



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2003/05/23
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2003/12/18
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2004/12/06
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2003/001570
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2003/103818
(30) Priorité/Priority: 2002/06/07 (0207025) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ B01F 3/10, B01F 7/00, C08F 2/01

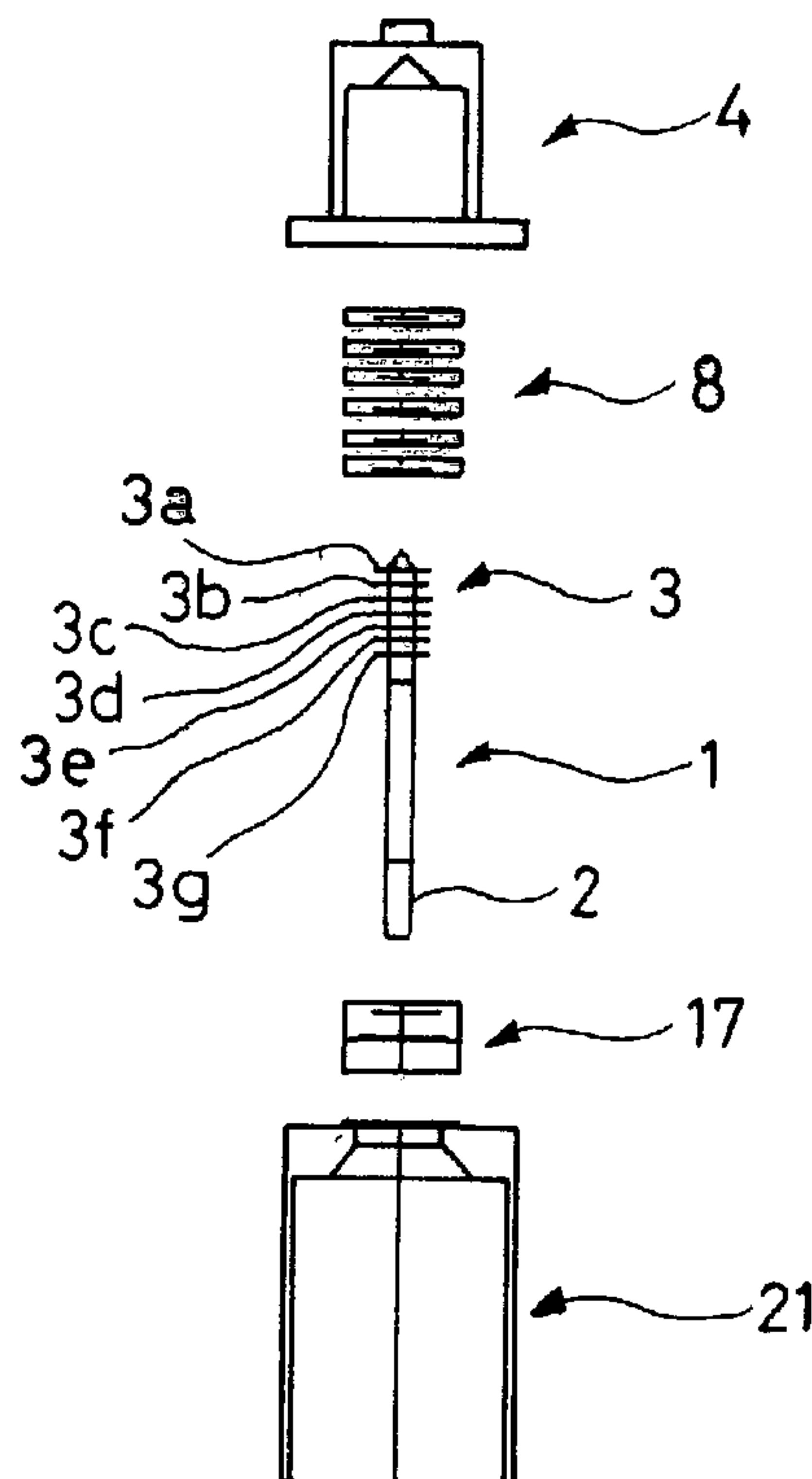
(71) Demandeur/Applicant:
ARKEMA, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
NAVARRO, CHRISTOPHE, FR;
WALZEL, PETER, DE

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE POUR MELANGER EN CONTINU DYNAMIQUEMENT AU MOINS DEUX FLUIDES ET
MICROMELANGEUR

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUSLY AND DYNAMICALLY MIXING AT LEAST TWO FLUIDS, AND MICROMIXER



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un procédé pour mélanger en continu et dynamiquement au moins deux fluides. Ce procédé comprend les étapes suivantes : a) on entraîne en rotation le rotor (1) d'un micromélangeur comprenant : - un rotor (1) comprenant un arbre (2) muni de pales (3) réparties par groupes (3a - 3g), - un stator (4) comprenant au moins une entrée (5) pour un premier fluide, au moins une entrée (6) pour un second fluide et une sortie (7); b) on introduit les fluides dans le micromélangeur; et c) on récupère à la sortie (7) du micromélangeur un micromélange des fluides. Il est particulièrement adapté aux réactions chimiques de cinétique rapide et/ou complexe, telles que les polymérisations anioniques. L'invention concerne également un micromélangeur pouvant mettre en oeuvre ce procédé.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
18 décembre 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/103818 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B01F 3/10**,
7/00, C08F 2/01(71) **Déposant** (*pour tous les États désignés sauf US*) : **ATO-FINA** [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/01570(72) **Inventeurs; et**(75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) : **NAVARRO, Christophe** [FR/FR]; Le Baroun 12, F-64520 Bidache (FR). **WALZEL, Peter** [DE/DE]; Von-Ketteler-Strasse 4, 41539 Dormagen (DE).

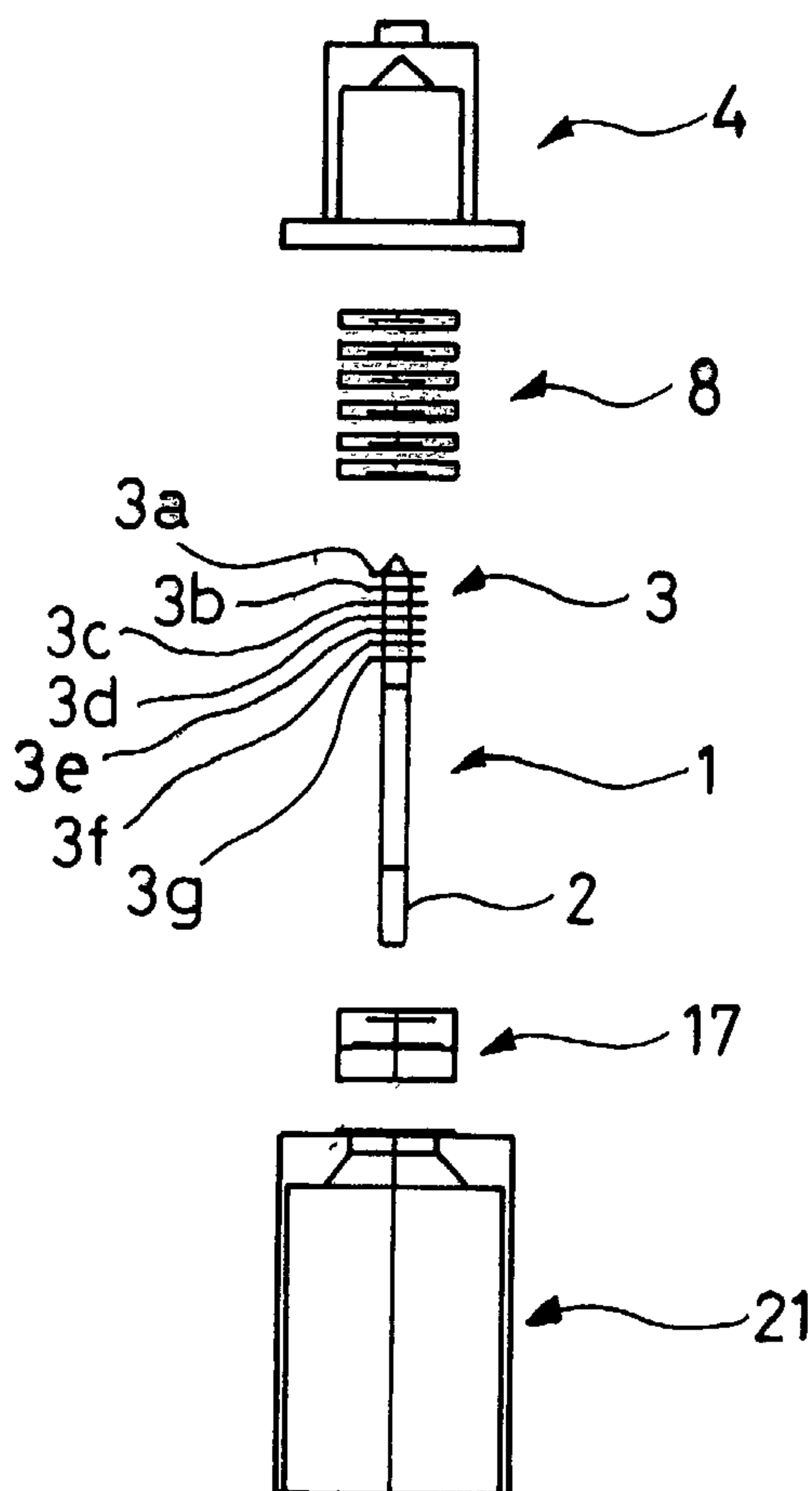
(22) Date de dépôt international : 23 mai 2003 (23.05.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(74) **Mandataires** : **POCHART, François** etc.; Cabinet Hirsch-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).(30) Données relatives à la priorité :
0207025 7 juin 2002 (07.06.2002) FR(81) **États désignés** (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** METHOD FOR CONTINUOUSLY AND DYNAMICALLY MIXING AT LEAST TWO FLUIDS, AND MICROMIXER(54) **Titre :** PROCEDE POUR MELANGER EN CONTINU DYNAMIQUEMENT AU MOINS DEUX FLUIDES ET MICRO-MELANGEUR

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for continuously and dynamically mixing at least two fluids. Said method comprises the following steps: a) the rotor (1) of a micromixer is rotatably driven, said micromixer comprising a rotor (1) which is provided with a shaft (2) encompassing blades (3) that are arranged in groups (3a - 3g), a stator (4) which is provided with at least one inlet (5) for a first fluid, at least one inlet (6) for a second fluid, and an outlet (7); b) the fluids are fed into the micromixer; and c) a micromixture of the fluids is collected at the outlet (7) of the micromixer. The inventive method is particularly suitable for rapid and/or complex kinetic chemical reactions such as anionic polymerization. The invention also relates to a micromixer for carrying out said method.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé pour mélanger en continu et dynamiquement au moins deux fluides. Ce procédé comprend les étapes suivantes : a) on entraîne en rotation le rotor (1) d'un micromélangeur comprenant : - un rotor (1) comprenant un arbre (2) muni de pales (3) réparties par groupes (3a - 3g), - un stator (4) comprenant au moins une entrée (5) pour un premier fluide, au moins une entrée (6) pour un second fluide et une sortie (7); b) on introduit les fluides dans le micromélangeur; et c) on récupère à la sortie (7) du micromélangeur un micromélange des fluides. Il est particulièrement adapté aux réactions chimiques de cinétique rapide et/ou complexe, telles que les polymérisations anioniques. L'invention concerne également un micromélangeur pouvant mettre en œuvre ce procédé.

WO 03/103818 A1

WO 03/103818 A1

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE POUR MELANGER EN CONTINU DYNAMIQUEMENT AU MOINS DEUX
FLUIDES ET MICROMELANGEUR

5 La présente invention concerne un procédé pour mélanger en continu et dynamiquement au moins deux fluides. Ce procédé est particulièrement adapté aux réactions chimiques de cinétique rapide et/ou complexe, telles que les polymérisations anioniques.

10 L'invention a trait également à un micromélangeur apte à mettre en œuvre ce procédé.

 Actuellement, l'une des techniques les plus couramment utilisées pour mélanger deux ou plusieurs liquides consiste à
15 utiliser une cuve fermée, semi-fermée ou ouverte, munie d'un agitateur mécanique de type hélice, turbine ou autre, et à injecter un ou plusieurs des réactifs dans la cuve.

 Grâce à l'énergie dissipée par l'agitation mécanique, le mélange peut s'effectuer. Malheureusement, ces dispositifs ne
20 permettent pas, dans certains cas, d'atteindre des temps de micromélange suffisamment faibles pour mettre en œuvre des réactions rapides et complexes, et surtout, ils sont inadaptés au cas des réactions de polymérisation où la viscosité augmente rapidement au cours du temps.

25 Les mélangeurs statiques, placés en ligne dans une conduite ou à l'entrée d'un réacteur, permettent un bon mélange des liquides. Néanmoins, ils sont, la plupart du temps, utilisés en tant que prémélangeurs avant l'entrée dans un réacteur ou lorsque les contraintes de temps ou de
30 viscosité ne sont pas rédhibitoires. Ce sont de bons dispositifs pour homogénéiser des solutions, mais pas vraiment adaptés à certaines réactions de polymérisation, notamment les réactions rapides, car les risques de bouchage sont importants. C'est le cas, en particulier, des polymérisations
35 à haut taux de solide.

 Les mélangeurs à jets tangentiels (utilisables notamment pour les polymérisations anioniques comme décrit dans EP-A-

0749987) ou les têtes RIM (« Reaction Injection Molding ») sont des mélangeurs à jets confinés, c'est-à-dire à jets en contact avec la paroi du mélangeur. Ils sont très efficaces, mais engendrent des bouchages lorsque de hautes teneurs en polymères sont mises en jeu, ou nécessitent l'injection des produits par des pompes résistant aux hautes pressions (plusieurs centaines de bars). De plus, les têtes RIM nécessitent un fonctionnement en discontinu.

Le mélangeur par impact de jets libres (c'est-à-dire sans contact des jets avec les parois du mélangeur) est connu et a été décrit pour créer des émulsions ou dans des procédés d'extraction liquide-liquide, par exemple par Abraham TAMIR, « Impinging-Stream Reactors. Fundamentals and Applications », Chap. 12 : Liquid-Liquid Processes, Elsevier (1994).

On a aussi décrit des dispositifs d'impact de jets libres pour la précipitation ou la polymérisation. Ils sont constitués de deux jets orientés suivant un angle donné et dont l'impact provoque un micromélange rapide ; cf. Amarjit J., Mahajan et Donald J. Kirwan « Micromixing Effects in a Two Impinging-Jets Precipitator, Aiche Journal, Vol. 42, n° 7, pages 1801-1814 (juillet 1996) ; Tadashi Yamaguchi, Masayuki Nozawa, Narito Ishiga et Akihiko Egastira « A Novel Polymerisation Process by Means of Impinging Jets », Die Angewandte Makromolekulare Chemie 85 (1980) 197-199 (Nr. 1311). L'inconvénient de ces systèmes est qu'ils ne permettent que le mélange de deux fluides et que les jets sont tous du même diamètre et, par conséquent, si l'on veut que le mélange soit efficace, les débits respectifs dans chaque jet doivent être tous égaux entre eux. Dans le cas d'une réaction de polymérisation, le monomère arrivant suivant un premier jet et la solution d'amorceur suivant un second jet de même débit que le premier, on voit donc que la quantité de solvant dans le système est obligatoirement relativement importante, ce qui implique d'avoir à envisager des opérations de recyclage, généralement coûteuses, en aval du procédé de polymérisation.

Il a alors été développé un procédé décrit dans la demande de brevet français publiée sous le n° 2 770 151, pour mélanger

en continu par impact de jets libres au moins 2 fluides et récupérer le mélange sous forme d'un jet résultant, de façon à s'affranchir des limitations qui viennent d'être décrites.

Cependant, l'inconvénient de ce système est qu'il
5 nécessite un réglage très précis du dispositif d'injection pour faire en sorte que les jets de fluides entrent en contact correctement en un point donné.

Dans la demande internationale de brevet publiée sous le n° WO 97/10273 est décrit un appareil pour disperser des
10 prépolymères polyuréthane terminés par des isocyanates comprenant un mélangeur dynamique permettant d'atteindre un temps de séjour moyen de 10 à 120 secondes. Cependant, ce type de mélangeur n'est pas adapté pour les réactions plus rapides dont le temps de séjour moyen dans le mélangeur doit être bien
15 plus court, pour permettre un mélange des réactifs dans une période suffisamment brève comparée au temps de demi-vie de réaction. Car lorsque les vitesses de réaction et de mélange sont du même ordre de grandeur, une forte compétition apparaît entre ces deux processus. Ainsi, comme le montre cette demande
20 internationale, une réaction lente ne nécessite pas un processus de mélange très rapide, alors que le déroulement d'une réaction rapide sera fortement perturbé par un mélange lent.

La demande de brevet européen publiée sous le numéro EP 824 106 a pour objet un procédé de préparation de
25 particules de cellulose présentant des groupes cationiques et/ou anioniques, dans lequel on utilise un mélangeur dynamique comprenant un stator et un rotor munis de pales de forme cylindrique. L'inconvénient d'un tel mélangeur est que les agrégats de matière sont soumis à des gradients de vitesse
30 multiples qui les étirent et les contractent de façon aléatoire, engendrant des gradients de concentration très importants.

La présente invention a donc pour but de proposer un
35 procédé et un mélangeur pour mélanger dynamiquement et en continu au moins deux fluides.

Elle s'applique avantageusement au mélange de fluides réactifs et en particulier, à la polymérisation anionique d'au moins un monomère (méth)acrylique.

Ainsi, l'invention a pour objet un procédé comprenant les
5 étapes suivantes :

a) on entraîne en rotation le rotor d'un micromélangeur comprenant :

- 10 - un rotor comprenant un arbre muni de pales réparties par groupes, les pales de chaque groupe étant disposées autour de l'arbre dans un même plan perpendiculaire à l'axe longitudinal de l'arbre, et les groupes de pales étant espacés les uns des autres le long de l'axe longitudinal de l'arbre ;
 - 15 - un stator en forme de cylindre creux apte à recevoir le rotor, ce stator comprenant, à une extrémité de son axe longitudinal, au moins une entrée pour un premier fluide, au moins une entrée pour un second fluide et, à l'autre extrémité de son axe longitudinal, une sortie pour le
20 micromélange des fluides ;
- b) on introduit les fluides dans le micromélangeur ; et
c) on récupère à la sortie du micromélangeur un micromélange des fluides.

L'invention a également pour objet un micromélangeur
25 comprenant :

- 30 - un rotor comprenant un arbre muni de pales réparties par groupes, les pales de chaque groupe étant disposées autour de l'arbre dans un même plan perpendiculaire à l'axe longitudinal de l'arbre, et les groupes de pales étant espacés les uns des autres le long de l'axe longitudinal de l'arbre ; et
- un stator sensiblement en forme de cylindre creux apte à recevoir le rotor, ce stator comprenant, à une extrémité de son axe longitudinal, au moins une entrée pour un premier fluide, au moins une entrée pour un
35 second fluide et, à l'autre extrémité de son axe

longitudinal, une sortie pour le micromélange des fluides.

Un tel micromélangeur a le double avantage de ne pas induire de perte de charge importante et de pouvoir facilement être réglé de manière à s'adapter aux changements des conditions opératoires telles que les débits et les viscosités. Il suffit en effet pour cela de changer la vitesse de rotation du rotor, la forme des pales ou des contre-pales, ou leur nombre.

En outre, l'efficacité du mélange ne décroît pas le long de l'axe longitudinal du rotor comme c'est le cas dans un mélangeur classique en forme de tube.

De plus, le micromélangeur selon l'invention est très efficace même lorsque les viscosités sont élevées.

Selon un autre aspect de l'invention, il est proposé un procédé de polymérisation, dans lequel on met en œuvre le procédé de mélange dynamique en continu et le micromélangeur selon l'invention.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

(i) entraînement en rotation du rotor d'un micromélangeur comprenant :

- un rotor comprenant un arbre muni de pales réparties par groupes, les pales de chaque groupe étant disposées autour de l'arbre dans un même plan perpendiculaire à l'axe longitudinal de l'arbre, et les groupes de pales étant espacés les uns des autres le long de l'axe longitudinal de l'arbre ;

- un stator en forme de cylindre creux apte à recevoir le rotor, ce stator comprenant, à une extrémité de son axe longitudinal, au moins une entrée pour un premier fluide, au moins une entrée pour un second fluide et, à une l'autre extrémité de son axe longitudinal, une sortie pour le micromélange des fluides ;

(ii) introduction d'au moins deux fluides, dont l'un au moins est réactif, dans le micromélangeur ;

6

(iii) récupération à la sortie du micromélangeur d'un micromélange des fluides ;

(iv) polymérisation du ou des fluides réactifs, cette polymérisation pouvant se produire à l'extérieur du micromélangeur ou bien débiter à l'intérieur de ce micromélangeur et se poursuivre à l'extérieur de ce micromélangeur.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont maintenant être décrits en détail dans l'exposé qui suit et qui est donné en référence aux figures, dans lesquelles :

- la figure 1 représente schématiquement et en vue de face éclatée, un micromélangeur selon l'invention ;
- la figure 2 représente schématiquement et en vue de dessus, un rotor du micromélangeur de la figure 1 ;
- la figure 3 représente schématiquement et en vue de dessus, un disque du stator du micromélangeur de la figure 1 ;
- la figure 4 représente schématiquement et en vue de dessus, l'assemblage du disque de la figure 3 et du rotor de la figure 2 ;
- la figure 5 représente schématiquement et en coupe partielle, un micromélangeur selon l'invention ;
- les figures 6 et 7 sont des courbes montrant l'influence de la vitesse de rotation du rotor du micromélangeur selon l'invention, sur la qualité du produit obtenu, à débits de fluide constant ;
- les figures 8 et 9 sont des courbes montrant l'influence des débits des fluides sur la qualité du produit obtenu, à vitesse de rotation du rotor du micromélangeur selon l'invention constante ;
- les figures 10 et 11 sont des courbes montrant l'influence du type de mélangeur utilisé sur la qualité du produit obtenu, à débits de fluide constant.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTIONProcédé de mélange selon l'invention

Le procédé de mélange dynamique et en continu selon l'invention a été décrit de façon générale ci-dessus.

5 Il peut être mis en œuvre pour mélanger plus de deux fluides. Cependant, pour des raisons de simplicité, il va maintenant être détaillé pour une mise en œuvre avec deux fluides.

10 Selon l'invention, on peut entraîner en rotation le rotor à une vitesse pouvant aller jusqu'à 30 000 tours/min.

De préférence, on choisit une vitesse de rotation du rotor supérieure à 5 000 tours/min, pour obtenir un mélange homogène et inférieure à 20 000 tours/min, de manière à limiter les phénomènes d'échauffement.

15 L'introduction des premier et second fluides se fait de préférence à au moins deux endroits diamétralement opposés par rapport à l'axe du rotor du micromélangeur.

Le procédé selon l'invention est généralement mis en œuvre avec une température des fluides comprise entre -100°C et 20 300°C. On l'utilise de préférence avec des températures comprises entre -80°C et 110°C.

Il peut être mis en œuvre avec des pressions de fluide comprises entre 0,1 et 100 bars absolus. De préférence, on le met en œuvre avec des pressions comprises entre 1 et 50 bars 25 absolus.

Les fluides peuvent être introduits dans le mélangeur à un débit entre 1 g/h et 10 000 kg/h. De préférence, le débit des fluides est compris entre 1 kg/h et 5 000 kg/h.

30 Le rapport des débits massiques des fluides peut être très variable. Il est généralement compris entre 0,01 et 100 de préférence compris entre 0,1 et 10.

Le procédé selon l'invention peut permettre de mélanger des fluides dont la viscosité est comprise entre 1 mPa.s et 10³ Pa.s. De préférence, cette viscosité est comprise entre 35 10 mPa.s et 10 Pa.s.

Le procédé selon l'invention est mis en œuvre avec des temps de séjour des fluides dans le micromélangeur

généralement supérieurs à 1 ms. De préférence, on ajuste les conditions opératoires pour que le temps de séjour soit compris entre 5 ms et 10 s.

5 Procédé de polymérisation selon l'invention

Le procédé de mélange qui vient d'être décrit est particulièrement adapté au micromélange de fluides réactifs. Il s'applique de préférence aux liquides réactifs.

10 Il peut donc avantageusement être mis en œuvre pour réaliser un mélange intime de liquides devant donner lieu à des réactions chimiques de cinétique rapide et/ou complexe, telles que les polymérisations anioniques ou à des polymérisations à haut taux de solide.

15 Ainsi, le procédé de mélange selon l'invention peut constituer une partie d'un procédé plus global de polymérisation.

20 Ce procédé de polymérisation selon l'invention s'applique en particulier au mélange de fluides réactifs destinés à la polymérisation anionique, dont l'un au moins comprend au moins un monomère (méth)acrylique.

25 Comme monomère (méth)acrylique, on peut alors citer en particulier l'anhydride acrylique, l'anhydride méthacrylique, les acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de n- et de tertio-butyle, d'éthyl hexyle, de nonyle, de diméthyl-2 amino éthyle et les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle et de n- et de tertio-butyle, d'éthyl hexyle, de nonyle, de diméthyl-2 amino éthyle.

30 La polymérisation proprement dite peut se produire à l'extérieur du micromélangeur selon l'invention, ou bien elle peut débuter à l'intérieur du micromélangeur et se poursuivre à l'extérieur de ce micromélangeur, par exemple dans un réacteur approprié.

35 Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans toute installation de polymérisation. On peut citer en particulier celle illustrée par la figure 1 de la page 14 de la demande de brevet précitée EP 749 987.

Le procédé selon l'invention peut notamment être mis en œuvre pour préparer des polymères selon les procédés décrits dans les demandes de brevet européen publiées sous les numéros EP 749 987, EP 722 958 et EP 524 054.

5

Micromélangeur selon l'invention

Le micromélangeur selon l'invention est apte à mettre en œuvre le procédé qui vient d'être décrit.

10 Ce micromélangeur a été décrit de manière générale ci-dessus.

Pour plus de détails sur sa constitution on peut se reporter aux figures 1 à 6 qui donnent une illustration de la constitution de ce micromélangeur.

15 Sur la figure 1 en particulier, on voit que le micromélangeur selon l'invention comprend un rotor 1 comprenant un arbre 2 de forme sensiblement cylindrique muni de pales 3.

20 Ces pales 3 sont réparties par groupes 3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3f et 3g, les pales de chaque groupe sont disposées autour de l'arbre 2, dans un même plan perpendiculaire à l'axe longitudinal de l'arbre 2 et les groupes de pales sont espacés les uns des autres le long de l'axe longitudinal de l'arbre 2. Ceci est bien visible sur la figure 1, où chaque groupe 3a à 3g apparaît comme un disque.

25 Sur la figure 2, est représenté le rotor en vue de dessus. On voit donc un groupe 3a de six pales 3. Les pales sont disposées régulièrement autour de l'arbre, en étoile et chacune est inclinée de 60 degrés par rapport à ses deux voisines les plus proches.

30 Les pales sont sensiblement identiques les unes aux autres et sont en forme de lame. L'un de leurs côtés longitudinaux forme une tangente à la circonférence de l'arbre 2. L'extrémité libre de chaque pale 3 peut être effilée.

35 Une rotation de l'arbre de 60 degrés permet à une pale d'occuper la place qu'occupait l'une de ses deux voisines avant cette rotation.

10

Les pales 3 d'un groupe de pales 3a sont de préférence alignées respectivement avec les pales d'un autre groupe de pales 3b le long de l'axe longitudinal du rotor, de sorte qu'en vue de dessus et en regardant dans la direction de l'axe longitudinal du rotor 1 (figure 2), on ne puisse voir qu'un
5 seul groupe de pales, les autres étant éclipsés en dessous.

Le rotor 1 est destiné à coopérer avec un stator 4 que l'on voit tout d'abord sur la figure 1. Ce stator 4 présente
10 sensiblement la forme d'un cylindre creux. Il a des dimensions qui le rendent apte à loger au moins en partie le rotor 1.

Comme on peut le voir sur la figure 5, le stator 4 comprend à une extrémité de son axe longitudinal, une entrée 5 pour un premier fluide, une entrée 6 pour un second fluide et
15 à l'autre extrémité de son axe longitudinal, une sortie 7 pour le micromélange des fluides.

De préférence, l'entrée 6 est diamétralement opposée par rapport à l'entrée 5.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, le stator 4 comprend des disques 8 que l'on voit sortis du stator sur la figure 1.

Lorsque le stator 4 est monté, comme on le voit sur la figure 5, les disques 8 sont empilés à l'intérieur.

25 La forme précise des disques 8 est visible sur la figure 3. Chaque disque 8 présente en son centre un évidement 9 qui lui permet de loger un groupe de pales 3a ou 3b à 3g, tout en permettant à ces dernières de tourner en union avec le rotor 1.

L'évidement 9 a la forme d'un trou circulaire dont une
30 partie est occupée par des prolongements 10 du disque 8. Ces prolongements 10 font saillie par rapport à la paroi 11 du disque 8 délimitant l'évidement 9.

Ces prolongements 10 des disques 8 ont sensiblement la même forme et les mêmes dimensions que les pales 3 du rotor 1.
35 C'est pourquoi dans la suite du présent exposé, ils sont appelés contre-pales 10.

Chaque disque 8 comprend donc son groupe de six contre-pales 10 disposées régulièrement sur la circonférence de la paroi 11. Chaque contre-pale est inclinée de 60 degrés par rapport à ses deux voisines les plus proches.

5 Comme pour les pales 3 du rotor 1, une rotation d'un disque 8 de 60 degrés permet à une contre-pale 10 d'occuper la place qu'occupait l'une de ses deux voisines avant cette rotation.

10 Les contre-pales 10 d'un groupe de contre-pales 10 sont également de préférence alignées respectivement avec les contre-pales d'un autre groupe de contre-pales 10 le long de l'axe longitudinal du stator, de sorte qu'en vue de dessus et en regardant dans la direction de l'axe longitudinal du stator 4 (figure 3), on ne puisse voir qu'un seul groupe de contre-pales 10, les autres étant éclipsés en dessous.

15 La figure 4 montre, en vue de dessus, un groupe de pales 3 du rotor 1 autour duquel on a placé un disque 8.

En se reportant à la figure 5, on remarque que les contre-pales 10 ont une épaisseur inférieure à celle du corps 12 du disque 8 qu'elles prolongent.

20 Les disques 8 sont en contact les uns avec les autres, empilés à l'intérieur du stator 4, de telle sorte que chaque groupe de pales 3 (à l'exception du premier et du dernier) soit inséré entre deux groupes de contre-pales 10.

25 Ainsi, lorsque l'arbre 2 du rotor 1 tourne, chaque groupe de pales 3 peut tourner librement, c'est-à-dire sans être gêné par les groupes de contre-pales 10 adjacents. Les pales 3 et les contre-pales 10 sont de préférence inclinées dans des sens opposés, de sorte que lors de la rotation du rotor, elles se rapprochent les unes des autres à la manière des lames d'un ciseau, et engendrent ainsi un cisaillement des fluides.

30 En outre, en regardant de l'entrée 5 du micromélangeur vers sa sortie 7, on constate qu'un espace 13 est prévu, dans le sens longitudinal, entre chaque groupe de pales 3 et le groupe de contre-pales 10 qui le précède (sauf dans le cas du premier groupe de pales situé près de l'entrée du stator) et un autre espace 14 est également prévu entre chaque groupe de

pales 3 et le groupe de contre-pales 10 qui le suit (sauf dans le cas du dernier groupe de pales situé près de la sortie du stator).

Par ailleurs, comme on le voit sur la figure 4, lorsqu'on observe le montage rotor/stator en section transversale, on constate que la somme des surfaces de l'arbre 2, des pales 3 et des contre-pales 10 est inférieure à la surface du trou circulaire délimité par la paroi 11 du disque 8, de sorte qu'il reste toujours des espaces 15 permettant la circulation dans le sens longitudinal des fluides en cours de mélange.

Les espaces 15 ont une taille minimale dans le cas de la figure 4, où le côté de chaque pale 3 qui est tangent à l'arbre 2 est disposé parallèlement aux côtés longitudinaux d'une contre-pale 10.

Les espaces 15 ont une taille maximale lorsque, en regardant dans le sens de l'axe de l'arbre 2, les pales 3 se superposent aux contre-pales 10 et les éclipsent.

Comme on peut le déduire de la figure 5, un alésage 16 peut être prévu à travers l'épaisseur des disques 8 et dans le stator 4, afin qu'on puisse y introduire une tige ou une vis (non représentée) pour immobiliser les disques 8 et les solidariser avec le stator 4.

En général, le stator 4 comprend en outre un distributeur de fluides 17 sensiblement en forme de rondelle et situé au niveau de l'alimentation du stator 4 et en amont des disques 8, si l'on se réfère au sens général de circulation des fluides.

Une extrémité du distributeur 17 est en contact annulaire avec le premier disque 8.

Le distributeur 17 comprend au moins un orifice pour le premier fluide et au moins un autre orifice pour le second fluide, ces orifices étant percés radialement dans la rondelle et communiquent respectivement avec les entrées 5 et 6 du stator 4.

Ainsi, les fluides entrant par les entrées 5 et 6 sont conduits par les orifices du distributeur 17 à proximité de l'arbre 2 du rotor 1.

13

Généralement, le trou central 18 du distributeur 17 présente un diamètre sensiblement égale à celui du trou circulaire d'un disque 18 délimité par la paroi 11 de ce disque. Il s'ensuit que lorsque le rotor 1 est monté dans le stator 4, un premier groupe de pales 3 du rotor 1 peut éventuellement s'insérer à l'intérieur du trou central 18 et y tourner librement.

A son extrémité inférieure, c'est-à-dire celle opposée à celle qui est en contact avec un disque 18, le distributeur 17 présente éventuellement un alésage 19 destiné à recevoir un joint annulaire 20 qui est également en contact avec l'arbre 2 du rotor 1.

Le stator 4 est généralement fixé sur un support 21 de façon classique au moyen de vis (non représentées).

15

Fonctionnement du micromélangeur

Le rotor 1 est généralement entraîné en rotation de façon classique par des moyens d'entraînement en rotation tels qu'un moteur électrique (non représenté). On choisit cependant de préférence un moteur capable de maintenir une vitesse de rotation constante, indépendante du couple résistant qu'il peut subir (ex. moteur de fraiseuse).

Le sens de rotation du rotor est celui de l'inclinaison des pales 3.

Comme on le comprend en observant la figure 5, le micromélangeur est alimenté par l'entrée 5 au moyen d'un premier fluide et par l'entrée 6 au moyen d'un second fluide.

Les orifices du distributeur 17 conduisent les fluides vers le centre, dans le trou central 18. Les fluides sont alors confinés entre l'arbre 2 et les parois du trou central 18 et sont en contact avec un premier groupe de pales 3.

Sous l'effet de la pression des fluides et de la rotation de l'arbre 2, les premières pales, en coopération avec les premières contre-pales, vont cisailer les fluides qui vont progresser à travers les espaces 14, puis 15 et 13.

Les fluides rencontrent ensuite rapidement d'autres pales 3 et contre-pales 10 jusqu'à la sortie 7 du mélangeur où ils sont intimement mélangés.

Le mélange intime des fluides peut alors être utilisé dans 5 de nombreuses applications.

Par exemple, il peut être introduit dans un réacteur tubulaire ou autre, et donner lieu à des réactions chimiques, comme décrit précédemment.

10 Exemples

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Dans ces exemples, l'installation de polymérisation utilisée est celle représentée de façon schématique sur la 15 figure 1, page 14 de la demande de brevet européen précitée n° EP 749 987 et dans laquelle on a utilisé comme mélangeur M, un micromélangeur selon l'invention ayant les caractéristiques suivantes :

- volume interne du micromélangeur : 1,62 ml
- 20 - diamètre de l'arbre du rotor dans la zone de mélange : 5,4 mm
- épaisseur des pales du rotor : 1 mm
- épaisseur des contre-pales des disques : 1 mm
- espace, mesuré dans le sens de l'axe longitudinal du rotor, entre une contre-pale du rotor et chacune des 25 pales de rotor adjacentes : 0,4 mm (épaisseur des disques du stator : 2,8 mm)
- nombre de groupes de pales 7
- nombre de disques 6

30 Les triblocs (copolymères triséquencés) ABC 100, ABC 101 et ABC 104 tels qu'identifiés dans les exemples 1 à 6 sont préparés selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet européen publiée sous le numéro EP 524 054 ou dans la demande précitée EP 749 987.

35 Les abréviations suivantes ont été utilisées :

PS : polystyrène
PB : polybutadiène

15

- PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)
- SB : dibloc (copolymère biséquencé) poly(styrène-*b*-butadiène)
- 5 SBM : tribloc (terpolymère triséquencé formé d'une séquence de polystyrène, une séquence de polybutadiène et une séquence de poly(méthacrylate de méthyle))
- 10 ABC 100 : PS-*b*-PB-*b*-PMMA (terpolymère formé d'une séquence de polystyrène, une séquence de polybutadiène et une séquence de poly(méthacrylate de méthyle)), de composition massique (32/35/33) et ayant une masse molaire moyenne en nombre de la séquence polystyrène, $M_n(\text{PS})$, de 27 000 g/mol
- 15 ABC 101 : PS-*b*-PB-*b*-PMMA de composition massique (20/30/50) et ayant une masse molaire moyenne en nombre $M_n(\text{PS})$ de 20 000 g/mol
- ABC 104 : PS-*b*-PB-*b*-PMMA de composition massique (20/30/50) et ayant une masse molaire moyenne en nombre $M_n(\text{PS})$ de 20 000 g/mol
- 20 Q(SB) : débit de la solution de poly(styrène-*b*-butadiène)-butadiényl lithium, à l'entrée du micromélangeur, en kg/h
- Q(M) : débit de la solution de méthacrylate de méthyle à l'entrée du micromélangeur en kg/h
- 25 V0 : 0 tr/min
- V1 : environ 7 600 tr/min
- V2 : environ 11 200 tr/min
- V3 : environ 15 000 tr/min
- V4 : environ 18 500 tr/min
- 30 114T : exemple selon l'art antérieur, dans lequel on utilise le mélangeur classique à jets tangentiels tel que décrit dans EP 749 987
- Ve : volume d'élution

La masse molaire moyenne en nombre de la séquence PS a été
 35 déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) en équivalent polystyrène, après prélèvement de cette séquence en cours d'expérience.

Les fractions massiques en PS, PB et PMMA ont été déterminées par RMN du proton.

Les produits contiennent une fraction d'homopolystyrène (PS) et une fraction de copolymère diséquencé poly(styrène-*b*-butadiène) (SB), ces fractions résultent d'une efficacité de séquençage non quantitative dans les conditions de synthèse utilisées.

Dans tous les cas, la température de transition vitreuse (T_g) de la séquence PB est de -90°C environ.

10 Les séquences de PMMA sont syndiotactiques à plus de 70% et ont une T_g de 135°C .

Dans les exemples n°1 à 6, les résultats de CES sont superposés pour une meilleure visualisation des essais effectués.

15

Exemple 1

On étudie l'influence de la vitesse de rotation du rotor du micromélangeur selon l'invention sur la qualité d'un tribloc ABC 100 synthétisé.

20

Pour cela, on introduit à une entrée du micromélangeur, une solution de poly(styrène-*b*-butadiène)-butadiényle lithium et à l'entrée diamétralement opposée du micromélangeur, une solution de méthacrylate de méthyle.

On maintient constants les débits, à savoir, 40 kg/h pour Q(SB) et 20 kg/h pour Q(M).

25

Après polymérisation dans le réacteur tubulaire, on mesure par CES, l'intensité de la détection $I(\text{RD})$ en fonction du volume d'élution V_e .

Les résultats sont représentés sous la formes de courbes sur la figure 6, chaque courbe correspondant à une vitesse de rotation du rotor.

30

On n'observe aucune différence notable entre les ABC 100 synthétisés lorsqu'on passe de V1 à V4.

Dans tous les cas, on remarque la présence dans le produit obtenu de SB résiduel.

35

Mais la proportion de SB dans les ABC 100 synthétisés est significativement plus élevée à V0 que pour V1, V2, V3 ou V4.

17

Cela peut s'expliquer par le fait que lorsque des réactions chimiques sont mises en jeu, c'est la mise en contact des réactifs, le mélange à l'échelle moléculaire, qui importe. Or, la cinétique de polymérisation des méthacrylates dans ces conditions est extrêmement rapide. De plus, il est connu que l'efficacité de mélange requise pour un réacteur dépend du rapport entre le temps caractéristique de la réaction considérée et le temps de mélange à l'échelle moléculaire.

Dans le cas du mélange à V0, l'énergie volumique dissipée dans la zone de micromélange est moins importante, ce qui a pour conséquence que le contact entre les réactifs est moins intime.

Il en résulte une distribution hétérogène des réactifs qui entraîne des terminaisons de réaction non souhaitées.

En d'autres termes, les pics sont plus étroits pour V1 à V4, ce qui montre que le micromélangeur dynamique selon l'invention est plus performant à une vitesse supérieure à V0.

Exemple 2

On étudie l'influence de la vitesse de rotation du rotor du micromélangeur selon l'invention sur la qualité d'un tribloc ABC 101 synthétisé.

Pour cela, on procède comme dans l'exemple 1.

Les résultats sont représentés sur la figure 7.

On parvient aux mêmes conclusions que dans l'exemple 1, à savoir :

- on n'observe aucune différence notable entre les ABC 101 synthétisés lorsqu'on passe de V1 à V4 ;
- dans tous les cas, on remarque la présence dans le produit obtenu de SB résiduel ;
- la proportion de SB dans les ABC 100 synthétisés est significativement plus élevée à V0 (mélangeur statique) que pour V1, V2, V3 ou V4, ce qui montre à nouveau que le micromélangeur dynamique selon l'invention est plus performant qu'un mélangeur statique.

Exemple 3

Dans cet exemple, on étudie dans un micromélangeur selon l'invention, l'influence du débit total $Q(SB)+Q(M)$, avec un rapport de débits $Q(SB)/Q(M)$ constant et une vitesse de rotation du rotor constante, sur la qualité d'un tribloc ABC 100 synthétisé.

Dans un premier cas, la somme des débits $Q(SB)$ et $Q(M)$, respectivement, 30 kg/h et 15 kg/h, est égale à 45 kg/h.

Dans un second cas, la somme des débits $Q(SB)$ et $Q(M)$, respectivement, 40 kg/h et 20 kg/h, est égale à 60 kg/h.

Les résultats sont représentés sur la figure 8.

On constate que l'augmentation du débit total conduit à de meilleurs résultats.

15 Exemple 4

On procède à la même étude que dans l'exemple 3, mais en synthétisant un tribloc ABC 101 au lieu du tribloc ABC 100 précédent.

Les résultats sont représentés sur la figure 9.

20 On remarque que pour ce produit, l'ABC 101, la variation du débit total a très peu d'influence sur la qualité du produit synthétisé, à partir du moment où ce débit a atteint une valeur minimale suffisante pour permettre un temps caractéristique de micromélange inférieur au temps de
25 réaction.

Exemple 5

Dans cet exemple, on a comparé les résultats obtenus avec trois types de mélangeurs, à savoir :

- 30
- un mélangeur à jets tangentiels (114T) ;
 - un mélangeur statique (vitesse V_0) ; et
 - le mélangeur selon l'invention (vitesse V_2).

Dans les trois cas, on a synthétisé de l'ABC 104 avec des débits constants, $Q(SB)=30$ kg/h et $Q(M)=15$ kg/h.

35 Les résultats sont représentés sur la figure 10.

On constate :

- d'une part, une amélioration significative du taux de couplage (qui se traduit par une baisse de la quantité de SB dibloc résiduel dans le SBM), lorsqu'on utilise un mélangeur à jets tangentiels ou dynamique plutôt qu'un mélangeur statique, et
- d'autre part, une amélioration notable de la qualité du couplage lorsqu'on passe d'un mélangeur à jets tangentiels au mélangeur selon l'invention.

Ces résultats se traduisent par des dispersités de population des chaînes différentes, c'est-à-dire à des indices de polymolécularité (I_p) différents :

- $I_p = 2,45$ pour le mélangeur statique ;
- $I_p = 2,01$ pour le mélangeur à jets tangentiels ;
- $I_p = 1,80$ pour le mélangeur dynamique selon l'invention.

Exemple 6

Dans cet exemple, on a procédé comme dans l'exemple 5, sauf qu'on a utilisé des débits totaux plus élevés, à savoir, 60 kg/h au lieu de 45 kg/h.

Les résultats sont représentés sur la figure 11.

On parvient aux mêmes conclusions que dans l'exemple 5.

On remarque en outre une amélioration significative de I_p dans le cas du mélangeur statique. En effet :

- $I_p = 2,02$ pour le mélangeur statique ;
- $I_p = 1,98$ pour le mélangeur à jets tangentiels ;
- $I_p = 1,80$ pour le mélangeur dynamique selon l'invention.

Néanmoins, le mélangeur dynamique selon l'invention reste clairement plus performant que le mélangeur à jets tangentiels et *a fortiori* que le mélangeur statique.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour mélanger en continu dynamiquement au moins deux fluides, comprenant les étapes suivantes :
- a) on entraîne en rotation le rotor (1) d'un micromélangeur comprenant :
- un rotor (1) comprenant un arbre (2) muni de pales (3) réparties par groupes (3a- 3g), les pales (3) de chaque groupe (3a- 3g) étant disposées autour de l'arbre (2) dans un même plan perpendiculaire à l'axe longitudinal de l'arbre (2), et les groupes (3a-3g) de pales (3) étant espacés les uns des autres le long de l'axe longitudinal de l'arbre (2) ;
 - un stator (4) en forme de cylindre creux apte à recevoir le rotor (1), ce stator (4) comprenant, à une extrémité de son axe longitudinal, au moins une entrée (5) pour un premier fluide, au moins une entrée (6) pour un second fluide et, à une l'autre extrémité de son axe longitudinal, une sortie (7) pour le micromélange des fluides ;
- b) on introduit les fluides dans le micromélangeur ; et
- c) on récupère à la sortie (7) du micromélangeur un micromélange des fluides.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on entraîne en rotation le rotor (1) à une vitesse au plus égale à 30000 tours/mn et de préférence supérieure à 5000 tours/mn et inférieure à 20000 tours/mn.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce qu'on introduit les premier et second fluides à au moins deux endroits (5,6) diamétralement opposés par rapport à l'axe du rotor (1).

21

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre avec une température des fluides comprise entre -100°C et 300°C et de préférence comprise entre -80°C et 110°C .

5

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre avec des pressions de fluide comprises entre 0,1 et 100 bars absolus et de préférence comprises entre 1 et 50 bars absolus.

10

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les fluides sont introduits dans le mélangeur à un débit compris entre 1 g/h et 10000 kg/h et de préférence entre 1 kg/h et 5000 kg/h.

15

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le rapport des débits massiques est compris entre 0,01 et 100 de préférence compris entre 0,1 et 10.

20

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les fluides ont une viscosité comprise entre 1 mPa.s et 10^3 Pa.s et de préférence comprise entre 10 mPa.s et 10 Pa.s.

25

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre avec des temps de séjour des fluides dans le micromélangeur supérieurs à 1 ms, et de préférence, compris entre 5 ms et 10 s.

30

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les fluides sont des fluides réactifs.

35

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les fluides sont des liquides donnant lieu à des réactions de polymérisation anionique.

5 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'un au moins des fluides comprend au moins un monomère (méth)acrylique.

10 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le monomère (méth)acrylique est choisi dans le groupe constitué par l'anhydride acrylique, l'anhydride méthacrylique, les acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de n- et de tertio-butyle, d'éthyl hexyle, de nonyle de diméthyl-2 amino éthyle
15 et les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de n- et de tertio-butyle, d'éthyl hexyle, de nonyle et de diméthyl-2 amino éthyle.

20 14. Procédé de polymérisation, comprenant les étapes suivantes :

(i) entraînement en rotation du rotor (1) d'un micromélangeur comprenant :

- 25 - un rotor (1) comprenant un arbre (2) muni de pales (3) réparties par groupes (3a- 3g), les pales (3) de chaque groupe (3a- 3g) étant disposées autour de l'arbre (2) dans un même plan perpendiculaire à l'axe longitudinal de l'arbre (2), et les groupes (3a-3g) de pales (3) étant espacés les uns des autres le long de l'axe longitudinal de l'arbre (2) ;
- 30 - un stator (4) en forme de cylindre creux apte à recevoir le rotor (1), ce stator (4) comprenant, à une extrémité de son axe longitudinal, au moins une entrée (5) pour un premier fluide, au moins une entrée (6) pour un second fluide et, à une
35 l'autre extrémité de son axe longitudinal, une sortie (7) pour le micromélange des fluides ;

23

- (ii) introduction d'au moins deux fluides, dont l'un au moins est réactif, dans le micromélangeur ;
- (iii) récupération à la sortie (7) du micromélangeur d'un micromélange des fluides ;
- 5 (iv) polymérisation du ou des fluides réactifs, cette polymérisation pouvant se produire à l'extérieur du micromélangeur ou bien débiter à l'intérieur de ce micromélangeur et se poursuivre à l'extérieur de ce micromélangeur.

10

15. Procédé de polymérisation selon la revendication 14, dans lequel l'un des fluides au moins comprend au moins un monomère (méth)acrylique.

15

16. Procédé de polymérisation selon la revendication 15, caractérisé en ce que le monomère (méth)acrylique est choisi dans le groupe constitué par l'anhydride acrylique, l'anhydride méthacrylique, les acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de n- et de tertio-butyle, d'éthyl hexyle, de nonyle de diméthyl-2 amino éthyle et les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de n- et de tertio-butyle, d'éthyl hexyle, de nonyle et de diméthyl-2 amino éthyle.

20

25

17. Micromélangeur comprenant :

- un rotor (1) comprenant un arbre (2) muni de pales (3) réparties par groupes (3a-3g), les pales (3) de chaque groupe (3a-3g) étant disposées autour de l'arbre (2) dans un même plan perpendiculaire à l'axe longitudinal de l'arbre (2), et les groupes (3a-3g) de pales (3) étant espacés les uns des autres le long de l'axe longitudinal de l'arbre (2) ; et
- un stator (4) sensiblement en forme de cylindre creux apte à recevoir le rotor (1), ce stator (4) comprenant, à une extrémité de son axe longitudinal, au moins une entrée (5) pour un premier fluide, au moins une entrée (6) pour un second fluide et, à

30

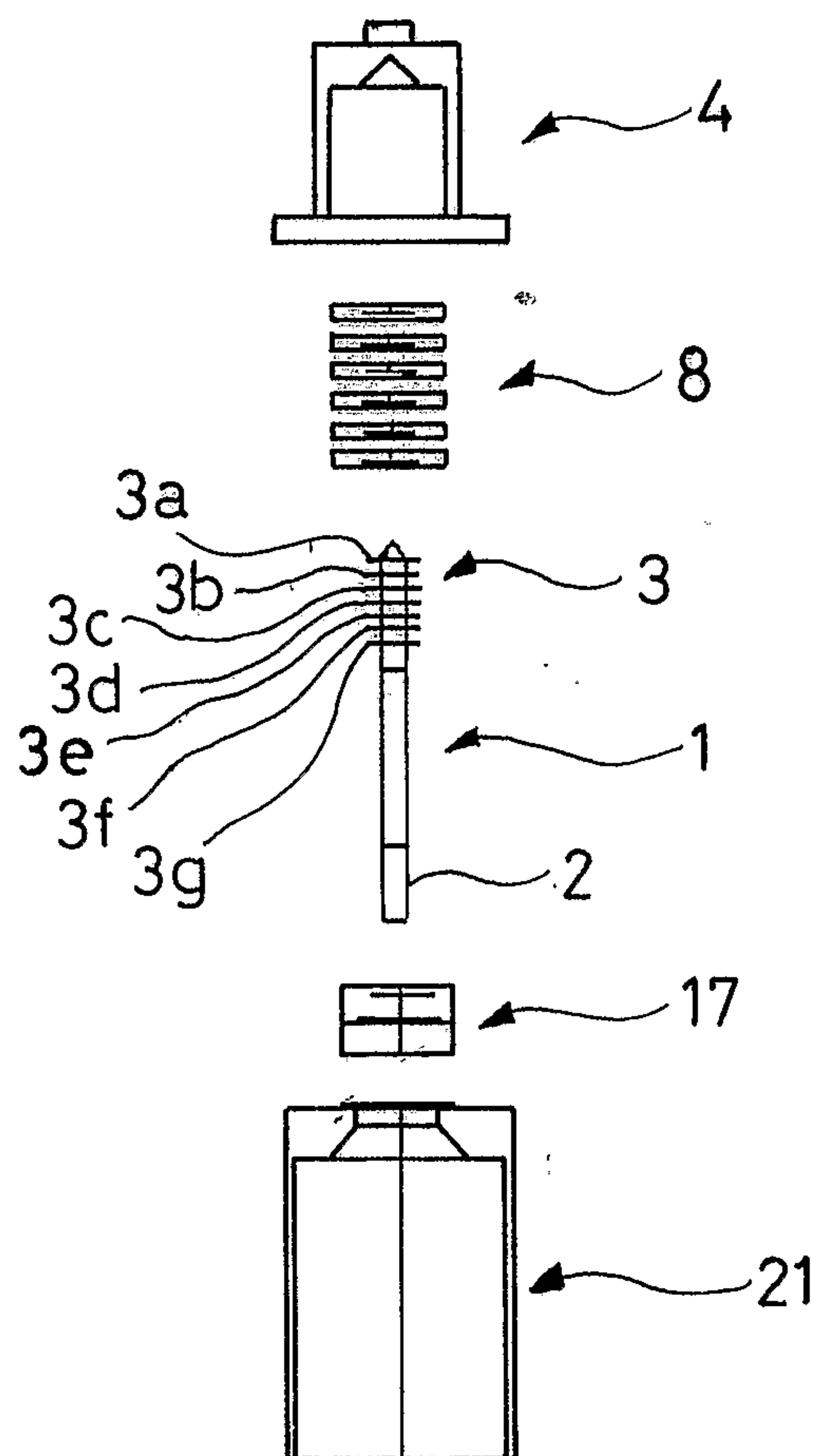
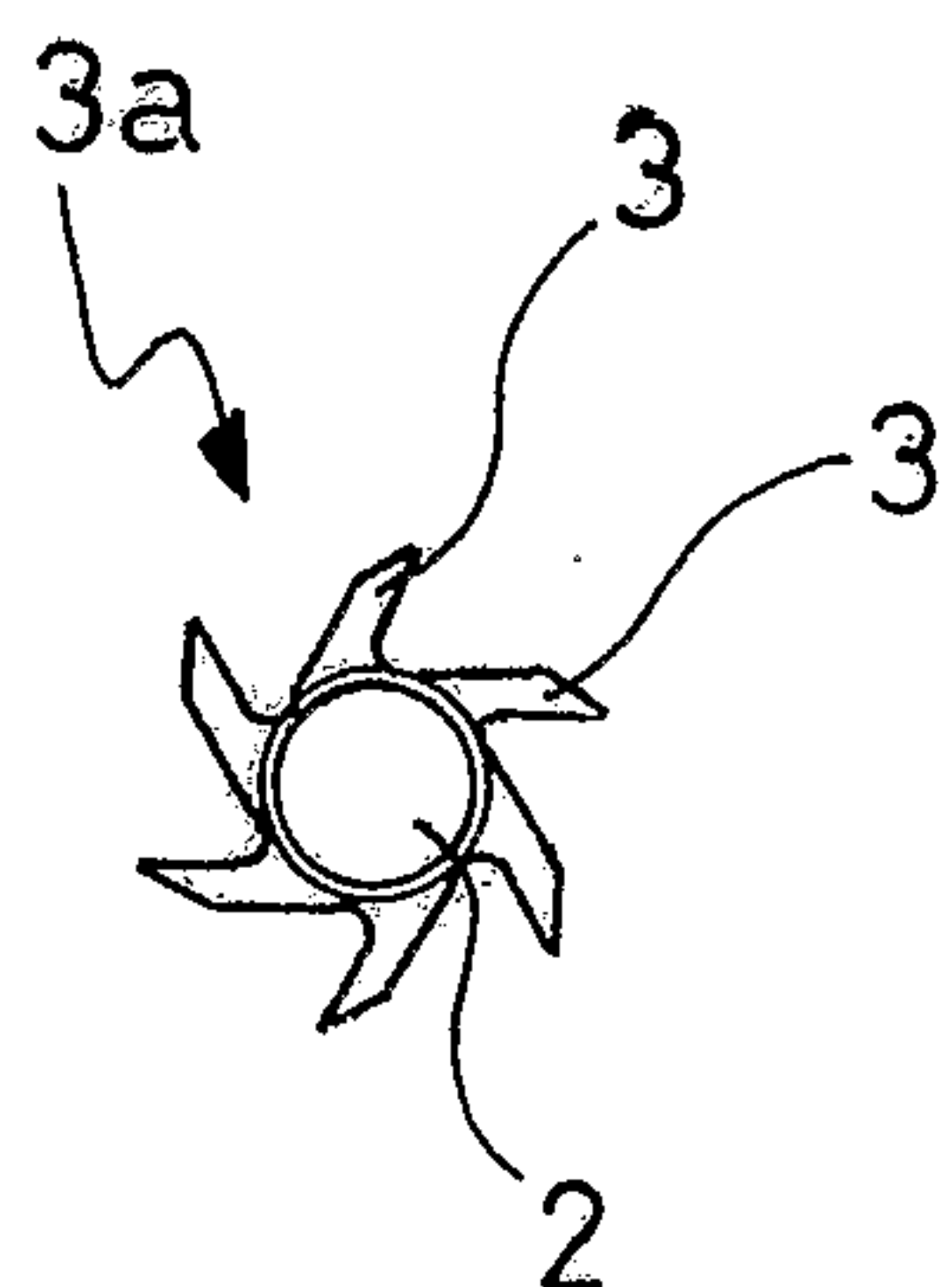
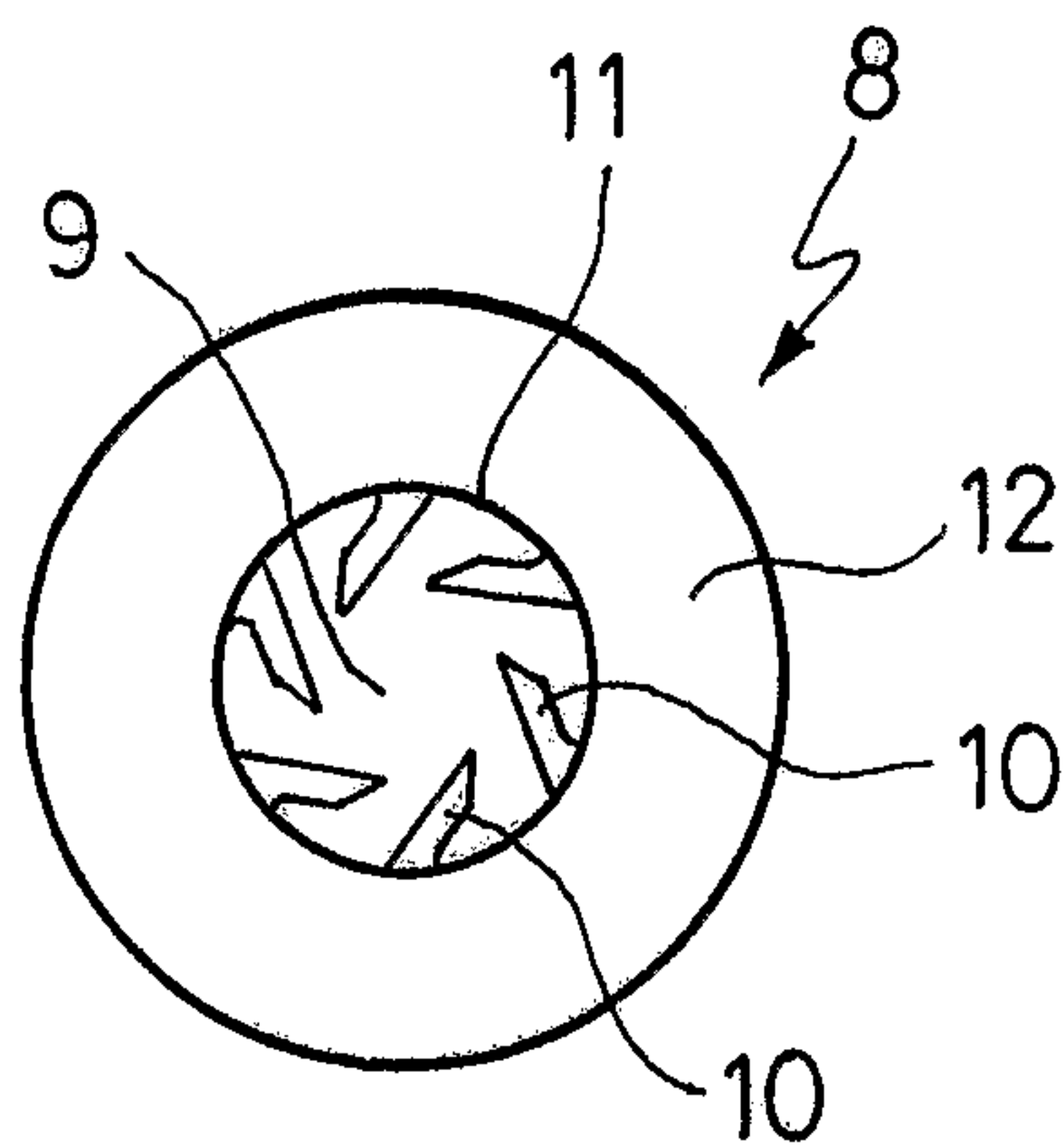
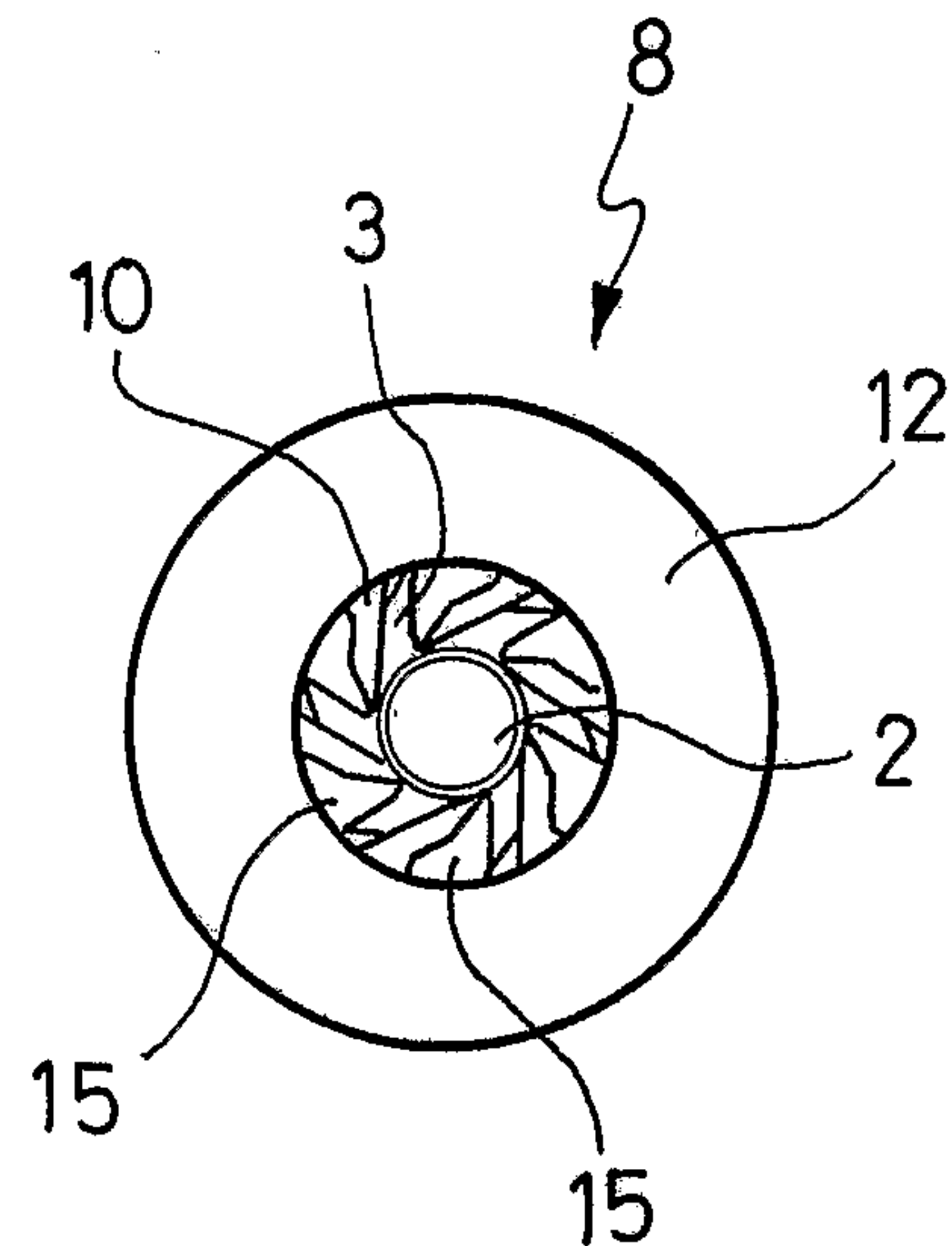
35

24

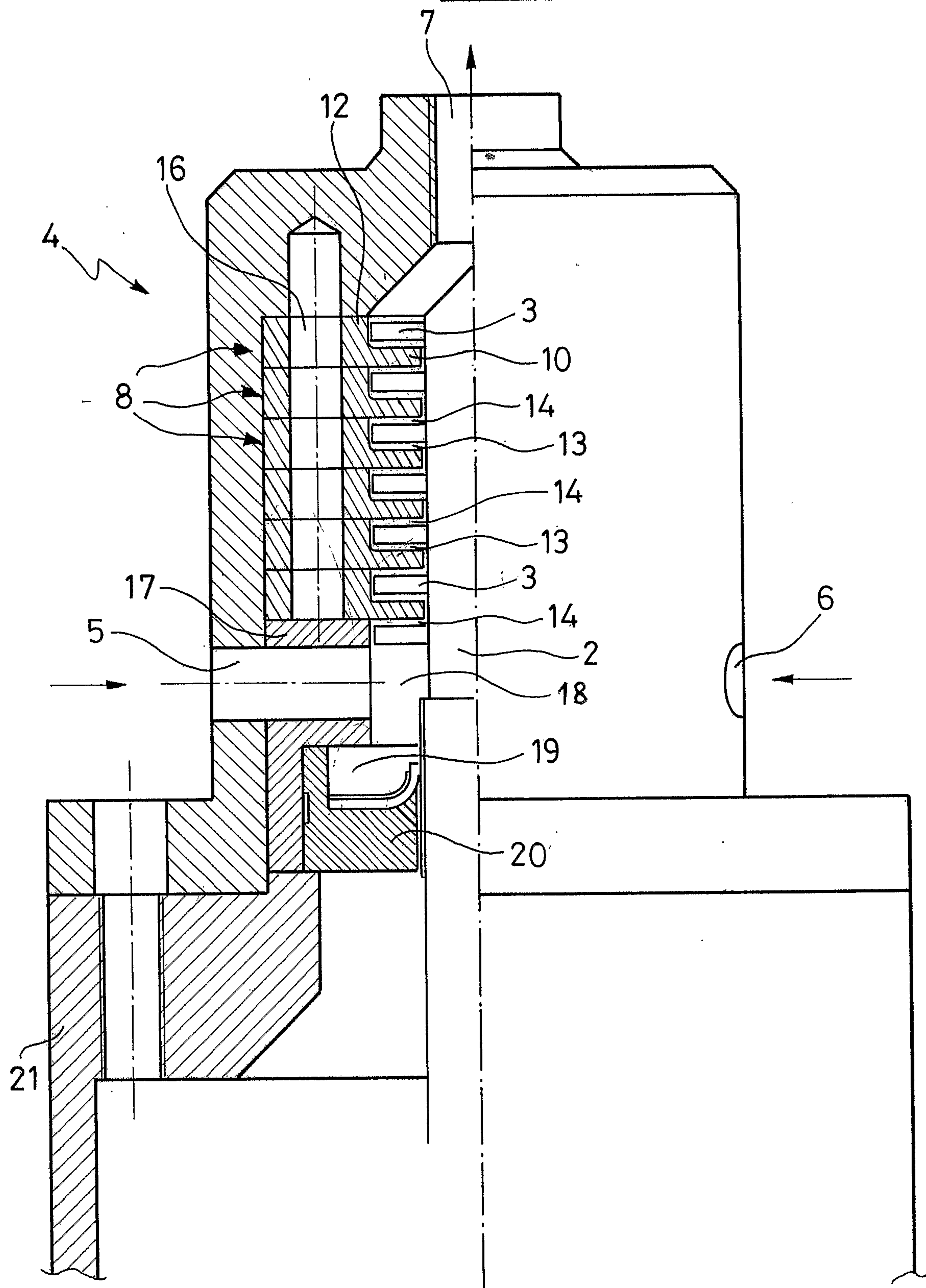
l'autre extrémité de son axe longitudinal, une sortie (7) pour le micromélange des fluides.

- 5 18. Micromélangeur selon la revendication 17, caractérisé en ce que le stator (4) comprend en outre une pluralité de disques (8), ces disques (8) étant empilés et disposés à l'intérieur du stator (4), chaque disque présentant en son centre un évidement (9) logeant un groupe (3a-3g) de pales (3).
- 10 19. Micromélangeur selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'évidement (9) de chaque disque (8) a la forme d'un trou circulaire dont une partie est occupée par des prolongements du disque (8) formant des
- 15 contre-pales (10).
- 20 20. Micromélangeur selon la revendication 19, caractérisé en ce que les contre-pales (10) des disques (8) ont la même forme et les mêmes dimensions que les pales (3) du rotor (1) et ont une épaisseur inférieure à celle du corps (12) du disque (8).
- 25 21. Micromélangeur selon l'une des revendications 17 à 20, caractérisé en ce que les entrées (5,6) du stator sont diamétralement opposées.
- 30 22. Micromélangeur selon l'une des revendications 17 à 21, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un distributeur (17) de fluides en forme de rondelle, ce distributeur (17) comprenant au moins une entrée pour un premier fluide et au moins une entrée pour un second fluide, ces entrées communiquant respectivement avec les entrées (5,6) du stator (4).

1/8

FIG_1FIG_2FIG_3FIG_4

2 / 8

FIG. 5

3/8

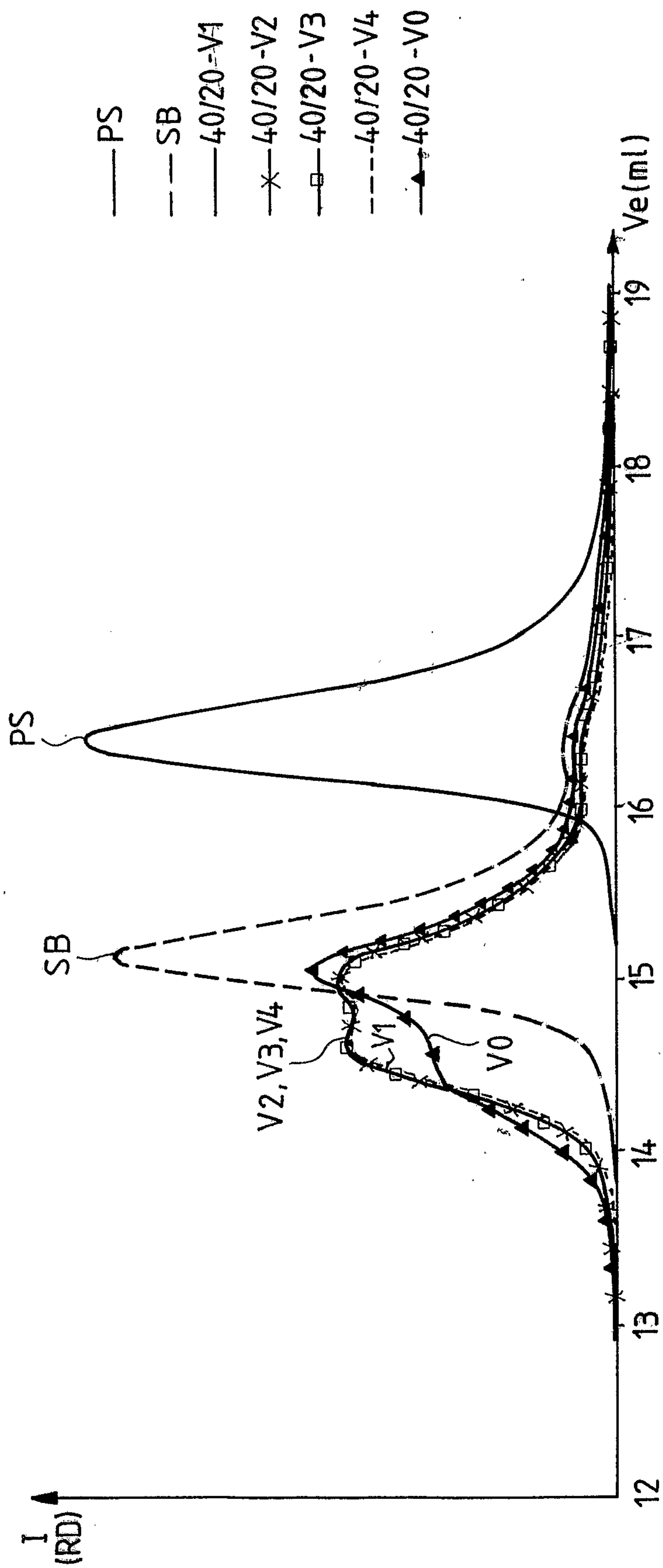


FIG-6

4/8

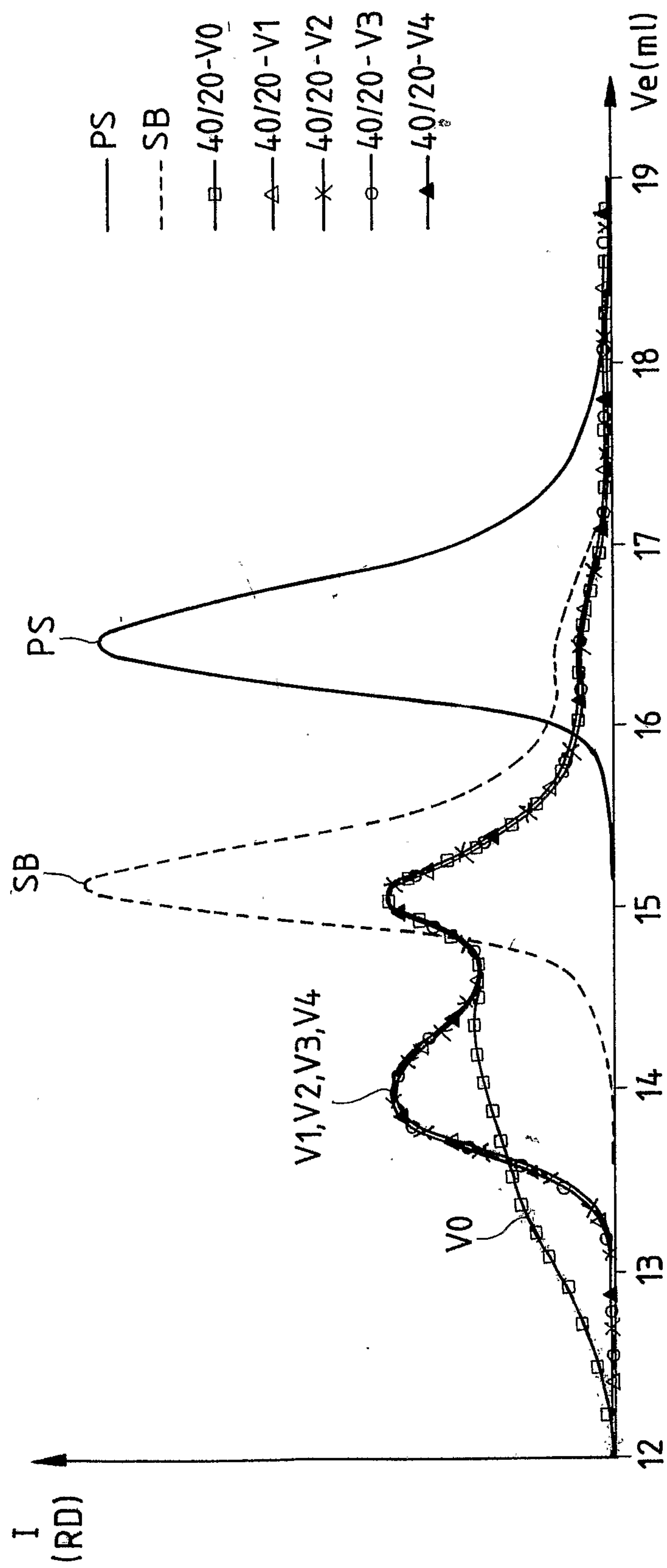
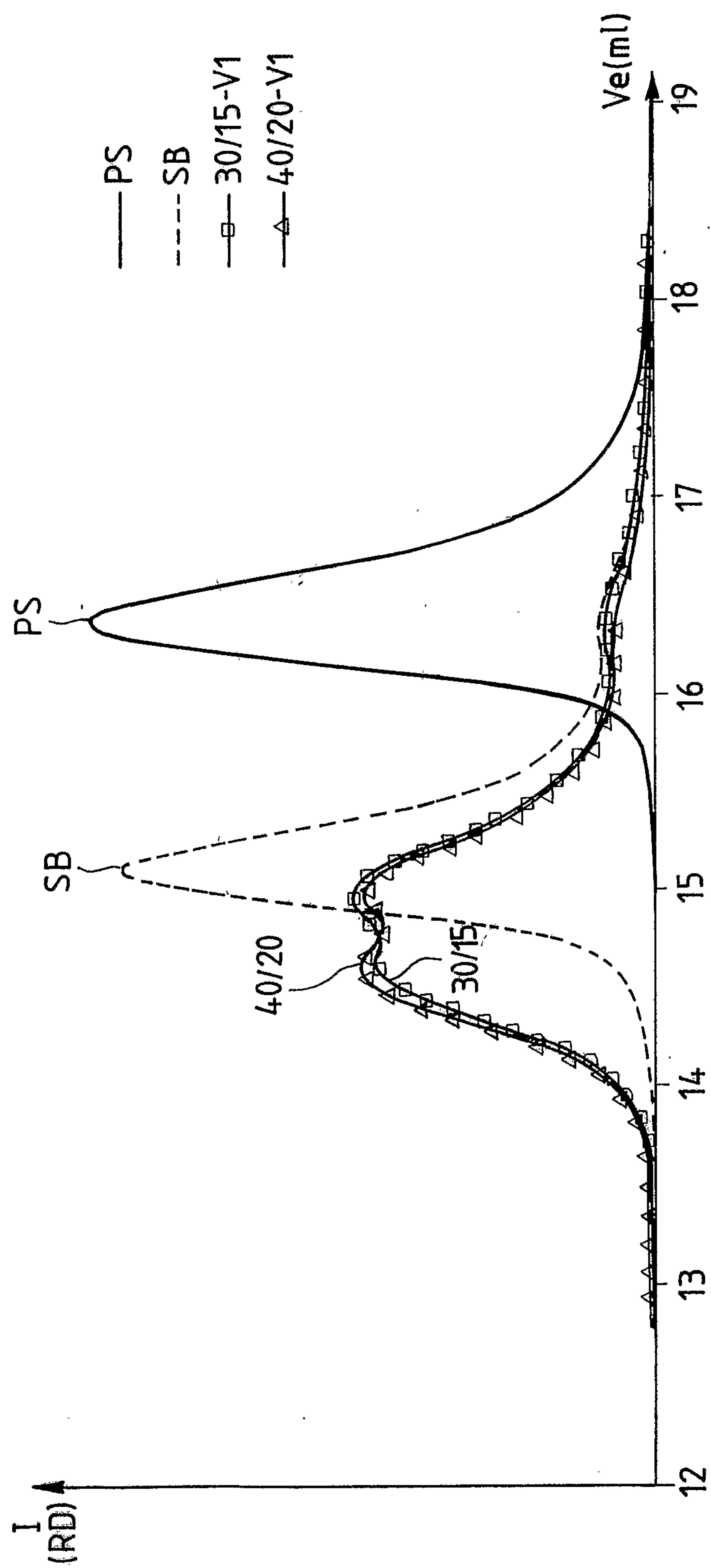


FIG-7

5/8

FIG-8

6/8

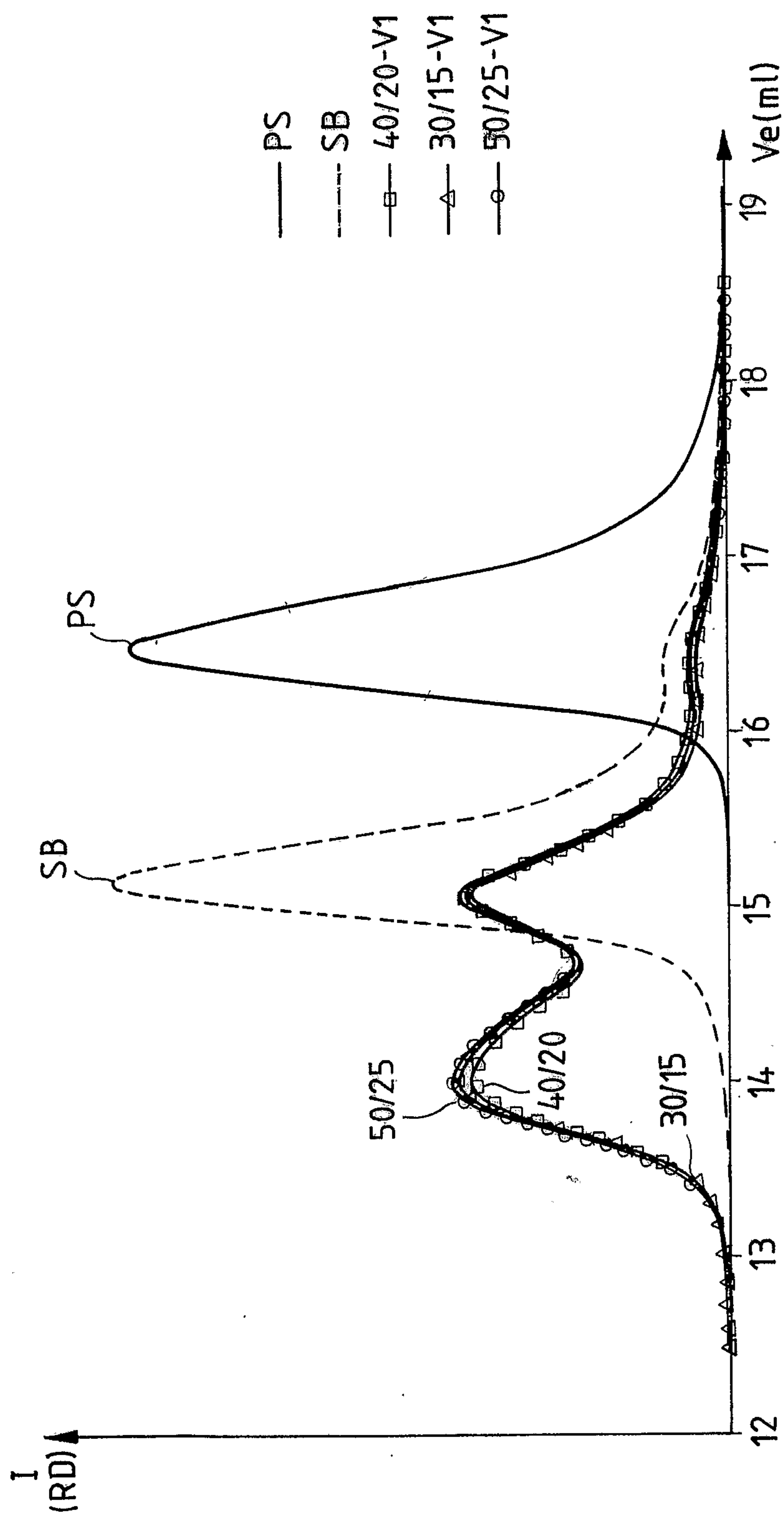
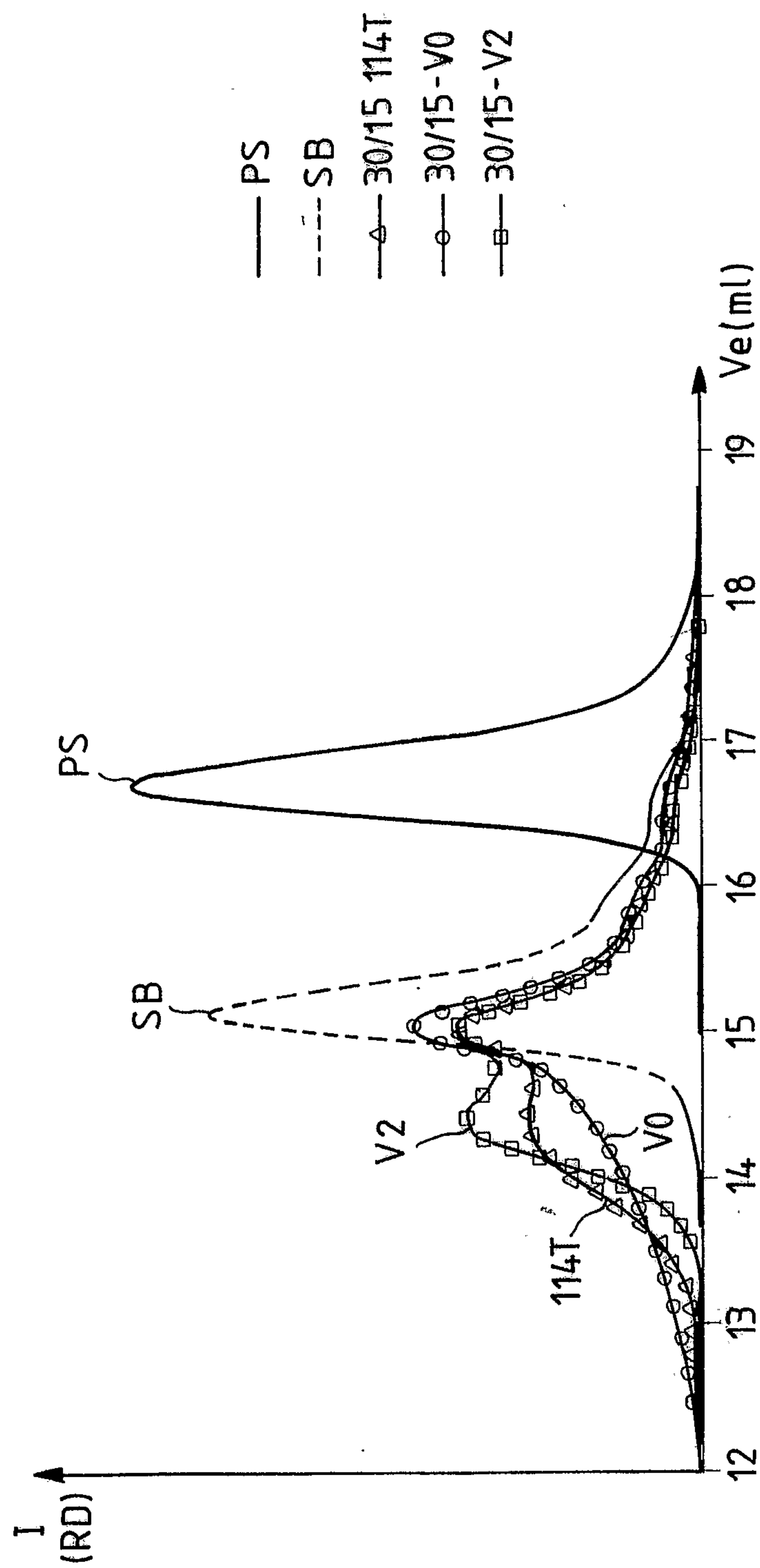
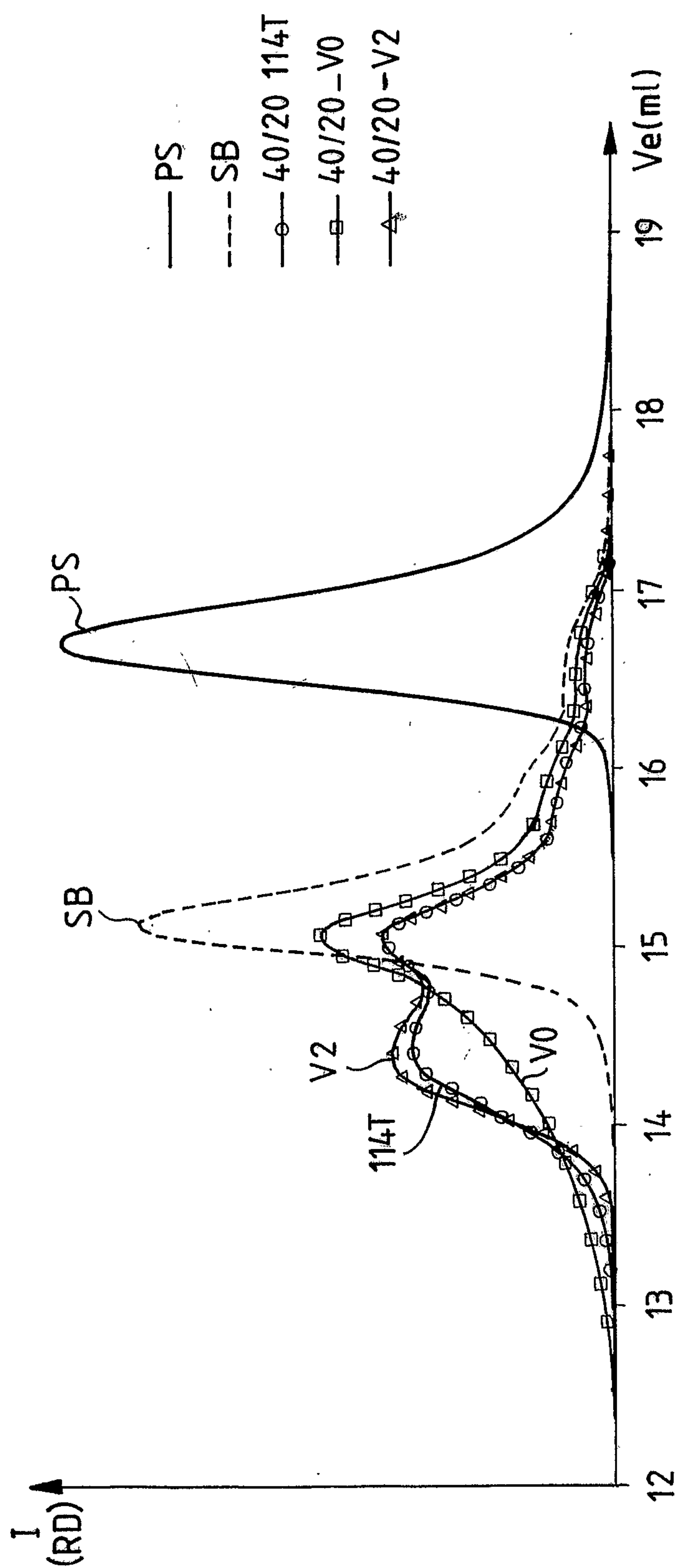


FIG-9

7/8

FIG-10

8/8

FIG-11

