



⑫ **NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du nouveau fascicule du brevet : **04.12.91 Bulletin 91/49**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D21H 17/67, D21H 17/55, D21H 17/56, D21H 17/66**

②① Numéro de dépôt : **81108353.4**

②② Date de dépôt : **15.10.81**

⑤④ **Procédé de préparation par des techniques papetières d'un matériau en feuille avec une rétention sur machine améliorée.**

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

③⑩ Priorité : **21.10.80 FR 8022501**

④③ Date de publication de la demande : **28.04.82 Bulletin 82/17**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet : **07.08.85 Bulletin 85/32**

④⑤ Mention de la décision concernant l'opposition : **04.12.91 Bulletin 91/49**

⑧④ Etats contractants désignés : **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

⑤⑥ Documents cités :
DE-A- 2 041 406
FR-A- 2 087 960
FR-A- 2 318 272
GB-A- 1 281 551
GB-A- 1 347 071
GB-A- 1 353 015
GB-A- 1 371 600
US-A- 3 184 373

⑦③ Titulaire : **PAPETERIES DE GASCOGNE**
B.P. no. 8
F-40200 Mimizan (FR)

⑦② Inventeur : **Gomez, Daniel**
10, allée du Pont Rouge
F-40200 Mimizan (FR)

⑦④ Mandataire : **Casalonga, Axel et al**
BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE
Morassistrasse 8
W-8000 München 5 (DE)

EP 0 050 316 B2

Description

La présente invention concerne un procédé de préparation par des techniques papetières d'un matériau en feuille comprenant outre des fibres, un liant organique, une charge minérale non liante et un floculant ainsi que divers adjuvants classiques en papeterie, visant à améliorer la rétention de la charge minérale dans la feuille, la formation de la feuille et ses caractéristiques physiques.

L'invention vise également un procédé permettant de diminuer la pollution d'une part, grâce à la réduction de la quantité de matières minérales qui traversent la toile de la machine à papier et d'autre part, grâce à la réutilisation de bains de couchage dans la masse du papier.

Le coût de plus en plus élevé des fibres utilisées dans la production de matériaux en feuille ont conduit l'industrie papetière à remplacer les fibres par des charges minérales, qui peuvent être utilisées en quantités plus ou moins importantes.

On connaît des procédés papetiers pour la fabrication de matériaux en feuille comprenant des fibres, des charges minérales non liantes, des liants et des floculants. Ces procédés font appel à des techniques de précipitation *in situ* dans la suspension comprenant les fibres, des charges minérales et des liants à l'aide de floculants qui peuvent être introduits soit avant et après le liant, comme dans les demandes de brevets français publiées n° 2 410 084 et 2 429 293, ou dans la demande de brevet européen publiée n° 0 006 390, soit après le liant comme cela est courant en papeterie et décrit par exemple dans la demande de brevet français publiée n° 2 416 291.

Dans les procédés de ce type, les charges minérales et les liants organiques usuels en papeterie et destinés à être incorporés dans la masse du papier sont généralement ajoutés aux fibres à des stades successifs de la préparation de la pâte. Lorsque les charges minérales et les liants organiques sont utilisés pour les traitements de surface tels que le couchage sur machine ou hors machine, les particules minérales sont préalablement dispersées en phase aqueuse avec un tensio-actif préférentiellement anionique avant d'être mélangées à un ou plusieurs types de liants organiques. Le bain de couchage qui se caractérise par une très bonne stabilité, propriété indispensable à une bonne régularité du couchage, n'est jamais injecté dans la masse.

Il est également connu, d'après la demande de brevet allemand DE-A-2 041 406, d'ajouter à l'argile utilisée comme charge avant son mélange avec la colophane utilisée comme liant, une solution de sulfate d'aluminium afin d'abaisser le pH et d'obtenir ainsi une pâte adhérent bien aux fibres de la pâte à papier grâce à la précipitation de la colophane sur les fibres en milieu acide.

La présente invention vise par contre un procédé en continu de préparation par des techniques papetières d'un matériau en feuille selon lequel on fait subir à une dispersion aqueuse de particules de charge minérale enrobées de liant, avant mélange avec les fibres, une déstabilisation ionique au moyen d'un floculant cationique spécifique.

Le procédé de l'invention permet ainsi un meilleur contrôle de la floculation et une bonne régularité de la granulométrie des floes, ce qui favorise la formation, l'aspect, l'uni de surface et l'inertie de la feuille.

Le procédé selon l'invention permet également d'améliorer les liaisons fibres-charge-liant ce qui aboutit à l'obtention de caractéristiques physiques de la feuille améliorées, notamment en ce qui concerne la cohésion interne, la résistance à l'éclatement et la tenue de la feuille qui devient suffisante pour des machines très rapides.

Grâce au procédé selon l'invention, la rétention des charges minérales dans la feuille est fortement améliorée.

En outre, le procédé selon l'invention permet le recyclage des bains de couchage dans la masse du papier, ce qui diminue la pollution.

La présente invention a donc pour objet un procédé en continu de préparation par des techniques papetières d'un matériau en feuille, selon lequel on réalise les opérations suivantes, dans l'ordre cité ci-dessous :

- 1) on prépare une dispersion aqueuse de particules de charge minérale choisie parmi les charges usuelles en papeterie ;
- 2) on mélange à cette dispersion aqueuse de charge un liant organique classique de la papeterie, sous agitation, jusqu'à obtenir une dispersion aqueuse de particules de charge minérale enrobée de liant ;
- 3) on fait subir à cette dispersion aqueuse de particules de charge minérale enrobées de liant, sous agitation, avant mélange avec les fibres, une déstabilisation ionique au moyen d'un floculant cationique choisi parmi les solutions aqueuses de polyéthylèneimine, de polyamide-amine, de polyalkylamine réticulée, de polyacrylamides modifiés, le polychlorure d'aluminium, ainsi que les solutions aqueuses d'ammonium quaternaire, le floculant cationique étant utilisé en une quantité réglée pour que la floculation totale se réalise en une minute au maximum ;
- 4) on introduit les floes charge minérale-liant organique en suspension aqueuse dans la suspension

fibreuse.

Selon un mode préféré du procédé de l'invention, avant d'incorporer les floccs charge minérale-liant organique dans la suspension fibreuse, on renforce le pouvoir anionique de cette dernière en ajoutant, sous agitation, un agent de rétention à caractère anionique.

5 Le procédé selon l'invention permet de préparer avec des moyens classiques de fabrication, de surfaçage ou de couchage et de finissage de la papeterie, un matériau en feuille doué de propriétés intéressantes pour l'impression-écriture. L'imprégnation, l'enduction, l'emballage et l'obtention de complexes avec divers matériaux destinés notamment à l'industrie alimentaire.

10 Toutes les fibres conviennent pour la fabrication du matériau en feuille selon l'invention, mais on utilise de préférence les fibres cellulosiques nobles, c'est-à-dire provenant de pâte de bois résineux et/ou de bois feuillus, éventuellement associées à des fibres de récupération provenant par exemple de vieux papiers et de textiles. Pour certaines applications spéciales, il est également possible de combiner les fibres cellulosiques à des fibres de hauts polymères synthétiques telles que les fibres de polyamides ou de polyesters ou à des fibres minérales telles que les fibres de verre, de céramique, de sulfate de calcium et de carbone, ou encore à des fibres de régénération de la cellulose, ou à leurs mélanges.

15 Pour une application impression-écriture ou pour les revêtements muraux, on choisira par exemple des combinaisons de pâtes de bois résineux traitées à la soude ou au bisulfite, mi-blanchies ou blanchies.

Pour l'emballage ou pour l'obtention de complexes alimentaires, on préférera des pâtes de bois résineux traitées à la soude blanchies ou écruées.

20 Les charges minérales non liantes pouvant être utilisées dans le procédé selon l'invention sont toutes les charges minérales usuelles en papeterie et dans l'industrie des peintures comme par exemple le talc, le kaolin, le carbonate de calcium naturel, précipité ou provenant des opérations de régénération des liqueurs noires extraites de la cuisson des pâtes kraft et plus particulièrement après l'opération de caustification, le carbonate de magnésium, les hydrates d'alumine, le sulfate de calcium, la silice colloïdale, le sulfate de baryum, le dioxyde de titane, le blanc satin (sulfoaluminate de calcium hydraté), l'hydroxyde de magnésium, ou leurs mélanges.

25 Pour des applications classiques en impression-écriture, emballage ou pour les supports d'enduction en phase aqueuse, à l'aide de solvants ou pour plastisols, on choisira de préférence pour des raisons économiques, le talc ou le kaolin en collage acide (pH habituel 4,5-6) ou le carbonate de calcium naturel précipité ou provenant de la régénération des liqueurs de cuisson de pâte kraft en collage neutre ou basique (pH 6,5).

30 La quantité de charge minérale à introduire par rapport à la quantité de fibres peut être très variable en fonction des applications désirées.

35 Par exemple, en impression-écriture, la quantité de charges restantes dans la feuille pourra varier de 5 à 40 % en poids, et notamment de 10 à 30 % en poids par rapport au papier. Pour les revêtements divers destinés au bâtiment, le taux de charge pourra être supérieur à 50% en poids par rapport au papier. Pour des applications emballages du type sac de petite, moyenne grande contenance ou pour des enveloppes kraft ou les supports bande adresse par exemple, la quantité de charges restantes pourra varier entre 2 et 15 % en poids par rapport au papier.

40 Le liant organique pouvant être utilisé dans le procédé suivant l'invention est un liant organique quelconque, naturel ou synthétique, utilisé habituellement en papeterie dans la masse ou dans un bain de couchage. Il assure la liaison des constituants du matériau entre eux et permet d'améliorer les propriétés physiques du matériau en feuille. A titre de liants convenant dans le procédé de l'invention, on peut citer les amidons natifs ou modifiés par voie chimique, enzymatique ou thermique, les dextrans, les alcools polyvinyliques, la caséine, la colle animale, les protéines végétales, les esters cellulosiques comme la carboxyméthylcellulose, les alginate, les dispersions de polymères synthétiques prêtes à l'emploi comme les latex styrène-butadiène carboxylés ou non carboxylés, les latex acryliques, styrène-acryliques, les acétates de vinyle, les latex de néoprène, les latex d'acrylonitrile, les latex de chlorure de vinyle.

45 La quantité de liant est fonction de l'usage final envisagé pour le matériau en feuille, mais elle peut varier entre 1 et 40 parties en poids, et de préférence entre 1 et 25 parties en poids, par rapport à 100 parties en poids de fibres et de charges.

50 Selon une autre caractéristique du procédé de l'invention, on utilise un agent de déstabilisation minéral ou organique du bain renfermant la charge minérale et le liant organique, encore appelé floculant. Ce produit est du type agent de rétention ou floculant cationique choisi parmi ceux mentionnés ci-dessus. Le floculant a pour rôle de précipiter la charge minérale et le liant organique avant mélange avec les fibres par déstabilisation ionique. Cet agent de floculation permet aussi d'améliorer la résistance à l'état humide de la feuille.

55 L'agent de floculation est incorporé en continu dans la suspension aqueuse renfermant la charge minérale et le liant organique, en une quantité généralement comprise entre 0,006 et 5 parties en poids, et de préférence entre 0,01 et 2 parties en poids pour 100 parties de charge minérale et de liant. La quantité exacte à utiliser dépend de quatre facteurs :

- la concentration de la suspension aqueuse de charge et de liant ;
- le temps de contact floculant-charge-liant, qui est lié à la configuration des circuits de tête de la machine à papier ;
- l'agitation ;
- 5 - le pouvoir cationique du floculant.

Cependant, cette quantité est réglée pour que la floculation totale se réalise en une minute au maximum.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, on ajoute la suspension fibreuse, avant l'incorporation des particules floculées charge-liant, un agent de rétention anionique afin d'augmenter son pouvoir anionique. En tant qu'agent de rétention anionique, on peut utiliser par exemple un polyacrylamide modifié de poids moléculaire élevé (5×10^6 à 10^7) ou un polyacrylate de sodium.

L'agent de rétention anionique associé au liant floculé sur la charge a pour rôle de renforcer les liaisons fibres-charge afin d'obtenir d'une part une meilleure rétention sur toile et d'autre part une augmentation de la cohésion interne de la feuille.

La quantité d'agent de rétention anionique est fonction de l'anionicité de la pâte utilisée, qui est liée au procédé de fabrication (pâte kraft ou bisulfite) mais aussi aux conditions de lavage de la pâte avant utilisation. Une pâte kraft provenant d'une usine intégrée possède un caractère anionique beaucoup plus marqué qu'une pâte séchée et stockée avant d'être envoyée sur la machine à papier. On utilisera avantageusement 0,005 à 1 partie en poids d'agent de rétention anionique pour 100 parties en poids de fibres.

Outre les fibres, la charge minérale, le liant organique et les floculants anionique et cationique, on peut utiliser dans le procédé de préparation d'un matériau en feuille selon l'invention divers adjuvants classiques en papeterie tels que:

- Un agent de collage utilisé habituellement en papeterie pour réduire la sensibilité à l'eau de la feuille, tel que les colophanes modifiées, les émulsions de paraffine, les alkylcétènes dimères.
- Un agent de régulation du pH, par exemple le sulfate d'aluminium ou l'acide sulfurique destiné à régler le pH à 4,5-6 pour un collage en milieu acide.
- 25 - Un agent anti-mousse.
- Un azurant optique.
- Un agent de coloration ou de nuançage.
- Un agent de résistance à l'état humide comme l'urée-formol, la mélamine-formol, le glyoxal, les polyalkylènes amines cationiques réticulées, les produits de condensation mélamine-formaldéhyde et acide amino-caproïque.
- 30 - Un agent fongicide et/ou bactéricide ainsi que des additifs auxiliaires classiques des bains de couchage impression-écriture comme:
- un agent dispersant tel que l'hexamétaphosphate ou le pyrophosphate de sodium, la soude ou le polyacrylate de sodium ;
- 35 - un agent lubrifiant tel que les dérivés d'acide gras, par exemple le stéarate de sodium ou de calcium ;
- un régulateur de viscosité tel que la gélatine, la carboxyméthylcellulose, le polyacrylate d'ammonium, le silicate de sodium, l'éthylènediamine ou l'urée.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention comprend les stades suivants.

40 1^{er} Stade

- 1) Les fibres en suspension aqueuse provenant soit du défibrage dans un pulpeur (usine non intégrée), soit directement de l'usine de pâte (usine intégrée) sont stockées à 40-100 g/l sous agitation dans un cuvier.
- 45 2) La pâte est raffinée de façon classique à un degré Schoepper Riegler variant entre 15 et 65 selon les applications, à une concentration variable comprise entre 20 et 60 g/l, à l'aide de raffineurs coniques ou double disques standards, ou bien à 250-350 g/l avec des raffineurs spéciaux pour raffinage haute concentration, notamment dans le cas de la fabrication de supports d'emballage, afin d'obtenir une résistance élevée à la déchirure.
- 50 3) On ajoute éventuellement, sous agitation, l'agent de rétention anionique en solution aqueuse.

2^e Stade

- 1) Préparation de la suspension charge minérale-liant organique.
- 55 La charge minérale est dispersée en milieu aqueux dans une cuve à une concentration variable comprise entre 400 et 600 g/l. Selon la nature de la charge et pour favoriser l'homogénéité de la dispersion afin d'éviter la formation d'agrégats, il est parfois avantageux d'employer un dispersant minéral tel que l'hexamétaphosphate de sodium, ou organique tel que le polyacrylate de sodium en une quantité comprise entre

0,02 et 1 % par rapport à la charge minérale. Si l'on utilise le talc en tant que charge minérale, cette opération n'est pas nécessaire car cette charge peut être délitée très facilement dans l'eau à 150-600 g/l, sans additif spécial.

5 2) Le liant organique prêt à l'emploi s'il s'agit par exemple d'un latex ou après cuisson s'il s'agit d'amidons natifs, oxydés ou éthérifiés, de dextrans, ou d'esters d'amidons, ou après enzymation s'il s'agit d'un amidon natif, est mélangé à la charge délitée sous agitation. Cette opération de mélange sous agitation peut très facilement se réaliser en continu dans un mélangeur statique type conique ou cylindrique à hélice(s) décalée(s) ou dans des mélangeurs dynamiques, d'autant plus que dans ces types d'appareils, il est également possible de régler la dilution en fonction de la concentration souhaitée du bain final, qui est de 50

10 à 200 g/l avant floculation. Si l'installation n'est pas équipée d'un mélangeur, il est recommandé d'homogénéiser le bain charge-liant à 200-500 g/l avant de le diluer entre 100 et 350 g/l.

15 3) Le flocculant cationique est incorporé dans la suspension charge-liant, de préférence par pompe doseuse, après avoir été préalablement dilué 1 à 10 fois.

3^e Stade

Les floccs charge minérale-liant organique en suspension aqueuse sont alors introduits en continu dans la pâte du premier stade, avant ou après épuration de cette dernière.

4^e Stade

25 Les autres additifs nécessaires pour l'obtention des propriétés finales du matériau en feuille, tels que les azurants optiques, les agents de résistance à l'état humide, etc... peuvent être ajoutés soit dans le cuvier de stockage de la pâte raffinée, soit en continu dans le circuit de tête après l'incorporation de la charge minérale et du liant organique flocculés.

Toutefois, le régulateur de pH et l'agent de collage usuel en papeterie sont de préférence incorporés dans la pâte après tous les autres adjuvants, ce qui est habituel dans la fabrication du papier.

30 Le cas échéant il est possible également, comme cela se fait couramment en papeterie, en particulier lorsque les taux de charges sont très élevés, d'incorporer un agent de rétention classique avant la caisse de tête.

Le mélange ainsi préparé est véhiculé vers la caisse de tête et est soumis ensuite aux traitements usuels du procédé de fabrication du papier tels que égouttage, pressage humide, séchage, éventuellement frictionnage, surfaçage sur machine à papier ou hors machine, lissage, calandrage, couchage, grainage.

35 Les exemples qui suivent, donnés à titre d'illustration et nullement limitatifs de la portée de la présente invention, permettront de mieux comprendre les avantages du procédé selon l'invention.

Exemples 1 à 4

40 On prépare plusieurs supports kraft d'emballage par des procédés de l'art antérieur (exemples 1 et 2) et par le procédé selon l'invention (exemples 3 et 4). Le taux de cendres restantes du support témoin est fixé à environ 10 %.

Exemple 1

45 On prépare un support kraft d'emballage témoin en n'utilisant ni liant, ni flocculant, à l'aide des constituants suivants :

	Parties en poids
Kraft résineux écu* ayant un degré de raffinage SR de 25	100
Talc	30
Emulsion de colophane modifiée	1
Sulfate d'aluminium en solution q.s.p.	pH 4,5

* Pâte de bois résineux traitée à la soude et écuée.

Exemple 2

On prépare un support kraft d'emballage témoin en utilisant un liant et un flocculant qui est ajouté après le

liant dans la suspension fibreuse, à l'aide des constituants suivants :

	Parties en poids
5 Kraft résineux écreu ayant un degré de raffinage SR de 25	100
Talc	30
Amidon natif cuit	3
Floculant polychlorure d'aluminium	0,3
Emulsion de colophane modifiée	1
Sulfate d'aluminium en solution q.s.p.	pH 4,5

10

Exemple 3

On prépare un support kraft d'emballage en utilisant le procédé selon l'invention.

15 On prépare d'abord un premier mélange de pâte de bois résineux ayant un degré de raffinage SR de 25 et d'un agent de rétention anionique.

Ce premier mélange à la composition suivante:

	Parties en poids
20 Kraft résineux écreu	100
Agent de rétention anionique polyacrylamide modifié type PA de ZSCHIMMER & SCHWARZ	0,1.

On prépare ensuite un second mélange liant-charge minérale à l'aide des constituants suivants :

	Parties en poids
25 Talc à disperser à 400 g/l	29
Amidon natif cuit	3

30 Le liant est mélangé au talc, dispersé, puis on ajoute au mélange 0,2 partie en poids de polyéthylèneimine en solution à titre de floculant.

On incorpore le second mélange au premier mélange.

On ajoute ensuite :

	Parties en poids
35 Emulsion de colophane modifiée	1
Sulfate d'aluminium en solution q.s.p.	pH 4,5.

Exemple 4

40

On prépare un support kraft d'emballage selon le procédé de l'invention de la même façon que dans l'exemple 3, mais en supprimant l'agent de rétention anionique.

Les caractéristiques des supports kraft d'emballage obtenus dans les exemples 1 à 4 sont rassemblées dans le tableau 1 qui suit. (Voir Tableau 1 page 7)

45

50

55

Tableau 1

N° d'exemples	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
	Art antérieur	Art antérieur	Procédé selon l'invention	Procédé selon l'invention
	Témoïn sans liant ni flocculant	Témoïn avec liant et flocculant	avec agent de rétention anionique	sans agent de rétention anionique
Grammage g/m ²	72	71	72	72
Longueur de rupture moyenne selon norme NF 03004 - en mètres	5.310	5.600	5.830	5.950
Allongement moyen à la rupture %	3,8	3,6	3,5	3,6
Indice d'éclatement moyen selon norme NF 03053	3,7	4,2	4,9	5
Résistance à la déchirure moyenne selon norme NF 03011	1.110	1.050	1.090	1.080
Collage à l'eau - Cobb g/m ²	24	21	22	21,8
Cendres minérales restantes en %	10,4	12,5	15,2	13
Rétention globale en %	46	54	67	59

Il ressort des résultats indiqués dans le tableau 1 que la préflocculation selon l'invention de la charge et du liant avant leur incorporation dans la suspension fibreuse améliore fortement le pourcentage de rétention globale des charges minérales dans le support ainsi que certaines caractéristiques physiques du support, notamment la longueur de rupture moyenne, l'indice d'éclatement moyen et le taux de cendres minérales restantes.

5 On voit également que la rétention est d'autant meilleure que la pâte contient un agent de rétention anionique.

En outre, la cohésion interne du matériau en feuille préparé selon le procédé de l'invention est supérieure d'environ 10 % à celle obtenue par les procédés de l'art antérieur.

10 Exemple 5 à 8

On prépare selon un procédé de l'art antérieur et selon le procédé de l'invention un support d'impression-écriture collé en milieu neutre ayant des grammages variables.

15 Exemple 5

On prépare un support témoin d'impression-écriture ayant un grammage de 100 g/m², collé en milieu neutre, en utilisant un procédé de l'art antérieur selon lequel on ajoute le flocculant dans la suspension fibreuse contenant la charge minérale et le liant organique.

20 On obtient un mélange ayant la composition suivante :

	Parties en poids
Kraft résineux blanchi *	45
Kraft bouleau blanchi **	55
25 (pâte ayant un degré de raffinage SR de 30)	
Carbonate de calcium naturel	50
Amidon natif cuit	5
Flocculant polychlorure d'aluminium en solution	0,3
Alkylcétène dimère type Aquapel	
(exprimé en poids sec)	0,1
30 Polyéthylène imine en solution	0,15

* Pâte de bois résineux traitée à la soude et blanchie.

** Pâte de bouleau traitée à la soude et blanchie.

35 Exemple 6

On prépare un support témoin d'impression-écriture du type précédent, mais ayant un grammage de 200 g/m².

40 Exemple 7

On prépare un support d'impression-écriture collé en milieu neutre, ayant un grammage de 100 g/m², selon le procédé de l'invention.

On prépare d'abord un premier mélange ayant la composition suivante :

	Parties en poids
Kraft résineux blanchi	45
Kraft bouleau blanchi	55
(pâte de degré de raffinage 30° SR)	
50 Agent de rétention anionique polyacrylamide modifié du type PA de ZSCHIMMER & SCHWARZ	0,1

On prépare un second mélange liant-charge minérale ayant la composition suivante :

	Parties en poids
55 Carbonate de calcium naturel (à disperser à 500 g/l)	50
Amidon natif cuit	5

Le liant d'amidon est mélangé à la charge de carbonate, dispersé, puis on ajoute pour flocculer le mélange 0,3 partie en poids de polyéthylène imine en solution.

Le second mélange est incorporé au premier mélange, puis on introduit :

5

Alkylcétène dimère type Aquapel
Polyéthylène imine en solution

Parties en poids
0,1
0,15.

10 Exemple 8

On prépare un support d'impression-écriture de la même façon que dans l'exemple 7, ce support ayant un grammage de 200 g/m².

15 Les caractéristiques des supports d'impression-écriture obtenus dans les exemples 5 à 8 sont rassemblées dans le tableau 2 suivant.

Tableau 2

N° d'exemples	Exemple 5 Témoin art anté- rieur 100 g/m ²	Exemple 6 Témoin art anté- rieur 200 g/m ²	Exemple 7 Procédé de l'invention 100 g/m ²	Exemple 8 Procédé de l'invention 200 g/m ²
Grammage g/m ²	99	201	100	198
Longueur de rupture moyen- ne en mètres (norme NF 03004)	4.900	5.300	5.200	5.100
Indice d'écla- tement moyen (norme NF 03053)	2,9	2,7	2,8	2,6
Cendres miné- rales res- tantes en %	19,8	20,2	26	28
Rétention globale en %	59	61	78	82

45

Il ressort des résultats indiqués dans le tableau ci-dessus que le procédé selon l'invention permet d'améliorer le pourcentage de rétention globale des charges minérales dans le support et la solidité de ce dernier puisque, à taux de cendres plus élevé, les caractéristiques mécaniques des supports selon l'invention sont sensiblement équivalentes à celles des témoins.

50

Exemple 9

Cet exemple illustre la réutilisation d'un bain couramment utilisé en couchage dans le procédé selon l'invention.

55

On prépare un premier mélange ayant la composition suivante :

	Parties en poids
Résineux bisulfite blanchi *	40
Feuillus bisulfite blanchi **	30
Vieux papiers	30
5 (pâte ayant un degré de raffinage SR de 35)	
Agent de rétention anionique polyacrylamide modifié du type PA de ZSCHIMMER & SCHWARZ	0,1

* Pâte de bois résineux traitée au bisulfite et blanchie.

** Pâte de bois feuillus traitée au bisulfite et blanchie.

10

Le second mélange est constitué par un bain de couchage utilisé pour des supports d'impression-écriture imprimables en offset. Ce bain de couchage a la composition suivante :

	Parties en poids
15 Kaolin	100
Dispersant polyacrylate de sodium	0,3
Amidon oxydé	15
Latex styrène-butadiène	10.

20 On dilue préalablement le bain à 150g/l puis, sous agitation, on incorpore le floculant cationique préalablement dilué cinq fois, qui est constitué par 0,15 partie en poids de polyéthylène imine en solution pour 100 parties en poids de charges et de liant.

On incorpore le second mélange floculé au premier mélange, puis on introduit :

	Parties en poids
25 Emulsion de colophane modifiée	1
Sulfate d'aluminium en solution q.s.p.	pH 4,5
Agent de rétention polyacrylamide modifié cationique	0,15

30 La feuille formée se caractérise par un taux de charges restantes de 26 %, ce qui indique une bonne rétention sur toile, et par une cohésion interne élevée.

Revendications

35

1. Procédé en continu de préparation par des techniques papetières d'un matériau en feuille, caractérisé par le fait qu'on réalise les opérations suivantes, dans l'ordre cité ci-dessous :

1) on prépare une dispersion aqueuse de particules de charge minérale choisie parmi les charges usuelles en papeterie,

40

2) on mélange à cette dispersion aqueuse de charge un liant organique classique de la papeterie, sous agitation, jusqu'à obtenir une dispersion aqueuse de particules de charge minérale enrobées de liant ;

3) on fait subir à cette dispersion aqueuse de particules de charge minérale enrobées de liant, sous agitation, avant mélange avec les fibres, une déstabilisation ionique au moyen d'un floculant cationique choisi parmi les solutions aqueuses de polyéthylèneimine, de polyamide-amine, de polyalkylamine réticulée, de polyacrylamides modifiées, le polychlorure d'aluminium, ainsi que les solutions aqueuses d'ammonium quaternaire, le floculant cationique étant utilisé en une quantité réglée pour que la floculation totale se réalise en une minute au maximum ;

45

4) on introduit les floccs charge minérale-liant organique en suspension aqueuse dans la suspension fibreuse.

50

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'avant d'incorporer les floccs charge minérale-liant organique dans la suspension fibreuse, on renforce le pouvoir anionique de cette dernière en ajoutant, sous agitation, un agent de rétention à caractère anionique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la déstabilisation ionique de la dispersion aqueuse charge-liant est obtenue par introduction dans cette dispersion d'un floculant cationique préalablement dilué 1 à 10 fois.

55

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la charge minérale est choisie parmi le talc, le kaolin et le carbonate de calcium naturel ou précipité.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le liant organique

est choisi parmi les amidons natifs ou modifiés par voie chimique, enzymatique ou thermique, les dextrines, les alcools polyvinyliques, la caséine, la colle animale, les protéines végétales, les esters cellulosiques, les alginates et les dispersions de polymères synthétiques prêtes à l'emploi comme les latex.

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le liant organique est l'amidon natif utilisé après cuisson.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé par le fait que la quantité de liant est comprise entre 1 et 40 parties en poids et de préférence entre 1 et 25 parties en poids pour 100 parties en poids de fibres et de charge.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le flocculant cationique est incorporé en une quantité comprise entre 0,006 et 5 parties en poids, et de préférence entre 0,01 et 2 parties en poids, pour 100 parties en poids de charge minérale et de liant organique.

9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'agent de rétention a caractère anionique est choisi parmi les polyacrylamides modifiés de poids moléculaire élevé et les polyacrylates de sodium.

15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'on utilise en outre des adjuvants usuels en papeterie tels qu'un agent de collage, un agent de régulation du pH, un agent anti-mousse, un azurant optique, un agent de coloration ou de nuancement, un agent de résistance à l'état humide, un agent fongicide et/ou bactéricide, un agent dispersant, un agent lubrifiant et un régulateur de viscosité.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la dispersion aqueuse de particules de charge minérale enrobées de liant du stade 2) est un bain de couchage.

20

Claims

25 1. Continuous process for the preparation, by papermaking techniques, of a sheet material, characterised in that the following operations are carried out in the order mentioned below:

1) an aqueous dispersion is prepared of particles of inorganic filler chosen from the usual papermaking fillers;

2) a conventional organic papermaking binder is mixed with this aqueous filler dispersion, with stirring, until an aqueous dispersion of inorganic filler particles which are coated with binder is obtained;

30 3) this aqueous dispersion of inorganic filler particles coated with binder is subjected, with stirring, before mixing with the fibres, to an ionic destabilisation by means of a cationic flocculant chosen from aqueous solutions of polyethyleneimine, of polyamideamine, of crosslinked polyalkylamine, of modified polyacrylamides, aluminium polychloride and aqueous quaternary ammonium solutions, the cationic flocculant being employed in a quantity adjusted so that complete flocculation is produced in one minute at most;

35 4) the inorganic filler-organic binder flocs in aqueous suspension are introduced into the fibre suspension.

2. Process according to Claim 1, characterised in that, before incorporating the inorganic filler-organic binder flocs into the fibre suspension, the anionicity of the latter is strengthened by adding, with stirring, a retention agent of an anionic nature.

40 3. Process according to Claim 1 or 2, characterised in that the ionic destabilisation of the filler-binder aqueous dispersion is obtained by introducing into this dispersion a cationic flocculant diluted 1 to 10-fold beforehand.

4. Process according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that the inorganic filler is chosen from talc, kaolin and natural or precipitated calcium carbonate.

45 5. Process according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the organic binder is chosen from natural or chemically, enzymatically or thermally modified starches, dextrins, polyvinyl alcohols, casein, animal glue, vegetable proteins, cellulose esters, alginates and ready-for-use dispersion of synthetic polymers such as latices.

6. Process according to Claim 5, characterised in that the organic binder is natural starch employed after cooking.

50 7. Process according to Claim 5 or 6, characterised in that the quantity of binder is between 1 and 40 parts by weight and preferably between 1 and 25 parts by weight per 100 parts by weight of fibres and filler.

8. Process according to any one of Claims 1 to 7, characterised in that the cationic flocculant is incorporated in a quantity of between 0.006 and 5 parts by weight, and preferably between 0.01 and 2 parts by weight, per 100 parts by weight of inorganic filler and organic binder.

55 9. Process according to Claim 2, characterised in that the retention agent of an anionic nature is chosen from modified polyacrylamides of high molecular weight and sodium polyacrylates.

10. Process according to any one of Claims 1 to 9, characterised in that adjuvants which are usual in paper-making are additionally employed, such as a sizing agent, a pH regulating agent, an antifoam agent, an optical

whitener, a colouring or tinting agent, a wetstrength agent, a fungicidal and/or bactericidal agent, a dispersing agent, a lubricating agent and a viscosity regulator.

11. Process according to Claim 1, characterised in that the aqueous dispersion of inorganic filler particles coated with binder from stage 2) is a coating bath.

5

Patentansprüche

1. Methoden der Papierfabrikation anwendendes kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines blattförmigen Materials, **dadurch gekennzeichnet**, daß die folgenden Vorgänge in der nachstehend angegebenen Reihenfolge ausgeführt werden:

1) Es wird eine wäßrige Dispersion von Partikeln eines mineralischen Füllstoffes, der unter den in der Papierindustrie üblichen Füllstoffen ausgewählt wird, hergestellt.

2) Es wird dieser wäßrigen Füllstoffdispersion ein in der Papierindustrie übliches organisches Bindemittel unter Rühren beigefügt, bis eine wäßrige Dispersion von mit Bindemittel umschlossenen mineralischen Füllstoffpartikeln erhalten wird.

3) Bei dieser wäßrigen Dispersion von mit Bindemittel umschlossenen Füllstoffpartikeln wird unter Rühren vor der Vermischung mit den Fasern mittels eines unter den wäßrigen Lösungen von Polyäthylenimin, Polyamidamin, vernetztem Polyalkylamin, modifizierten Polyacrylamiden, Aluminiumpolychlorid sowie unter den wäßrigen Lösungen von quaternärem Ammonium ausgewählten kationischen Flockungsmitteln eine ionische Destabilisierung durchgeführt, wobei das kationische Flockungsmittel in einer so eingestellten Menge eingesetzt wird, damit die Gesamtflockung innerhalb von maximal einer Minute stattfindet.

4) Es werden die mineralischen Füllstoff-/organischen Bindemittelflocken in wäßriger Suspension in die faserige Suspension eingeführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor dem Eingeben der mineralischen Füllstoff-/organischen Bindemittelflocken in die faserige Suspension die anionische Leistung letzterer dadurch verstärkt wird, daß unter Umrühren ein Retentionswirkstoff mit anionischen Eigenschaften beigefügt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die ionische Destabilisierung der wäßrigen Füllstoff-/Bindemitteldispersion dadurch erhalten wird, daß in diese Dispersion ein vorher ein- bis zehnmal verdünntes kationische Flockungsmittel eingegeben wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mineralische Füllstoff unter Talkum, Kaolin und natürlichem oder ausgefälltem Calciumcarbonat ausgewählt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Bindemittel unter den nativen oder chemisch, enzymatisch oder durch Wärmebehandlung modifizierten Stärken, Dextrinen, Polyvinylalkoholen, Kasein, Glutinleim, Pflanzenproteinen, Celluloseester, Alginat und synthetischen gebrauchsfertigen Polymerdispersionen wie Latex ausgewählt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Bindemittel native nach dem Kochen eingesetzte Stärke ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bindemittelmenge zwischen 1 und 40 Gewichtsteilen, vorzugsweise zwischen 1 und 25 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Fasern und Füllstoff liegt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das kationische Flockungsmittel mit einem Anteil zwischen 0,006 und 5 Gewichtsteilen, vorzugsweise zwischen 0,01 und 2 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile mineralischem Füllstoff und organischem Bindemittel zugesetzt ist.

9. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Retentionswirkstoff mit anionischen Eigenschaften unter den modifizierten Polyacrylamiden mit hohem Molekulargewicht und den Natriumpolyacrylaten ausgewählt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß außerdem in der Papierindustrie übliche Zusatzstoffe verwendet werden, wie z.B. ein Klebemittel, ein pH-Regelungsmittel, ein schaumhemmendes Mittel, ein optischer Aufheller, ein Färbe- oder Tönungsmittel, ein Naßbeständigkeitsmittel, ein fungizid und/oder bakterizid wirkendes Mittel, ein Dispergiemittel, ein Gleitmittel und ein Mittel zur Regelung der Viskosität.

11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Dispersion von mit Bindemittel umhüllten mineralischen Füllstoffpartikeln des Schrittes 2) ein Gautschbad ist.

55