

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 285 486 B2

(12)

NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la décision concernant l'opposition:
17.12.1997 Bulletin 1997/51

(51) Int Cl.6: **D21H 23/00, D21H 23/02**

(45) Mention de la délivrance du brevet:
12.09.1990 Bulletin 1990/37

(21) Numéro de dépôt: **88400617.2**

(22) Date de dépôt: **15.03.1988**

(54) Procédé de fabrication du papier d'emballage et du carton

Verfahren zur Herstellung von Verpackungspapier und Pappe

Process for producing packaging paper and board

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(30) Priorité: **23.03.1987 FR 8704002**

(43) Date de publication de la demande:
05.10.1988 Bulletin 1988/40

(73) Titulaire: **ELF ATOCHEM S.A.
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Bourson, Lucien
F-92270 Bois Colombes (FR)**
- **Bonnaud, Yves
F-95160 Montmorency (FR)**

(56) Documents cités:

**WO-A-86/02677 FR-A- 2 418 297
JP-A-61 194 299 US-A- 4 147 682**

- "Packaging Papers", publication de la Société Roquettes Frères, datée Septembre 1986
- Pulp and Paper, Casey J.P., 3rd ed. (1981), vol. III, p. 1492, John Wiley & Sons

Remarques:

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

Description

La présente invention concerne un procédé de fabrication du papier et plus particulièrement le papier d'emballage et le carton.

La pâte à papier brute constituée essentiellement de fibres de cellulose est mise sous forme d'une suspension aqueuse diluée qui est amenée dans la caisse de tête de la machine à papier d'où elle est distribuée sur une toile filtrante sur laquelle se forme la feuille de papier. Cette feuille est ensuite essorée puis séchée. Les qualités et les propriétés du papier obtenues sont déterminées notamment par les conditions de marche de la machine à papier, la pâte brute, les différents additifs qu'on ajoute dans la suspension avant la formation de la feuille et aussi les produits qu'on couche sur la feuille de papier après la toile filtrante.

La présente invention concerne plus spécialement les produits qu'on ajoute avant la formation de la feuille.

La principale qualité recherchée pour l'emballage est la solidité, il peut aussi être intéressant de rendre le papier résistant à l'humidité. Les fibres de cellulose proviennent de pâte à papier brute mais souvent de papiers ou cartons recyclés, parfois mélangés avec de la pâte brute.

Le brevet anglais GB 2 015 614 décrit un procédé de fabrication du papier d'emballage et des cannelures du carton dans lequel on ajoute à la suspension de fibres, avant la caisse de tête, de l'amidon cationique et un polychlorosulfate basique d'aluminium, ou du sulfate d'aluminium. La quantité d'amidon cationique ne dépasse pas 0,4 % du poids de fibres de cellulose. On sait que l'amidon cationique contribue à la résistance mécanique du papier et il serait utile de pouvoir en mettre beaucoup plus de 0,4 % dans la suspension et surtout de retenir cet amidon dans la feuille formée. Or l'amidon est très hydrophile et si on dépasse une quantité de 0,5 % on ne peut plus former la feuille de papier sur la toile filtrante sinon en réduisant fortement la productivité de la machine à papier. Selon la présente invention, on a trouvé un nouveau procédé qui permet d'utiliser des quantités d'amidon supérieures à 0,5 % dans la caisse de tête de la machine à papier.

La présente invention est un procédé de fabrication du papier d'emballage et du carton caractérisé à ce qu'on ajoute à la suspension contenant les fibres de cellulose avant la formation de la feuille:

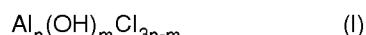
- a) plus de 0,5 partie d'amidon cationique pour 100 parties de fibres de cellulose,
- b) de 0,02 à 0,3 parties en poids de polychlorure d'aluminium exprimé en Al_2O_3 pour 100 parties de fibres de cellulose, l'amidon cationique et le polychlorure d'aluminium étant ajoutés à la suspension juste en amont de la caisse de tête, l'amidon cationique étant ajouté en premier juste avant l'ajout de polychlorure d'aluminium.

La suspension contenant les fibres de cellulose peut être de la pâte brute ou blanchie, ou un mélange de pâte brute et de pâte blanchie. Très souvent on ajoute des papiers et des cartons usagés au mélange précédent.

L'amidon cationique est un mélange d'un ou plusieurs produits commercialisés sous le nom générique d'amidon cationique. Ces produits sont par exemple ceux décrits dans KIRK OTHMER, 3ème édition, Vol. 21 page 503. La quantité est avantageusement comprise entre 0,5 et 5 parties pour 100 parties de fibres de cellulose, et de préférence comprise entre 0,7 et 2.

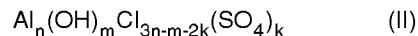
Le polychlorure d'aluminium désigne les produits qu'on appelle habituellement "polychlorure d'aluminium", "polychlorure basique d'aluminium", "polychlorosulfate basique d'aluminium" et de préférence un ou plusieurs produits suivants :

1/ le sel de formule :



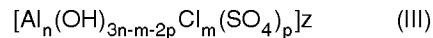
dans laquelle n est quelconque, $3n-m$ est positif, m et n étant des nombres entiers positifs ; ledit sel pouvant contenir en outre un anion polyvalent Y choisi parmi les anions des acides sulfuriques, phosphoriques, polyphosphoriques, siliciques, chromique, carboxyliques et sulfoniques, le rapport molaire $\frac{Y}{\text{Al}}$ étant de préférence compris entre 0,015 et 0,4.

2/ le sel de formule :



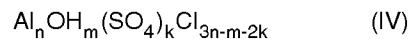
dans laquelle k, m et n sont des entiers positifs, $3n > m + 2k$, la basicité $m/3n$ est comprise entre 0,3 et 0,7 et $k/n - 0,01$ à 0,3. Ce produit peut être préparé selon le procédé décrit dans le brevet US 3 929 666 ;

3/ le sel de formule :



dans laquelle $(3n-m-2p)/3n = 0,4$ à 0,7 ; $p = 0,04$ à 0,25n ; $m/p = 8$ à 35 ; k, m, n et p sont des nombres entiers et z est au moins 1. Ce produit est décrit dans le brevet GB 2 128 977 ;

4/ le chlorosulfate d'aluminium basique de formule



dans laquelle la basicité ou le rapport molaire $\frac{m}{3n} \times 100$ est compris entre 40 % environ et 65 % environ

et en ce qu'il présente un rapport équivalent Al/équivalent Cl compris entre 2,8 et 5, une masse moléculaire apparente MA mesurée par diffusion de lumière classique et des diamètres hydrodynamiques apparents $\varnothing Z$ et $\varnothing W$ mesurés par diffusion quasi-élastique de la lumière de valeurs suivantes :

$$MA = 7000 - 35000$$

$$\varnothing Z (\text{\AA}) = 350 - 2500$$

$$\varnothing W(\text{\AA}) = 200 - 1200$$

Ce produit est décrit dans le brevet français FR 2 584 699.

On peut aussi ajouter dans la suspension de fibres de cellulose avant la formation de la feuille et en plus des produits a et b, d'autres produits tels que des colorants.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, on peut ajouter en plus de l'amidon cationique un ou plusieurs produits choisis parmi les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, la carboxyméthylcellulose, les résines urée-formol, les résines mélamine-formol, les résines aminopolamide-épichlorhydrine, les résines polyamide-épichlorhydrine. Avantageusement on utilise ces produits en plus de l'amidon cationique et dans les mêmes quantités.

On peut aussi selon un autre mode de réalisation de l'invention, en plus des produits a et b ou en plus des produits qu'on ajoute avec l'amidon cationique tels que les polyacrylamides et autres précédemment cités, ajouter un agent de collage pour rendre le papier un peu hydrophobe lui permettant de résister à l'humidité.

Bien que tout agent de collage convienne, avantageusement on utilise de la colophane ou un mélange d'un ou plusieurs produits choisis parmi les alkyls cétènes dimères et leurs dérivés, les phosphates fluorés, les anhydrides d'acides carboxyliques à chaîne grasse, certains polyuréthanes, des copolymères styrène/anhydride maléique.

On préfère utiliser les alkyls cétènes dimères et les anhydrides d'acides carboxyliques. La quantité à utiliser est fonction des propriétés recherchées du papier ou du carton. Avantageusement la quantité est inférieure à 10 parties pour 100 parties de fibres de cellulose et de préférence comprise entre 0,1 et 2 parties.

De préférence l'agent de collage est ajouté avant le polychlorure d'aluminium.

On peut aussi ajouter dans la suspension, avant la formation de la feuille, des additifs usuels tels que colorants, etc...

Un autre avantage de l'invention, en plus des bonnes propriétés mécaniques obtenues, est une forte di-

minution des matières en suspension dans les eaux reçueillies sous la toile filtrante lors de la formation de la feuille.

Un autre avantage de l'invention est une plus grande productivité de la machine à papier et une meilleure cohésion interne. Tous ces avantages apparaîtront dans les exemples. Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1 (non conforme à l'invention)

- Composition en caisse de tête :

15 100 % vieux papiers
Agent de collage : Alkyl cétène dimère 0,15 parties

- Caractéristiques de fonctionnement de la machine à papier :

20 Table plate laize utile : 2,6 m
Grammage : 190 g/m²
Nature du papier : couverture pour carton ondulé
25 Traitement après formation de la feuille : pulvérisation d'amidon natif en surface.

On ajoute de l'amidon cationique, 1,4 parties pour 100 parties de fibres.

30 Vitesse machine : 163 m/mn
Rétention totale : 79 %
Indice d'éclatement Mullen : 2,75 (selon la norme afnor NF Q 03053)
35 pH (en caisse de tête) : 7,2

EXEMPLE 2 (conforme à l'invention)

On opère comme dans l'exemple 1 mais on ajoute 40 en plus, avant la caisse de tête, un polychlorure d'aluminium en proportion de 0,15 parties exprimé en Al₂O₃ pour 100 parties de fibres de cellulose.

On obtient :

Vitesse machine	200 m/mn
Rétention totale	85 %
Mullen	3,09
pH (en caisse de tête)	7,2

EXEMPLE 3 (Conforme à l'invention)

On opère comme dans l'exemple 2 mais en ajoutant 50 0,16 partie de polychlorure d'aluminium comme dans l'exemple 2 pour 100 parties de fibres de cellulose, on obtient :

Vitesse machine	220 m/mn
Rétention totale	85 %
Mullen	2,96
pH (en caisse de tête)	7,2

5

résines urée-formol, les résines mélamine-formol, les résines aminopolyamide-épichlorhydrine, les résines polyamide-épichlorhydrine.

Revendications

1. Procédé de fabrication de papier d'emballage et de carton, caractérisé en ce que l'on ajoute à la suspension contenant les fibres de cellulose, avant formation de la feuille:

- a) plus de 0,5 partie en poids d'amidon cationique pour 100 parties de fibres de cellulose,
 b) de 0,02 à 0,3 partie en poids de polychlorure d'aluminium exprimé en Al_2O_3 pour 100 parties de fibres de cellulose,

l'amidon cationique et le polychlorure d'aluminium étant ajoutés à la suspension juste en amont de la caisse de tête, l'amidon cationique étant ajouté en premier juste avant l'ajout du polychlorure d'aluminium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute, en plus de a et b, un agent de collage.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que b est un polychlorosulfate basique d'aluminium.

4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de a est comprise entre 0,5 et 5 parties pour 100 parties de fibres de cellulose.

5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la quantité de a est comprise entre 0,7 et 2 parties pour 100 parties de fibres de cellulose.

6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que l'agent de collage est choisi parmi les alkyls cétènes dimères et les anhydrides d'acides carboxyliques.

7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que la quantité d'agent de collage est inférieure à 10 parties pour 100 parties de fibres de cellulose, et comprise entre 0,1 et 2 parties.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on ajoute, en plus de a et b ou en plus de a et b et de l'agent de collage, au moins un produit choisi parmi les polyacrylamides, les polyéthylèneimines, la carboxyméthylcellulose, les

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verpackungspapier und Pappe, dadurch gekennzeichnet, daß man zu der die Cellulosefasern enthaltenden Suspension vor der Bildung des Blattes

- a) mehr als 0,5 Gewichtsteile kationische Stärke auf 100 Teile Cellulosefasern und
 b) 0,02 bis 0,3 Gewichtsteile Aluminiumpolychlorid, berechnet als Al_2O_3 , auf 100 Teile Cellulosefasern

hinzugibt,

wobei die kationische Stärke und das Aluminiumpolychlorid der Suspension direkt oberhalb des Stoffauflaufs zugesetzt werden und die kationische Stärke als erstes unmittelbar vor der Zugabe des Aluminiumpolychlorids hinzugegeben wird.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man außer den Komponenten a) und b) ein Leimungsmittel zusetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) ein basisches Aluminiumpolychlorosulfat ist.

30

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Komponente a) 0,5 bis 5 Teile auf 100 Teile Cellulosefasern beträgt.

35

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Komponente a) 0,7 bis 2 Teile auf 100 Teile Cellulosefasern beträgt.

40

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Leimungsmittel aus Alkylketendimeren und Anhydriden von Carbonsäuren ausgewählt ist.

45

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Leimungsmittel weniger als 10 Teile auf 100 Teile Cellulosefasern beträgt und zwischen 0,1 und 2 Teilen liegt.

50

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man außer den Komponenten a) und b) oder außer den Komponenten a) und b) und dem Leimungsmittel noch mindestens

ein Produkt hinzugibt, das ausgewählt ist aus Polyacrylamiden, Polyethyleniminen, Carboxymethylcellulose, Carbamid/Formol-Harzen, Melamin/Formol-Harzen, Aminopolyamid/Epichlorhydrin-Harzen und Polyamid/Epichlorhydrin-Harzen.

5

Claims

1. Process for the manufacture of wrapping paper and cardboard, characterized in that the following are added to the suspension containing the cellulose fibres before the sheet is formed:

- a) more than 0.5 parts by weight of cationic starch per 100 parts of cellulose fibres,
- b) from 0.02 to 0.3 parts by weight of aluminium polychloride expressed as Al_2O_3 per 100 parts of cellulose fibres,

20

the cationic starch and the aluminium polychloride being added to the suspension just upstream of the stuff-chest, the cationic starch being added first, just before the addition of the aluminium polychloride.

25

2. Process according to Claim 1, characterized in that a sizing agent is added, in addition to a and b.
3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that b is a basic aluminium polychlorosulphate.
4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the quantity of a is between 0.5 and 5 parts per 100 parts of cellulose fibres.
5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the quantity of a is between 0.7 and 2 parts per 100 parts of cellulose fibres.
6. Process according to one of Claims 2 to 5, characterized in that the sizing agent is chosen from alkyl ketene dimers and carboxylic acid anhydrides.
7. Process according to one of Claims 2 to 6, characterized in that the quantity of sizing agent is lower than 10 parts per 100 parts of cellulose fibres and is between 0.1 and 2 parts.
8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that, in addition to a and b or in addition to a and b and the sizing agent, at least one product is added, chosen from polyacrylamides, polyethyleneimines, carboxymethyl cellulose, urea-formaldehyde resins, melamine-formaldehyde resins, aminopolyamide-epichlorhydrin resins and polyamide-epichlorhydrin resins.

55