

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 600 267**

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

②1 N° d'enregistrement national : **86 08842**

⑤1 Int Cl⁺ : B 01 J 2/16; C 12 P 19/06 // C 09 K 7/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19 juin 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 52 du 24 décembre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE. —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Bernard Vinot.

⑦3 Titulaire(s) : RHONE-POULENC CHIMIE. — FR.

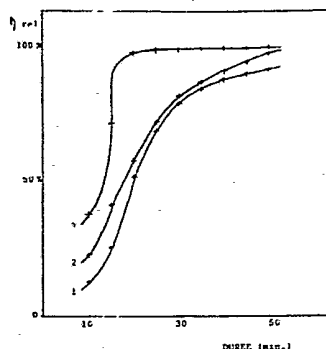
⑦4 Mandataire(s) : Colette Tavernier.

⑤4 Granulés de biopolymère à dispersabilité et dissolution rapides.

⑤7 Granulés poreux de biopolymères du type gomme xan-
thane.

Les granulés sont obtenus par granulation en lit fluidisé de
poudre de biopolymère.

Applications dans toutes les industries requérant des fluides
aqueux viscosifiés.



FR 2 600 267 - A1

GRANULES DE BIOPOLYMERE A DISPERSABILITE ET DISSOLUTION RAPIDES

La présente invention est relative à des granulés de biopolymère, du type gomme xanthane et à leur procédé de préparation.

5 Les polysaccharides de haut poids moléculaire d'origine microbienne, ou biopolymères, obtenus par fermentation d'un hydrate de carbone assimilable par un microorganisme approprié sont bien connus. L'exemple le plus représentatif de ces polysaccharides est la gomme xanthane. En raison de leurs propriétés épaississantes et de leur rhéologie, les
10 polysaccharides ont trouvé des applications variées notamment dans le domaine alimentaire et dans les industries du bâtiment, de la peinture, du papier, du textile, des cosmétiques, des phytosanitaires, dans le traitement des eaux et dans l'industrie pétrolière par exemple pour le forage et la récupération assistée du pétrole.

15 Pour de nombreuses applications, il est nécessaire de mettre le biopolymère sous forme d'une solution aqueuse faiblement concentrée. Il est connu que l'inconvénient majeur des poudres de biopolymères est leur difficulté à se dissoudre rapidement même sous agitation à effet de cisaillement élevé. Sous l'effet d'une hydratation trop rapide, les
20 grains au contact de l'eau s'entourent d'un mince film gélifié et s'agglomèrent. Ces agglomérats, ou grumeaux, entourés de polymère partiellement gonflé en surface, se désagrègent et se dissolvent difficilement.

25 Par ailleurs, la poudre de biopolymère, sous sa forme commerciale actuelle, pose des problèmes de sécurité en raison des particules fines responsables de nuages de poussières.

Des recherches intensives ont été menées depuis de nombreuses années pour tenter de résoudre ces problèmes. On a ainsi proposé différentes formulations en poudre ainsi que des compositions liquides à
30 concentration élevée en matière active. Des formulations en poudre sont décrites par exemple dans FR-A-2 487 368 qui préconise un enrobage par une couche protectrice d'un produit paraffinique s'éliminant dans l'eau chaude, ou dans FR-A-2 516 527 qui enseigne l'addition d'un matériau apportant de l'eau ou susceptible de la retenir par adsorption comme par
35 exemple la silice. Ces formulations solides nécessitent pour être efficaces des quantités relativement importantes d'adjuvant dont la présence peut être nuisible dans certaines applications.

Les compositions liquides peuvent se présenter soit sous forme de suspensions dans un liquide organique non solvant du polymère (par exemple FR-A-2 531 093, FR-A-2 540 879, EP-A-0016640, EP-A-039128), soit
5 sous forme d'émulsions (FR-A-2 548 676). Les compositions liquides présentent l'inconvénient d'un coût relativement élevé, dû au stockage et au transport d'une grande quantité de liquide.

Il existe donc toujours un besoin de disposer de polysaccharides qui soient de mise en oeuvre facile et qui ne présentent pas les
10 inconvénients pré-cités.

L'invention a pour objectif de fournir des biopolymères sous une forme solide, ne contenant que peu ou pas d'additifs anti-agglomérants, dispersables instantanément dans l'eau et se dissolvant rapidement, même en eau très saline.

15 Selon la présente invention, les biopolymères sont caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de granulés poreux contenant optionnellement au moins un additif mouillant et/ou dispersant.

Ces granulés poreux sont obtenus par granulation en lit fluidisé d'une poudre de biopolymère.

20 Les biopolymères sont obtenus de manière connue par fermentation d'un hydrate de carbone sous l'action de microorganismes. La gomme xanthane est synthétisée à l'aide de bactéries appartenant au genre *Xanthomonas* et plus particulièrement aux espèces décrites dans Bergey's manual of determinative bacteriology (8e édition - 1974 - Williams N.
25 Wilkins C° Baltimore) telles que *Xanthomonas begoniae*, *Xanthomonas campestris*, *Xanthomonas carotae*, *Xanthomonas hederæ*, *Xanthomonas incanae*, *Xanthomonas malvacearum*, *Xanthomonas papavericola*, *Xanthomonas phaseoli*, *Xanthomonas pisi*, *Xanthomonas vasculorum*, *Xanthomonas vesicatoria*, *Xanthomonas vitians*, *Xanthomonas pelargonii*. Parmi les
30 autres microorganismes capables de produire des polysaccharides de propriétés similaires, on peut citer les bactéries appartenant au genre *Arthrobacter* et plus particulièrement les espèces *Arthrobacter stabilis*, *Arthrobacter viscosus* ; au genre *Erwinia* ; au genre *Azotobacter* et plus particulièrement l'espèce *Azotobacter indicus* ; au genre *Agrobacterium*
35 et plus particulièrement les espèces *Agrobacterium radiobacter*, *Agrobacterium rhizogènes*, *Agrobacterium tumefaciens* ; ou les champignons appartenant au genre *Sclerotium* et plus particulièrement aux espèces *Sclerotium glucanicum*, *Sclerotium rolfsii* etc...

L'expérience a montré que certaines espèces sont capables de produire les polysaccharides avec une efficacité particulière. L'espèce X.campestris convient tout particulièrement bien pour la synthèse de la Gomme Xanthane.

La préparation de la gomme Xanthane est décrite dans de nombreuses publications et de nombreux brevets. On peut se référer par exemple aux brevets US-A-3.020.206, US-A-3.020.207, US-A-3.391.060, US-A-4.154.654.

Conventionnellement, le polysaccharide est isolé du moût de fermentation par évaporation, séchage et broyage ou par précipitation au moyen d'un alcool inférieur, séparation du liquide, séchage et broyage, de façon à obtenir une poudre. Les poudres disponibles commercialement ont une granulométrie généralement comprise entre 50 et 250 μm et une densité apparente supérieure à environ 0,7.

Les granulés poreux selon l'invention sont obtenus par granulation de la poudre en lit fluidisé. Selon le procédé, la poudre de biopolymère contenant optionnellement au moins un agent mouillant et/ou un agent dispersant est mise en lit fluidisé puis une solution aqueuse est pulvérisée sur la poudre en suspension dans le lit fluidisé.

L'agent mouillant est utile pour améliorer la dissolution ultérieure des granulés de polysaccharide. L'agent mouillant est choisi favorablement parmi les tensio-actifs anioniques et non ioniques. Comme exemples représentatifs d'agents mouillants, on peut citer :

- les savons des acides gras tels que les sels de sodium ou de potassium d'acides gras saturés ou insaturés en $\text{C}_6\text{-C}_{24}$.
- les sulfates et produits sulfatés tels que les alcoylsulfates alcalins du type laurylsulfate de sodium ; les sulfates d'alcools gras polyoxyéthylénés ; les sulfates d'alcoylphénols polyoxyéthylénés ; les sulfates d'arylalkylphénols polyoxyéthylénés.
- les esters phosphoriques de dérivés oxyéthylénés tels que les phosphates d'alcools gras polyoxyéthylénés ; les phosphates d'alcoylphénols polyoxyéthylénés, les phosphates d'arylalkylphénols polyoxyéthylénés.
- les sulfonates alcalins tels que les alkylsulfoesters des acides en $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ du type dialkylsulfosuccinate de sodium ; les alcoylbenzènesulfonates comme le nonylbenzènesulfonate de sodium et le dodecylbenzènesulfonate de sodium.

Des agents mouillants trouvés particulièrement utiles sont le dodécyl benzène sulfonate de sodium, le dioctylsulfosuccinate de sodium et le nonylphénolpolyoxyéthyléné 10 OE. Les agents mouillants peuvent être employés en quantité jusqu'à environ 10 % en poids du granulé, 5
préféablement 0,5 à 5 %.

Un deuxième additif qui peut être inclus dans le granulé est un agent dispersant soluble dans l'eau. Des exemples d'agents dispersants sont les homopolymères des acides polycarboxyliques insaturés comme 10
l'acide acrylique, l'acide maléique et leurs copolymères de bas poids moléculaire avec les α -oléfinés en C_2-C_{12} ou les composés vinyliques ; les alcenylsulfonates comme les sulfonates alcalins des α -oléfinés en C_8-C_{20} ; les arylsulfonates et alcoylarylsulfonates comme les sels des acides naphthalène sulfonique et alcoylnaphthalène sulfonique et leurs 15
produits de condensation avec le formaldéhyde. L'agent dispersant est utilisé en quantité pouvant aller jusqu'à 10 %, préféablement 1 à 5 % en poids.

Le choix particulier d'un agent mouillant et/ou dispersant pourra être fait en fonction de l'application envisagée. Par exemple, dans le 20
domaine alimentaire, on pourra utiliser des composés comme les sucroglycérides, les hexamétaphosphates, les tripolyphosphates.

En pratique, on utilisera avantagement un additif présentant à la fois un bon pouvoir mouillant et un pouvoir dispersant ou une combinaison d'un agent mouillant et d'un agent dispersant. La quantité 25
totale d'additif(s) ne dépasse pas en général 10 % en poids du granulé.

L'additif mouillant-dispersant ou le mélange d'additifs peut être solide ou liquide et peut indifféremment soit être dissous dans l'eau de pulvérisation, soit s'il est solide être mélangé à la poudre de biopolymère.

30 Le pouvoir liant de la poudre de biopolymère permet sa granulation par vaporisation sur cette poudre d'une solution aqueuse ne contenant pas d'agent spécifiquement liant.

Le fait de n'inclure aucun agent liant dans l'eau de vaporisation a l'intérêt de conduire à une forme de granules poreux résultant de 35
l'agglomération des grains de polymère, par opposition à la technique consistant à inclure dans l'eau de vaporisation un agent liant tel que le biopolymère lui-même, technique qui conduirait alors à des granules denses difficiles à solubiliser.

Le lit fluidisé est produit par un courant de gaz qui a de préférence une température de 20 à 70°C, avec une vitesse linéaire de 0,7 à 5 m/sec. La quantité d'eau pulvérisée peut représenter 25 à 100 % de la masse à granuler.

Si on le désire, diverses autres gommes peuvent être ajoutées en mélange avec la poudre de biopolymère de manière à obtenir un granulé d'un mélange homogène de gommes. Toutes les gommes naturelles, naturelles modifiées ou synthétiques peuvent être utilisées à cet effet. Parmi ces gommes, on cite plus particulièrement la gomme de caroube, la gomme de guar, les alginates, les carraghénates, les amidons et les dérivés cellulosiques.

Par le procédé de l'invention, on obtient des granulés poreux ayant une dimension moyenne de 0,5 mm à 2 mm, avantageusement de 0,5 mm à 1 mm, une densité apparente inférieure à 0,7 plus particulièrement comprise entre 0,3 et 0,5. Le degré d'aération, exprimé par le rapport $(1 - \frac{\text{densité apparente granulés}}{\text{densité apparente poudre}}) 100$ est compris entre 40 et 60 %.

Les granulés s'écoulent librement et ne forment pas de poussières pendant la manutention. Ils se dispersent instantanément dans l'eau sous faible agitation, sans nécessiter de précautions particulières et sans formation de grumeaux, améliorant ainsi le temps de mise en solution. On obtient ainsi rapidement une solution du biopolymère en versant la totalité des granulés en une seule fraction.

L'aptitude des granulés à se dissoudre plus rapidement que les poudres usuelles confirme leur intérêt pour leur emploi dans toutes les industries requérant des fluides aqueux viscosifiés. Ils sont particulièrement appropriés pour être mis en oeuvre sur un site d'utilisation comme par exemple sur un champ pétrolier.

Les exemples suivants illustrent l'invention. Dans tous les exemples, le polysaccharide utilisé est la gomme xanthane commercialisée sous la dénomination RHODOPOL 23[®] par la Société Rhône-Poulenc Spécialités Chimiques. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Etat physique.....	poudre
Densité apparente (g/cm ³).....	0,8
Humidité.....	12 % maxi
Dimensions de particules.....	< 250 µm

dont 95 % < 175 μ m

50 % < 75 μ m

On utilise pour la granulation un granulateur de laboratoire à lit
5 fluide AEROMATIC[®] ayant un volume de 16,5 litres.

Exemple 1

200 g de la poudre de xanthane sont introduits dans le granulateur.
La poudre est mise en lit fluidisé par injection d'air chauffé à 30°C
avec un débit de 30 m³/heure. Par l'intermédiaire d'une buse bifluide
10 (\emptyset = 0,5 mm) on pulvérise de l'eau à un débit de 20 ml/min. durant
5 minutes.

Les granulés obtenus sont séchés jusqu'à un contenu en humidité
résiduelle de 10 %. Ils sont fluides, non collants et se dispersent
instantanément dans l'eau. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

15	dimensions.....	0,5 - 1 mm
	densité.....	0,35
	degré d'aération.....	60 %

Exemple 2

200 g de poudre xanthane sont mélangés dans un mélangeur ROWENTA[®]
20 avec 9 g de polyméthylène méthyl naphthalène sulfonate de sodium
(SUPRAGIL[®] MNS 90) et 1 g de dioctylsulfosuccinate de sodium. Le
mélange de poudres est introduit dans le granulateur, fluidisé, granulé
puis séché selon les conditions données dans l'exemple 1. Les
caractéristiques des granulés (dimensions - densité - degré d'aération)
25 sont identiques.

Les granulés des exemples 1 et 2 sont testés au regard de leur
vitesse de dissolution : on prépare dans un becher une solution en
versant sous faible agitation (barreau aimanté), en une seule fraction
et sans aucune précaution 0,5 g de granulés dans 100 g d'eau de salinité
30 50 g/l en Na Cl et 5 g/l en Ca Cl₂ 2H₂O. L'agitation est maintenue
jusqu'à obtention d'une viscosité constante. Les résultats sont repré-
sentés sur les courbes 2 et 3 de la figure 1, en comparaison avec la
poudre initiale de xanthane (courbe 1).

Les viscosités relatives sont mesurées à l'aide d'un viscosimètre
35 Brookfield[®] LVT - vitesse 30 t/min - mobile n° 2 - 20°C.

Exemple 3

On procède à diverses granulations dans les mêmes conditions que l'exemple 1, à la différence que l'eau est remplacée par une solution aqueuse contenant divers additifs mouillants et dispersants. La concentration de la solution est ajustée de manière à obtenir les compositions figurant dans le Tableau 1.

Mouillants utilisés :

- dioctyl sulfosuccinate de Na
- dodécylbenzène sulfonate de Na
- Nonylphénol polyoxyéthyléné 10 OE

Dispersants :

- Copolymère anhydride maléique-diisobutylène ayant une masse moléculaire en poids d'environ 10.000 :
- SOPROPON[®] T 36 K commercialisé par RHONE-POULENC.
- Polyméthylène naphthalène sulfonate de sodium : SUPRAGIL[®] A commercialisé par RHONE-POULENC.

Mouillant-dispersant :

- Phosphate de tri-(phényl-1 éthyl) phénol polyoxyéthyléné 16 OE :
- SOPROPHOR[®] 3 D 33 commercialisé par RHONE-POULENC.

A l'aide des granulés obtenus, on prépare des solutions à 5 000 ppm en xanthane, dans une eau de salinité 100 g/l Na Cl + 10 g/l Ca Cl₂, 2H₂O.

Les compositions des granulés et les résultats figurent dans le Tableau I suivant :

TABLEAU 1

Composition du granulé en %	Dispersabilité	Solubilité	Grosseur granulés
Xanthane 95 Copolymère anhydride maléique- diisobutylène (sel de K) 5	B	B tendance à flotter à la surface	~ 1 mm
Xanthane 95 Copolymère anhydride maléique- diisobutylène (sel de K) 4,5 Dioctylsulfosuccinate de sodium 0,5	TB	TB	~ 1 mm
Xanthane 97 Nonylphénoxyéthyléné 3	TB	TB	~ 0,5 mm
Xanthane 97 Phosphate de tri(phényl-1 éthyl)phénol oxyéthyléné 3	TB	TB tendance à flotter à la surface	~ 0,5 mm
Xanthane 96,5 Phosphate d'alkylphénol oxyéthyléné 3 Dioctylsulfosuccinate de sodium 0,5	TB	TB	~ 0,5 mm
Xanthane 95 Polyméthylène naphthalène sulfonate de sodium 5	B	B tendance à flotter à la surface	~ 1 mm
Xanthane 95 Polyméthylène naphthalène sulfonate de sodium 4,5 Dioctylsulfosuccinate de sodium 0,5	TB	TB	~ 0,5 - 1 mm
Xanthane 95 Dodecyl benzène sulfonate de sodium 5	TB	TB	~ 1 mm

TB : très bon - Solubilité < 30 min

B : bon - Solubilité < 45 min

REVENDICATIONS

1. Granulés poreux de biopolymère contenant optionnellement au moins un agent mouillant et/ou dispersant.
- 5 2. Granulés selon la revendication 1 caractérisés en ce qu'ils ont une dimension moyenne de 0,5 à 2 mm et une densité apparente inférieure à 0,7.
3. Granulés selon les revendications 1 ou 2 caractérisés en ce qu'ils ont un degré d'aération compris entre 40 et 60 %.
- 10 4. Granulés selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisés en ce que la quantité d'agent(s) mouillant et/ou dispersant est comprise entre 0 et 10 % en poids du granulé.
5. Granulés selon la revendication 4 caractérisés en ce que la quantité d'agent(s) mouillant et/ou dispersant est comprise
- 15 entre 0,5 et 5 % en poids du granulé.
6. Granulés selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisés en ce que l'agent mouillant est choisi dans le groupe des nonylphénolpolyoxyéthylénés, des alcoylbenzènesulfonates alcalins et des alkylsulfoesters des acides en C_4-C_{30} .
- 20 7. Granulés selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisés en ce que l'agent dispersant est choisi dans le groupe formé par les homopolymères des acides carboxyliques insaturés et leurs copolymères avec les α -oléfinés, les arylsulfonates et les alcoylarylsulfonates.
- 25 8. Granulés selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisés en ce qu'ils contiennent un mélange de polyméthylènenaphtalène-sulfonate de sodium et de dioctylsulfosuccinate de sodium.
9. Granulés selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisés en ce que le biopolymère est la gomme xanthane.
- 30 10. Granulés selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisés en ce que le biopolymère est en mélange avec une gomme naturelle, naturelle modifiée ou synthétique.
- 35 11. Procédé de préparation des granulés selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la poudre de biopolymère contenant optionnellement un agent mouillant et/ou un agent dispersant est mise en lit fluidisé puis une solution aqueuse est pulvérisée sur la poudre en suspension dans le lit fluidisé.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la solution aqueuse contient un agent mouillant et/ou dispersant.
 13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12 caractérisé en ce que la quantité d'eau pulvérisée représente 25 à 100 % de la masse à granuler.
- 5

1/1

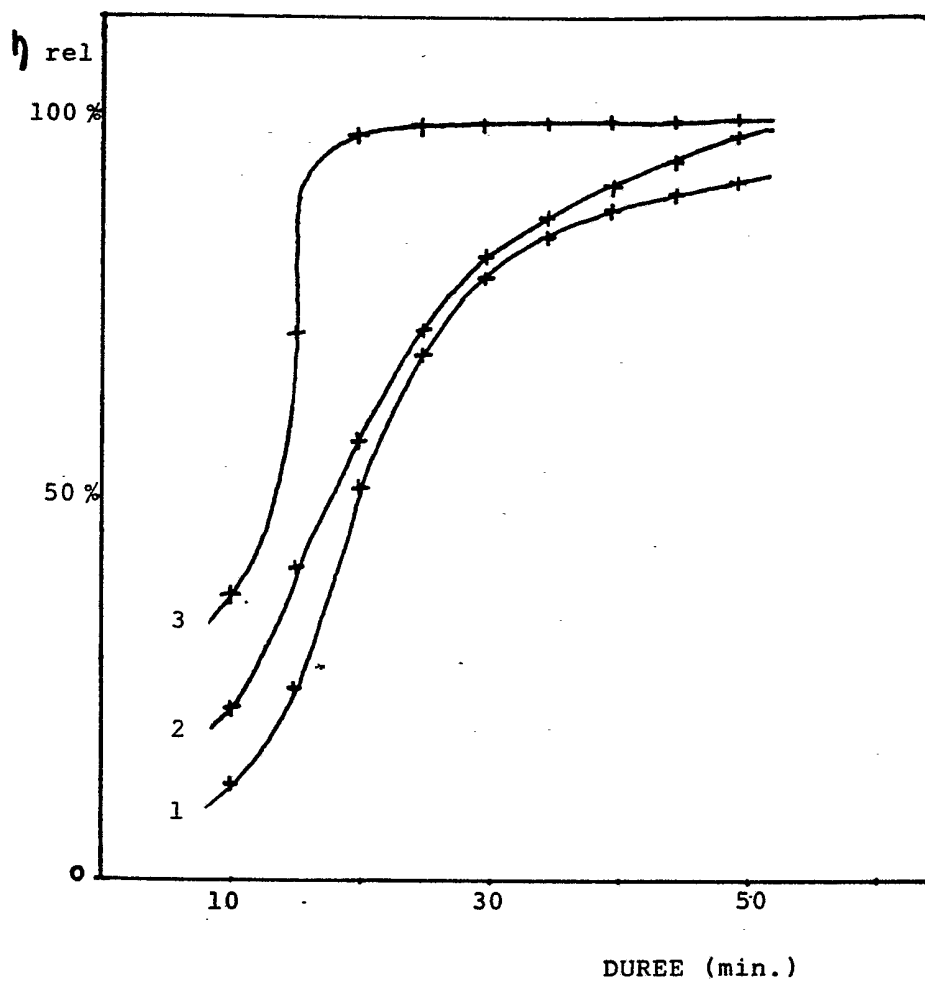


FIGURE 1