



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt: **90401474.3**

⑤① Int. Cl.⁵: **D21H 23/76, D21H 25/06**

⑳ Date de dépôt: **31.05.90**

Le titre de l'invention a été modifié (Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB, A-III, 7.3)

③① Priorité: **31.05.89 FR 8907198**

④③ Date de publication de la demande: **02.01.91 Bulletin 91/01**

⑥④ Etats contractants désignés: **DE FR GB IT SE**

⑦① Demandeur: **PAPETERIES DALLE ET LECOMTE S.A.**
B.P. 1
F-59166 Bousbecque(FR)

⑦② Inventeur: **Lecomte, Joseph**
Hameau des Bois
F-59166 Bousbecque(FR)

⑦④ Mandataire: **Wagret, Jean-Michel**
Propi Conseils 23 rue de Léningrad
F-75008 Paris(FR)

⑤④ **Procédé de préparation par voie papetière de feuilles de produits fibreux à base de cellulose et enrichis de résines élastomères.**

⑤⑦ - Procédé de préparation par voie humide de matériaux en feuilles de structure fibreuse à base de cellulose, tels que des papiers, cartons, non tissés ou analogues, du type dans lequel la structure fibreuse en nappe est enrichie de matériaux d'ennoblissement constitués de polymères synthétiques et plus spécialement de résines du type élastomère ou plastomère, et de plus du type dans lequel la feuille humide formée sur la toile sans fin, passe dans une presse d'imprégnation, pour y recevoir un produit d'ennoblissement du type constitué d'une résine élastomère ou plastomère avant séchage sur des rouleaux chauffantes, et le procédé est caractérisé en ce que le produit d'ennoblissement alimentant la presse d'imprégnation en vue son imprégnation dans la feuille humide est constitué par une dispersion aqueuse d'une résine élastomère ou plastomère et en ce que ce bain liquide reçoit à titre d'adjuvant de fabrication un produit actif apte à provoquer la coagulation spontanée de ladite résine au-delà d'une température donnée avec relargage d'une quantité d'eau, ainsi apte à constituer une interface s'opposant à l'adhérence du produit élastomère sur le cylindre chauffant de séchage ultérieur.

Le matériau obtenu à partir du procédé selon la présente invention est utilisé dans de nombreuses applications tels les cuirs artificiels et la production de chaussures et articles de maroquinerie, des feuilles d'impression à haute valeur, des papiers gommés ou étiquettes, des supports de couches abrasives, des rubans adhésifs, des revêtements de sols ou de murs, des enveloppes de stérilisation, la protection d'éléments filiformes tels que câbles ou câbleries électriques.

EP 0 406 039 A1

La présente invention concerne un procédé en vue de la préparation de matériaux en feuilles, de structure fibreuse et à base de cellulose, notamment par voie papetière humide et constituant des papiers, non tissés ou cartons, ennoblis par imprégnation de résines élastomères.

La présente invention permet ainsi d'obtenir à partir d'un procédé utilisant une chaîne de fabrication papetière, des feuilles fibreuses à base de cellulose, notamment lisses ou crêpées et ennoblies par diverses matières synthétiques de nature élastomères ou plastomères.

Le procédé permet ainsi d'obtenir des cartons présentant des propriétés spécifiques provenant de l'imprégnation de produits constitués desdites résines et permettant l'utilisation du matériau ainsi obtenu dans des applications nombreuses tels les cuirs artificiels et la production de chaussures et articles de maroquinerie, des feuilles d'impression à haute valeur, des papiers gommés ou étiquettes ainsi que des supports de couches abrasives; l'invention permet également d'obtenir des rubans adhésifs sensibles à la pression, des substrats utilisables en tapisserie (revêtements de sols ou de murs); l'invention permet encore de réaliser des matériaux à utilisations techniques notamment pour l'enroulement et la protection d'éléments filiformes tels que cables ou cableries électriques ainsi que des enveloppes de formes diverses notamment des enveloppes de stérilisation.

On connaît déjà l'incorporation dans la masse de la feuille cellulosique d'une résine élastomère notamment au niveau de la presse d'imprégnation; cette résine présente des avantages au niveau de l'utilisation du produit fini en apportant au papier des qualités de stabilisation, de solidité et de résistance mécanique ainsi que de flexibilité recherchée pour de nombreuses applications.

On sait également que l'utilisation de telles résines présente des difficultés particulières dans la phase de fabrication.

En effet les propriétés bien connues (et précisément recherchées dans cette application) des résines élastomères provoquent trop facilement l'adhérence du papier imprégné, lors de la phase de séchage, sur les parois des cylindres sécheurs.

Il suit que petit à petit, une partie de la résine élastomère présente en surface sur la feuille, lors du séchage, vient à adhérer à la paroi du cylindre de séchage; ceci entraîne par un phénomène cumulatif l'adhérence ultérieure d'une nouvelle couche mince de latex provenant de la feuille successive.

Il suit que le cylindre de séchage tend à retenir à sa surface la feuille en cours de séchage donc ne possédant que des propriétés mécaniques faibles qui vient à se déchirer avec rupture dans la continuité du déroulement.

Les cylindres par ailleurs se trouvent régulièrement encrassés par les dépôts de résines, ce qui entraîne la nécessité d'arrêts réguliers en vue d'opérations de nettoyage, entraînant un abaissement du rendement général de la fabrication.

Etant donné l'intérêt des produits papetiers à imprégnation de résines élastomères ou plastomères, on a déjà cherché dans le passé à résoudre cette difficulté, à remédier aux inconvénients ci-dessus, c'est-à-dire à éviter le dépôt partiel de couches de résine lors du séchage depuis la feuille en cours de séchage sur le cylindre sécheur.

Une première solution consistait à revêtir les cylindres et rouleaux de séchage par une résine anti-adhérente et à faible coefficient de frottement telles que les résines fluorocarbonées.

Cette solution connaît cependant des limites dans la mesure où les cylindres de séchage sont nécessairement maintenus à une température permettant de provoquer l'évaporation de l'eau présente dans la feuille en cours de séchage; et la permanence de cette charge thermique au niveau du revêtement fluorocarboné entraîne une dégradation lente mais régulière de cette couche avec la formation de microfentes et de fissures capillaires amplifiée par l'action des savons présents dans les produits d'imprégnation (en tant qu'agents de surface); de sorte que le latex ou les résines élastomères finissent par se loger dans ces cavités et par entraînement se déposent sur l'ensemble des cylindres sécheurs en provoquant des salissures.

Une autre solution a été également préconisée qui consiste à adjoindre à la résine élastomérique des agents anti-adhérents et constitués de polymères à longues molécules ou de polymères contenant des groupements fonctionnels d'acylamides. Ces substances en raison de leur effet anti-adhérent provoqué notamment par les amides d'acides gras, peuvent maintenir la feuille jusqu'à l'enrouleuse sans qu'elle ne colle.

Cette solution présente cependant également des inconvénients dans la mesure où il a été constaté que des monomères se libèrent par décomposition du produit anti-adhérent lors du vieillissement ultérieur de la feuille ou par suite de défauts lors de la fabrication de l'agent anti-adhérent, notamment s'il s'agit d'un polymérisat à longues chaînes.

On a constaté dans de telles conditions qu'au niveau du produit final, les propriétés recherchées de ce dernier se trouvent handicapées et réduites; notamment l'adhérence de la feuille dans le cas d'une feuille

adhésive sensible à la pression, se trouve limitée et minorée; et dans le cas de l'utilisation de tels papiers comme support d'impression, l'imprimabilité se trouve également limitée.

On a également préconisé une solution permettant la fabrication d'une feuille à base de fibres de cellulose contenant une imprégnation élastomérique et dans laquelle on incorpore dans la matière de départ des composés organiques électro-positifs cationiques en vue de réduire le potentiel zeta.

L'invention permet de fabriquer des produits papetiers contenant une proportion importante de composition d'ennoblissement sous forme de polymères et élastomères ou plastomères et sans aucun risque de déposition d'éléments provenant de la résine d'ennoblissement au long de la machinerie et notamment au niveau des rouleaux de séchage.

A cet effet l'invention concerne en premier lieu un procédé de préparation par voie humide de matériaux en feuilles de structure fibreuse à base de cellulose, tels que des papiers, cartons, non tissés ou analogues, du type dans lequel la structure fibreuse en nappe est enrichie de matériaux d'ennoblissement constitués de polymères synthétiques et plus spécialement de résines du type élastomère ou plastomère, et de plus du type dans lequel la feuille humide formée sur la toile sans fin, passe dans une presse d'imprégnation, pour y recevoir un produit d'ennoblissement du type constitué d'une résine élastomère ou plastomère avant séchage sur des rouleaux chauffants, et le procédé est caractérisé en ce que le produit d'ennoblissement alimentant la presse d'imprégnation en vue de son imprégnation dans la feuille humide est constitué par une dispersion aqueuse d'une résine élastomère ou plastomère et en ce que ce bain liquide reçoit à titre d'adjuvant de fabrication un produit actif apte à provoquer la coagulation spontanée de ladite résine au-delà d'une température donnée avec relargage d'une quantité d'eau, ainsi apte à constituer une interface s'opposant à l'adhérence du produit élastomérique sur le cylindre chauffant de séchage ultérieur.

Selon une particularité de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on incorpore dans la préparation de la pâte à papier, en amont de la formation de la feuille, un premier apprêt en vue de l'accrochage ultérieur de la résine élastomère et ce premier apprêt est constitué d'un produit de rétention apte à abaisser le potentiel zeta de la masse. Et plus spécialement ledit premier apprêt de rétention est constitué d'un polymère à longues chaînes polyélectrolyte. Plus spécialement encore ledit premier apprêt d'accrochage est choisi dans la famille comportant des dispersions de polychloroprène, polybutadiène-styrène, polyméthacrylate et polyacétate de vinyle.

Selon une autre caractéristique la préparation de la pâte de départ comprend l'incorporation d'un second apprêt pour l'accrochage ultérieur de la résine élastomère, ce second apprêt étant constitué d'une résine élastomère synthétique, choisie différente et compatible avec la résine élastomère constituant le produit d'ennoblissement ou d'imprégnation ultérieure et présentée sous forme de dispersion aqueuse.

Notamment et selon une forme de réalisation de mise en oeuvre, ledit second apprêt d'accrochage est introduit dans la pâte à papier après une période de temps supérieure à 15 minutes et de préférence de l'ordre de 20 minutes après l'introduction du premier apprêt.

Et notamment ledit second apprêt est choisi dans la famille comportant le polychloroprène, le polybutadiène acrylonitrile, le polyacrylate, le polyacétate de vinyle, le polyvinylbutadiène-styrène, ainsi que leur mélange ou leurs copolymères.

Selon un cas particulier de réalisation de l'invention, le bain d'imprégnation alimentant la presse d'imprégnation pour l'imprégnation de la feuille papier par la dispersion aqueuse de résine élastomère ou plastomère, est maintenu à un pH inférieur à 5 et de préférence compris entre 4 et 4,5.

L'ajustement du pH se fait par adjonction d'acides, choisis dans le groupe comportant l'acide maléique et l'acide paratoluènesulfonique, mais on verra que dans ces certains cas le pH peut évoluer entre 4 et 11.

Selon une autre caractéristique le bain d'imprégnation alimentant la presse d'imprégnation est prévu à une concentration comprise entre 15 et 45% de matière sèche par rapport au total.

Le bain d'imprégnation alimentant la presse d'imprégnation et contenant les dispersions de résines élastomères ou plastomères est réalisé à partir d'une dispersion aqueuse de résines choisies parmi le latex naturel, le polybutadiène acrylonitrile, le polyacétate de vinyle, le polybutadiène styrène, le copolymère butadiène acrylonitrile et styrène, les copolymères des esters acryliques et vinylacétate, ainsi que leur mélange ou copolymères.

Plus particulièrement, dans le cadre de la mise en oeuvre de la présente invention, les agents de coagulation de la résine élastomère sont constitués d'agents gélifiants tels que les produits de polycondensation des polyols aliphatiques à longues chaînes et plus spécialement les polyesters de propylène éthylène, le méthylester de l'alcool polyvinylique, les polyoxyéthylène.

Selon encore une particularité de l'invention, le bain d'imprégnation alimentant la presse d'imprégnation comporte des adjuvants constitués de régulateurs de viscosité tels que les alcools polyvinyliques, polyacrylamides, l'acide polyacrylique avec adjonction d'ammoniaque.

Facultativement le bain d'imprégnation porte également des adjuvants de fabrication choisis parmi les agents adoucissants, plastifiants et hydrophiles, tels que le polyglycol, le triétanolamine ou le glyoxal, les émulseurs pour ajuster la température de coagulation de la résine élastomère, des capteurs de métaux lourds telle que l'éthylènediamine tétra acide acétique ainsi que des colorants et charges.

5 Selon encore une particularité de mise en oeuvre du procédé selon l'invention le procédé comporte une phase d'enduction, après séchage, et sur au moins une face, à partir d'un vernis de protection choisi dans la famille comportant les dispersions de chlorure de polyvinyle, le polyacétate de vinyle, l'ester de polyacryle, de polystyrène en dispersion aqueuse.

Et en variante en vue de conférer à une face du matériau ainsi réalisé des propriétés d'hydrofugation et d'anti-adhésion la face correspondante de la feuille réçoit une enduction de produit choisi dans la famille comportant les complexes d'acide stéarique et de chrome trivalent, les résines de mélamines, d'acides gras à longues chaînes, les mélamines formols et les urées formols solubles dans l'eau et réticulables.

On a décrit ci-après plusieurs formes de réalisation de l'invention présentées à titre d'exemples non limitatifs.

15 Dans une première forme de réalisation on utilise une pâte à fibres longues permettant une absorption suffisante et des résistances adaptées à l'usage auquel le produit est destiné; la pâte à fibres longues, blanchie, demi-blanchie ou écrue est peu raffinée (16 à 30° SR); on maintient le milieu à un pH sensiblement neutre, compris entre 6,5 et 7,5; on notera cependant que toutes les pâtes, y compris les pâtes recyclées peuvent être employées dans le cadre du procédé d'ennoblissement selon l'invention.

20 Les fibres de façon classiques et conventionnelles sont désintégrées dans le pulper et éventuellement raffinées et dans la pâte ainsi réalisée est alors introduit une première composition d'accrochage ou un premier apprêt constituant un produit de rétention et choisi parmi les produits désignés sous les marques déposées Rétaminol (Bayer), Cartarétine (Sandoz), Percol (Allied Colloid); ce premier apprêt est introduit dans une proportion comprise entre 0,1 et 3% du total.

25 Après un intervalle de temps de 15 à 20 minutes, pendant lequel la pâte continue à être travaillée, on introduit dans cette pâte un second apprêt constitué d'un polymérisat relativement dur et polaire, dégagant une énergie de surface assez grande; de préférence ce polymérisat est un élastomère et il est dispersé dans la masse fibreuse en de très fines particules sous forme de dispersion aqueuse; on obtient ainsi une grande aptitude à l'adhésion entre les élastomères, ou dispersion d'élastomères ou de plastomères avec les fibres de la pâte.

Parmi les élastomères préférés on a noté le polychloroprène, le polybutadiène acrylonitrile, le polyacrylate et le polyacétate de vinyle. Ce second apprêt élastomérique est introduit dans une proportion de 0,1 à 3% du total.

35 Ainsi qu'on l'a indiqué le produit de rétention introduit dans la pâte abaisse le potentiel zeta et réduit en même temps le degré de raffinage par fixation des fines et par réticulation entre les molécules polyélectrolytes à longues chaînes et les fibres cellulosiques de la feuille. Il en résulte une stabilisation de la structure de la feuille ou, en d'autres mots, une cohésion de la feuille sans perte du pouvoir absorbant. Les adjonctions successives - à intervalles déterminés - des produits auxiliaires à la pâte (produit de rétention et dispersion polymère) répartissent très finement sur la surface de la fibre où ils présentent - sous forme de voile - un fond adhésif excellent pour le latex "mou" subséquent et constituant le produit d'ennoblissement principal.

Après 20 à 30 minutes, il y a absorption par la masse fibreuse des fines et des adjonctions mentionnées. En filtrant la pâte, on constate que l'eau est absolument claire.

45 La pâte préparée et modifiée en surface sera amenée en tête de la machine à la concentration de 0,4% dans l'eau. La quantité nécessaire de résine de réticulation (4 à 8%) y est ajoutée en continu.

La feuille est alors formée sur la toile sans fin pour être finalement séchée.

La formation de la feuille se fait sans obstacle au feutrage de la fibre c'est à dire sans entrave à la formation des ponts hydriques qui lient naturellement les fibres entre elles. Le matériau fibreux sortant de la toile sans fin est séché jusqu'à un degré d'humidité de 8 à 15% et il possède alors un pouvoir d'absorption adéquate réglable au départ par le raffinage de la pâte.

La feuille est alors introduite dans la presse d'imprégnation, au degré d'humidité précité (8 à 15%) pour être introduite dans le bain d'imprégnation comportant entre 15 et 45% de résine élastomère ou plastomère sous forme de dispersion aqueuse.

55 Le bain d'imprégnation à base de résine élastomère comporte, selon un élément caractéristique de l'invention, l'incorporation d'un composant constituant un agent gélifiant propre à provoquer la coagulation de la résine élastomère à partir d'un certain niveau thermique.

Le bain d'imprégnation est maintenu à une température inférieure à ladite température préajustée de coagulation de sorte que la dispersion est stable au niveau du bain d'imprégnation. On précisera que le

polymère élastomérique ou plastomère du bain d'imprégnation peut être choisi dans la même famille que les élastomères utilisés à titre de second apprêt (dans la phase de préparation de la pâte); cependant le polymère du bain d'imprégnation sera différent dans chaque cas de celui déjà utilisé pour la préparation de la surface des fibres en tant que second apprêt d'accrochage. Le choix de la résine élastomère d'imprégnation sera déterminé en vue d'une bonne adhésion, c'est-à-dire d'une bonne compatibilité au point de vue chimique et physique entre les deux formules c'est-à-dire entre l'élastomère utilisé à titre de second apprêt d'accrochage et l'élastomère d'imprégnation dans la feuille.

Selon un cas de mise en oeuvre particulière de l'invention, on précisera que le pH du bain d'imprégnation est maintenu à une valeur acide correspondant à un pH compris entre 4 et 5 et de préférence entre 4 et 4,5, par adjonction notamment d'acide maléique ou d'acide paratoluènesulfonique; l'ajustement du pH permettant d'obtenir la coagulation à la température programmée.

Après passage dans la presse d'imprégnation et absorption de la quantité de dispersion prévue, la feuille est conduite vers les dispositifs de séchage notamment par radiations infrarouges et passage sur des rouleaux chauffants.

L'élévation thermique à laquelle la feuille imprégnée est soumise provoque alors une coagulation de la dispersion de résine élastomère au sein de la structure fibreuse; cette coagulation s'accompagne d'un relargage sur les deux surfaces de la feuille d'une certaine quantité d'eau; il se produit ainsi lors du passage sur les rouleaux chauffants une interface humide qui s'oppose à un contact "à sec" entre la résine élastomère et la surface du rouleau et empêche par conséquent toute déposition parasite de cette résine sur le rouleau.

On peut ainsi obtenir le déroulement de la feuille, sur les cylindres sécheurs, sans provoquer la formation de dépôt de couches de résine élastomère comme dans la mise des procédés antérieurs.

La feuille ainsi formée peut recevoir alors des enductions superficielles sur une ou sur deux faces. Ces enductions peuvent être un simple vernis de protection mais plus couramment et plus utilement on provoquera la mise en place de couches conférant des propriétés antinomiques d'une face à l'autre à savoir sur une face un vernis à caractère anti-adhésif et hydrophobe, tandis que sur l'autre face une couche facilitant l'accrochage ultérieur d'une masse adhésive ou de tout autre élément pour obtenir un ensemble auto-adhésif.

On a donné ci-après une présentation monographique des divers produits et compositions susceptibles d'intervenir dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

EXEMPLES DE FORMULATIONS UTILISABLES DANS LE CADRE DE L'INVENTION.

35

Exemple 1

40

45

50

55

	<u>1.1 Préparation de la surface</u> (les fibres ont été au préalable raffinées et stockées)	
5	1.1.1 Produit de rétention . types de Retaminol - Bayer . types de cartarétine - Sandoz . types de Percol - Allied Colloid	0,1 - 0,3%
	1.1.2 Latex de polychloroprène	0,1 - 3,0%
10	<u>1.2 Bain d'imprégnation</u>	
	Latex de copolymère des esters acryliques et du vinylacétate	43,0%
	Latex de polybutadiène-styrène	40,0%
	Dispersion de polyvinyl isobutyléther	3,0%
15	Polyvunylméthyléther, liq. (*)	7,5%
	Polyglycol	3,0%
	Résine de mélamineformaldéhyde	3,0%
	Antimousse	0,5
		<u>100,0%</u>
20	à pH 4/4,5 à l'aide de l'acide paratoluènesulfonique	
	* Lutonal M 40 de BASF = agent gélifiant	

25 DESCRIPTIF MONOGRAPHIQUE

Latex d'ester acrylique

30 Pour la préparation de la surface des fibres il y a utilisation de polyméthylacrylates connus pour leur dureté. Température de formation du film: supérieure à 10° C. Comme composant pour des bains d'imprégnation, on a choisi des produits avec des parts plus importantes d'esters de butyl et d'octyl (BASF Polysar). Température de formation du film : inférieure à 5° C.

35

Latex de polybutadiène-styrène

Il peut être utilisé également dans la préparation de la surface à condition que la teneur en styrène soit comprise entre 50 et 65%. La température de formation du film se situe au dessus de 10° C.
40 Pour le bain d'imprégnation il a été choisi des produits avec une teneur en styrène d'environ 30% dont les températures de formation du film sont inférieures à 5° C .

45 Latex de polybutadiène-acrylonitrile

Nous nous sommes servis de types contenant environ 40% d'acrylonitrile, 55% de butadiène et, en outre, de l'acide méthacrylique, de l'acide maléique ou/et de l'acide itaconique (Bayer, Polysar, Synthomer). Température de formation du film: supérieure à 10° C.
50 Comme produits d'imprégnation sont appropriés: ceux avec une quote-part de butadiène supérieure à 50% le reste étant une partie de styrène et de nitrile. La température de formation du film est inférieure à 5° C.

Dispersions de polychloroprène

55 La préparation de surface peut être effectuée avec des dispersions de polychloroprène ayant une faible tendance à la cristallisation, l'imprégnation à la presse d'imprégnation compensant cet effet. On obtient de très bons résultats avec une imprégnation subséquente à base de latex de polybutadiène-acrylonitrile et de latex de polyvinyl-acétate ou des coupages de ceux-ci avec des types de latex de polychloroprène (Dupont,

Bayer) qui ne cristallisent pas.

Dispersion de polyacétate de vinyle

5

L'acétate de polyvinyle est approprié pour la préparation de la surface, non seulement comme homopolymère mais aussi comme copolymère avec des acrylates maléinates et d'autres dérivés de l'alcool polyvinyle, d'autant qu'il s'agit de types hautement polymérisés avec des températures de formation de film supérieure à 10 ° C . Comme produit d'imprégnation - en ce qui concerne les utilisations mentionnées
10 au début - il est employé uniquement comme partenaire de coupage pour les latex de nitril, butadiène-styrène ou d'esters acryliques.

Ingrédients complémentaires

15

Les polyéthers de propylène-éthylène, le méthyléther de l'alcool polyvinyle, les polyoxyéthylènes sont des agents coagulants, dit "agents gélifiants" comme d'autres produits de polycondensation de différents diols aliphatiques à longues chaînes. Ils ont la propriété de devenir insolubles dans l'eau lors d'une élévation de température après quoi, il y a spontanément une coagulation générale de la dispersion.
20 En même temps, toute la quantité d'eau est libérée
On travaille à des valeurs de pH inférieures à 5.

Alcool polyvinyle, polyacrylamide, acide polyacrylique + NH₃.

25

Ce sont des régulateurs de viscosité et utilisés dans le but d'augmenter la viscosité. L'alcool polyvinyle donne également de l'hydrophilie. Le polyglycol, la triéthanolamine, le glyoxal ont des fonctions adoucissantes, plastifiantes et hydrophiles.

30

Résines de renforcement.

On peut employer certaines résines pour le renforcement physique de la liaison fibre à fibre (résine de colophane, ester de colophane) ou pour la réticulation chimique des fibres (résines de mélamine formaldé-
35 hyde, des résines de phénolformaldéhyde). Dans des conditions bien précises (température élevée, rayons riches en énergie), les combinaisons d'urée-formol, de mélamine-formol et de phénol-formol réticulent également le produit d'imprégnation.

Des ingrédients complémentaires, en quantités faibles, peuvent être ajoutés

40

a) Emulgateurs: pour la stabilisation de la dispersion et pour le réglage de la température souhaitée de coagulation.

b) Capteurs de métaux lourds (Fe, Co, Ni, Cu, Mn) comme par exemple éthylènediamine tetr(a)-acide
45 acétique.

Les ions de métaux lourds cités ci-dessus sont des poisons du caoutchouc.

c) Colorants et charges

Enductions de vernis

50

Un des aspects de l'invention, qui concourt lui aussi à l'ennoblissement du papier, est l'application du vernis de protection d'une face de la feuille. Ont été utilisés comme produits de base: des dispersions de PVC, de PVDC, de PVAC, d'ester de polyacryl, de polystyrène et d'autres matières polymères en dispersion aqueuse.

55 Pour l'hydrofugation et l'antiadhésion, on peut utiliser différentes préparations:

- soit celles à base de chrome trivalent complexées avec de l'acide stéarique

- soit celles à base de résines de mélamines et d'acides gras à longues chaînes (Sunsizer) qui donnent de bons vernis couvrant. Les résines les mieux adaptées sont les mélamines formol et les urée formol solubles

dans l'eau et réticulables. Ces enductions peuvent être appelées des enductions "release" employées couramment pour des rubans adhésifs.

EXEMPLES DE RECETTES D'ENDUCTION DE VERNIS	
	Quantités exprimées en M.S.
5	
	1) Latex Polysar PL 3540
	Butylstéarate
10	Arcopal N 300
	Nopco NDW
	Complexe stéarochlorure de chrome (Cr + + +)
	ou Sunsize 134/137
15	2) Latex DOW DL 86824
	Palatinol
	Sunsize 137
	Arcopal N100
	Nopco NDW
20	Chinaclay
	3) Latex Polysar PL 7560
	Palatinol C
	Latecol D
	Résine MF 400
25	Arcopal N300
	Nopco NDW
	Triéthanolaminemonostéarate

30 Pour avoir un bon accrochage des substances adhésives sur la feuille imprégnée, on procède à une imprégnation intégrale du papier en vue de constituer in pré-ancrage propre à améliorer l'efficacité et la tenue de la couche adhésive déposée ultérieurement.
Les formules de base suivantes ont été employées:

35

40

45

50

55

Exemples d'imprégnation

5	Prduits	<u>Concentration</u>		
		Commerciale	Humide	Sec
10	A) -Latex de caoutchouc			
	naturel	60,0 % MS	81,66	49,00
15	-Latex de polybutadiène-			
	styrène	45%	88,88	40,00
	-Emulgateur, neutre	20%	17,50	3,50
20	-Particules pigmentaires	15%	10,00	1,50
	-Kaolin, mi-fin	60%	166,66	100,00
25	-Acide polyacrylique, sel			
	d'ammonium	25%	6,00	1,50
	-Résine de phénol-formol	10%	45,00	4,20
30	-Antimousse	100,%	0,30	0,30
	-Eau		184,00	
35	pH 9/11 avec NH3		600,00	200,00

40

45

50

55

	B) -Latex de caoutchouc			
5	naturel	60%	133,33	80,00
	-Latex de polybutadiène			
	acrylonitril	42%	126,20	53,00
10	-Emulgateur, neutre	20%	10,00	2,00
	-Emulgateur, ionogène	20%	8,50	1,70
15	-Kaolin mi-fin	50%	300,00	150,00
	-Glycérine-ester de la			
	colophane (dispersée)	40%	18,75	7,50
20	-Antimousse	100%	0,30	0,30
	-Sel d'ammonium de			
	l'acide alginiques			
25	(NH ₄ alginate)	6%	91,70	5,50
	(bas poids moléculaire)			
30	-Eau		171,22	

35	-pH 9/11 avec NH ₃		860,00	300,00
	MS: matières sèches			

40 L'invention couvre également diverses variantes qui permettent par l'utilisation des résines élastomères notamment des latex naturels ou synthétiques d'obtenir une imprégnation de la feuille tout en adoptant un pH se situant dans une gamme plus large que précédemment évoqués et susceptible de se situer entre 3 et 33.

On peut en outre obtenir le film d'eau d'isolation relarguer depuis la coagulation de la résine, grâce à un choc thermique créé notamment par l'émission d'un rayonnement de longueur d'ondes appropriée.

45 Il est ainsi possible d'enrichir la feuille d'un primer ou pré-ancrage facilitant et optimisant la dépose de la masse adhésive ultérieure.

On a en effet constaté que les primer généralement déposés par les transformateurs sous forme d'une couche d'enduction ont tendance dans le temps, à cause de la migration des charges à appauvrir la capacité adhésive de la masse adhésive. Il en résulte un gain d'efficacité de la masse adhésive ancrée au papier ayant subi l'imprégnation de pré-ancrage selon l'invention.

50 Le procédé selon l'invention est donc facteur de l'amélioration de la qualité et de l'efficacité en même temps qu'une source d'économie substantielle; le transformateur peut en effet obtenir une efficacité identique tout en bénéficiant d'un gain de poids dans l'utilisation de la masse adhésive compris entre 15 et 30%.

55

Revendications

- 1 - Procédé de préparation par voie humide de matériaux en feuilles de structure fibreuse à base de cellulose, tels que des papiers, cartons, non tissés ou analogues, du type dans lequel la structure fibreuse en nappe est enrichie de matériaux d'ennoblissement constitués de polymères synthétiques et plus spécialement de résines du type élastomère ou plastomère, et de plus du type dans lequel la feuille humide formée sur la toile sans fin, passe dans une presse d'imprégnation, pour y recevoir un produit d'ennoblissement du type constitué d'une résine élastomère ou plastomère avant séchage sur des rouleaux chauffants, et le procédé est caractérisé en ce que le produit d'ennoblissement alimentant la presse d'imprégnation en vue de son imprégnation dans la feuille humide est constitué par une dispersion aqueuse d'une résine élastomère ou plastomère et en ce que ce bain liquide reçoit à titre d'adjuvant de fabrication un produit actif apte à provoquer la coagulation spontanée de ladite résine au-delà d'une température donnée avec relargage d'une quantité d'eau, ainsi apte à constituer une interface s'opposant à l'adhérence du produit élastomère sur le cylindre chauffant de séchage ultérieur
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on incorpore dans la préparation de la pâte à papier, en amont de la formation de la feuille, un premier apprêt en vue de l'accrochage ultérieur de la résine élastomère et ce premier apprêt est constitué d'un produit de rétention apte à abaisser le potentiel zeta de la masse.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit premier apprêt de rétention est constitué d'un polymère à longues chaînes polyélectrolyte.
- 4 - Procédé selon la revendication 2 ou la revendication 3, caractérisé en ce que ledit premier apprêt d'accrochage est choisi dans la famille comportant des dispersions de polychloroprène, polybutadiène-styrène, polyméthacrylate, polyacétate de vinyle.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la préparation de la pâte de départ comprend l'incorporation d'un second apprêt pour l'accrochage ultérieur de la résine élastomère, ce second apprêt étant constitué d'une résine élastomère synthétique, choisie différente et compatible avec la résine élastomère constituant le produit d'ennoblissement ou d'imprégnation ultérieure et présentée sous forme de dispersion aqueuse.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit second apprêt d'accrochage est introduit dans la pâte à papier après une période de temps supérieure à 15 minutes et de préférence de l'ordre de 20 minutes après l'introduction du premier apprêt.
- 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit second apprêt est choisi dans la famille comportant le polychloroprène, le polybutadiène acrylonitrile, le polyacrylate, le polyacétate de vinyle, le polybutadiène-styrène, ainsi que leur mélange ou leurs copolymères.
- 8 - Procédé selon l'une des revendication 1 à 7, caractérisé en ce que le bain d'imprégnation de la feuille papier par la dispersion aqueuse de résine élastomère ou plastomère, est maintenu à un pH inférieur à 5 et de préférence compris entre 4 et 4,5.
- 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'ajustement du pH se fait par adjonction d'acides, choisis dans le groupe comportant l'acide maléique et l'acide paratoluènesulfonique.
- 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le bain d'imprégnation alimentant la presse d'imprégnation est prévu à une concentration comprise entre 15 et 45% de matière sèche par rapport au total.
- 11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le bain d'imprégnation alimentant la presse d'imprégnation et contenant les dispersions de résines élastomères ou plastomères est réalisé à partir d'une dispersion aqueuse de résines choisies parmi le latex naturel, le polybutadiène acrylonitrile, le polyvinylacétate styrène, le copolymère butadiène acrylonitrile et styrène, les copolymères des esters acryliques et vinylacétate, ainsi que leur mélange ou copolymères.
- 12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les agents de coagulation de la résine élastomère sont constitués d'agents gélifiants tels que les produits de polycondensation des polyols aliphatiques à longues chaînes et plus spécialement les polyesters de propylène éthylène, le méthylester de l'alcool polyvinylique, les polyoxyéthylènes.
- 13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le bain d'imprégnation alimentant la presse d'imprégnation comporte des adjuvants constitués de régulateurs de viscosité tels que les alcools polyvinyliques, polyacrymalides, l'acide polyacrylique avec adjonction d'acide nitrique.
- 14 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que le bain d'imprégnation porte également des adjuvants de fabrication choisis parmi les agents adoucissants plastifiants et hydrophiles, tels que le polyglycol, le triétanolamine ou le glyoxal, les émulseurs pour ajuster la température de coagulation de la résine élastomère, des capteurs de métaux lourds telle que l'éthylènediamine tétra acide acétique ainsi que des colorants et charges.
- 15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comporte une phase d'enduction

après séchage, et sur au moins une face, à partir d'un vernis de protection choisi dans la famille comportant les dispersions de chlorure de polyvinyle, le polyvinylacétate, l'ester de polyacryle, de polystyrène en dispersion aqueuse.

16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en vue de conférer à une face du matériau ainsi réalisé des propriétés d'hydrofugation et d'anti-adhésion la face correspondante de la feuille reçoit une enduction de produit choisi dans la famille comportant les complexes d'acide stéarique et de chrome trivalent, les résines de mélamines, d'acides gras à longues chaînes, les mélamines-formols et les urées-formols solubles dans l'eau et réticulables.

17 - Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le relargage de l'eau d'isolation est provoqué par un choc thermique obtenu par l'émission d'une radiation de longueur d'ondes appropriée.

18 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le bain d'imprégnation est apte à conférer à la feuille de papier des propriétés de pré-ancrage permettant d'améliorer les propriétés d'adhérence de la couche adhésive déposée ultérieurement.

19 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le pH du bain d'imprégnation est ajusté en fonction de la résine élastomère choisie à une valeur comprise entre 4 et 11.

20

25

30

35

40

45

50

55



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0067076 (PAPETERIES DE JEAND'HEURS) * le document en entier * ---	17	D21H23/76 D21H25/06
A	US-A-2887431 (J.L. PIERSOL) * le document en entier * ---		
A	WO-A-8809845 (VALMET PAPER MACHINERY, INC.) * le document en entier * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21D D21H
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 07 SEPTEMBRE 1990	Examineur SONGY O.M.-L.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	