication 1, caractérisée que l'agent de collage est choisi parmi les Alkyls Cétènes Dimères.

15 4. Particule destinée à être ajoutée à une suspension de fibres cellulosiques selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matrice polymère est constituée par au moins un polymère naturel choisi parmi les amidons, les hémicelluloses, les protéines végétales, les protéines animales les oligosaccharides et les polysaccharides.

20 5. Particule destinée à être ajoutée à une suspension de fibres cellulosiques selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la matrice polymère est constituée par au moins un polymère d'origine naturelle choisi parmi les amidons modifiés, les dérivés cellulosiques, les protéines

végétales modifiées, les polymères ou copolymères d'acide lactique et les polymères et copolymères d'acide aspartique.

5 6. Particule destinée à être ajoutée à une suspension de fibres cellulosiques selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la matrice polymère est constituée par du polycaprolactone.

7. Particule destinée à être ajoutée à une suspension de fibres cellulosiques selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une taille comprise entre 500nm et 10µm.

10 8. Composition destinée à être ajoutée à une suspension de fibres cellulosiques, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une particule selon l'une des revendications 1 à 7.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 10% et 50% d'agent de collage et entre 50% et 90% de matrice polymère.

15 10. Utilisation d'une particule selon l'une des revendications 1 à 7 ou d'une composition selon la revendication 8 ou 9, pour augmenter l'hydrophobie des fibres cellulosiques.

20 11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle consiste à introduire directement dans une suspension de fibres cellulosiques au moins une particule selon l'une des revendications 1 à 7 ou une composition selon la revendication 8 ou 9.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

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

GB 2 201 171 A (LAPORTE INDUSTRIES LTD LAPORTE INDUSTRIES LTD [GB])
24 août 1988 (1988-08-24)

US 4 629 655 A (WINTERS JAMES C [US] ET AL)
16 décembre 1986 (1986-12-16)

US 5 653 915 A (PARDIKES DENNIS G [US])
5 août 1997 (1997-08-05)

FR 2 897 280 A1 (ARJOWIGGINS SOC PAR ACTIONS SI [FR])
17 août 2007 (2007-08-17)

JP 11 217795 A (NIPPON PMC KK)
10 août 1999 (1999-08-10)

CN 1 693 311 A (LIU DINGGUO [CN])
9 novembre 2005 (2005-11-09)

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

NEANT

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

NEANT