



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt : **92400359.3**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D21H 19/58**

⑳ Date de dépôt : **11.02.92**

③① Priorité : **25.02.91 FR 9102210**

④③ Date de publication de la demande :
02.09.92 Bulletin 92/36

⑧④ Etats contractants désignés :
BE CH DE ES GB IT LI NL

⑦① Demandeur : **SOCIETE FRANCAISE HOECHST**
Société anonyme dite:
Tour Roussel Hoechst 1 Terrasse Bellini
F-92800 Puteaux (FR)

⑦② Inventeur : **Trouve, Claude**
18 rue de la Grande
F-91330 Yerres (FR)
Inventeur : **Richard, Michel**
40 rue de la Madeleine
F-95290 l'Isle Adam (FR)
Inventeur : **Cabestany, Jean**
127 boulevard Maxime Gorki
F-93240 Stains (FR)

⑦④ Mandataire : **Rinuy, Santarelli**
14, avenue de la Grande Armée
F-75017 Paris (FR)

⑤④ **Procédé d'enduction des papiers et cartons et son application à l'obtention de papier présentant un bon lissé.**

⑤⑦ Procédé d'enduction des papiers et cartons, dans lequel l'on emploie comme agent d'enduction des polymères réticulés insolubles dans l'eau, contenant en proportions molaires à l'état polymérisé :
— de 50 à 99,995 % d'acide acrylique dont au moins 70 % est sous la forme d'acrylate d'ammonium,
— de 0,005 à 0,5 % d'acide bisacrylamidoacétique présentant environ le même taux de neutralisation que l'acide acrylique et,
— le complément à 100 % avec de l'acrylamide et application dans le couchage du papier.

La présente invention concerne un procédé d'enduction des papiers et cartons et son application à l'obtention de papier présentant un bon lissé.

Pour certains usages, notamment pour l'écriture, l'impression et plus particulièrement pour l'héliogravure, on recherche des papiers non rugueux présentant un bon lissé associé éventuellement à une bonne brillance. Bien entendu, ces propriétés particulières ne doivent pas être acquises au détriment des autres qualités du papier telles que, résistance mécanique à l'état sec ou humide autorisant des cadences de production élevées, bonne absorption des encres sans bavure, ni maculage, ni transpercement, opacité, blancheur. Il est connu de conférer aux papiers de la brillance par calandrage, associé à un choix judicieux des pigments. Quant au lissé, il est actuellement obtenu par un difficile compromis entre les coûts et les possibilités industrielles du papetier en fonction de l'état de surface du support et de son épaisseur, de la teneur et de la nature des matières solides de l'enduit, de l'appareillage d'enduction retenu, du poids de la dépose et des conditions de calandrage.

En conséquence, à partir d'un support donné, le papetier désirent obtenir un papier présentant un bon lissé, se trouve confronté à un problème qu'il tente de résoudre par un compromis nécessitant de nombreux essais onéreux.

Or, la demanderesse a découvert avec étonnement un nouveau procédé d'enduction des papiers en vue de leur conférer un bon lissé obviant à ces inconvénients.

Le procédé selon l'invention est caractérisé par l'emploi, comme agent d'enduction, de polymères réticulés, insolubles dans l'eau, contenant en proportions molaires, à l'état polymérisé :

- 50 à 99,995 % d'acide acrylique dont au moins 70 % est sous la forme d'acrylate d'ammonium,
- 0,005 à 0,5 % d'acide bisacrylamidoacétique présentant environ le même taux de neutralisation que l'acide acrylique.
- et le complément à 100 % avec de l'acrylamide.

L'invention a plus particulièrement pour objet les polymères tels que définis ci-dessus caractérisés en ce qu'ils contiennent en proportions molaires, à l'état polymérisé :

- 65 à 95 % d'acide acrylique dont au moins 90 % à l'état d'acrylate d'ammonium,
- 0,005 à 0,5 % d'acide bisacrylamidoacétique dont au moins 90 % est à l'état de bisacrylamidoacétate d'ammonium,
- et le complément à 100 % d'acrylamide.

Parmi ces derniers polymères, on peut citer plus particulièrement un polymère réticulé insoluble dans l'eau contenant en proportions molaires :

- environ 70 % d'acide acrylique neutralisé à pH = 6,2 avec de l'ammoniaque,
- 0,005 à 0,5 % d'acide bisacrylamidoacétique neutralisé à pH = 6,2 avec de l'ammoniaque,
- le complément à 100 % avec de l'acrylamide.

L'acide acrylique neutralisé à pH = 6,2 correspond à un taux de neutralisation supérieur à 90 % et l'acide acrylique neutralisé à pH = 5,2 correspond à un taux de neutralisation de 70 % environ. Ces taux de neutralisation sont déterminés par potentiométrie.

La présente invention a encore pour objet les compositions destinées à l'enduction du papier contenant, à titre de principe actif, un des polymères définis précédemment.

Ces compositions sont caractérisées par le fait que ce sont des dispersions autoréversibles, dont la taille moyenne des particules est inférieure à 20 μm , constituées d'une part, par une phase aqueuse, contenant un des polymères définis précédemment, dispersée dans une phase huileuse, et d'autre part, par au moins deux agents émulsifiants présentant une valeur globale de HLB supérieure à 10, au moins un de ces agents émulsifiants possédant une valeur HLB inférieure à 5.

La phase huileuse de la dispersion est constituée, par exemple, par un ou plusieurs hydrocarbures hydrophobes tels que l'hexane, le cyclohexane, les coupes d'essence minérale en $\text{C}_8\text{-C}_{13}$ à chaîne droite ou ramifiée telles que les huiles paraffiniques ou paraffiniques/naphténiques commerciales vendues sous la dénomination d'huile blanche SHELL, d'ISOPAR ou de SOLPAR.

La phase aqueuse dispersée représente environ 30 à 75 % du poids total de l'émulsion et elle contient en solution de 20 à 40 % en poids d'un polymère défini précédemment.

L'agent émulsifiant de valeur HLB inférieure à 5 est choisi parmi les agents émulsifiants connus, solubles dans les huiles, comme le monostéarate, le monooléate ou le sesquioléate de sorbitane, et il est contenu dans la dispersion en proportions de 2 à 8 % en poids par rapport au poids total de la dispersion aqueuse dispersée.

Les agents émulsifiants présents dans la dispersion doivent présenter une valeur globale de HLB supérieure à 10, il donc nécessaire d'employer un ou plusieurs agents émulsifiants possédant une valeur de HLB supérieure à 10, de manière à compenser la valeur HLB inférieure à 5 d'au moins un des agents émulsifiants. Ces agents émulsifiants de valeur HLB supérieure à 10 sont choisis parmi les agents émulsifiants connus, solubles dans l'eau, comme les alkylphénols éthoxylés, les dialkylsulfosuccinates de sodium, les savons dérivant

d'acides gras en C₁₀-C₂₂.

Les polymères définis précédemment et les compositions précitées les contenant, qui ne seraient pas connus, peuvent être préparés par les méthodes analogues à celles décrites pour la préparation des polymères et les compositions les contenant connus.

5 Les polymères définis précédemment et les compositions précitées peuvent être préparés notamment par polymérisation radicalaire au sein d'une émulsion eau dans huile. Ce type de polymérisation est largement décrit dans la littérature et il consiste à préparer, en présence d'un ou plusieurs émulsifiants solubles dans les huiles, une émulsion eau dans huile dont les particules ont une taille inférieure à 20 µm et contenant en solution
10 dans la phase aqueuse dispersée les monomères, puis après désoxygénation soigneuse de cette émulsion, d'effectuer la réaction de polymérisation avec un amorçage à l'aide d'un ou plusieurs générateurs de radicaux libres, puis enfin de refroidir la dispersion obtenue à la température ambiante après y avoir introduit une quantité suffisante de tensioactif(s) solubles dans l'eau, pour la rendre autoréversible.

L'émulsion eau dans huile de départ est préparée à l'aide d'agents émulsionnants eau dans huile connus à cet effet comme le monostéarate, le monooléate, le sesquioléate de sorbitane. Ces agents émulsionnants
15 doivent présenter une valeur HLB inférieure à 5 et ils sont contenus dans l'émulsion en proportions de 2 à 8 % en poids par rapport au poids total de la phase aqueuse.

La phase huileuse de la dispersion est constituée par exemple par un ou plusieurs hydrocarbures hydrophobes tels que l'hexane, le cyclohexane, les coupes d'essence minérale en C₈-C₁₃ à chaîne droite ou ramifiée
20 telles que les huiles paraffiniques ou paraffiniques/naphténiques commerciales vendues sous la dénomination d'huile blanche SHELL, d'ISOPAR ou de SOLPAR.

La phase aqueuse dispersée représente environ 30 à 75 % du poids total de l'émulsion et elle contient en solution de 20 à 40 % en poids de monomères.

La réaction de polymérisation est amorcée par un ou plusieurs agents générateurs de radicaux libres tels que les couples rédox, les azoïques comme l'acide azo-bis 4,4' (cyano-4 pentanoïque). Avantagusement,
25 comme couple rédox on peut utiliser le couple décrit dans le brevet français n° 2529895. La température de polymérisation dépend de l'amorceur de polymérisation choisi et peut varier dans des limites étendues, de 5° C à 100° C par exemple, mais en général la polymérisation est effectuée à pression normale à des températures de 10 à 80° C.

En fin de polymérisation, on introduit dans la dispersion obtenue un ou plusieurs agents tensioactifs dont
30 la valeur HLB est supérieure à 10. Il s'agit là essentiellement, de produits hydrophiles et hydrosolubles tels que les alkylphénols éthoxylés, des dialkylsulfosuccinates de sodium, des savons dérivant d'acides gras en C₁₀-C₂₂. Avantagusement, on utilise des nonylphénols éthoxylés avec de 6 à 12 moles d'oxyde d'éthylène. Dans la dispersion finale, on incorpore 2 à 8 % en poids par rapport au poids total de la dispersion d'un plusieurs agents tensioactifs présentant une valeur HLB supérieure à 10 de manière que la valeur de HLB globale des
35 tensioactifs présents dans la dispersion soit supérieure à 10.

Le procédé selon l'invention est particulièrement intéressant pour améliorer le lissé des supports papier. Pour cette application le procédé selon l'invention est mis en oeuvre très simplement sur un appareillage de couchage classique tel que, size-press, size-tub, calender sizing, etc, en incorporant dans la sauce de couchage contenant les pigments et les liants habituels ainsi qu'éventuellement d'autre additifs classiques, la
40 quantité nécessaire de polymère défini précédemment, pour obtenir le lissé souhaité.

Le polymère est utilisé sous forme de la composition précédemment définie. Dès son incorporation dans la sauce de couchage aqueuse contenant les ingrédients habituels tels que pigments, liants, à une dose de matières sèches comprise entre environ 50 et 75 % en poids, la composition contenant le polymère défini précédemment s'inverse immédiatement en libérant dans la sauce de couchage le polymère gonflé d'eau mais
45 insoluble dans l'eau. Les doses d'emploi exprimées en gramme de polymère sec par rapport au poids du support papier sec varient de 0,05 à 0,5 %.

Le procédé selon la présente invention permet d'améliorer considérablement l'état de surface des supports papier obtenus aussi bien avec une pâte chimique (pâte sans bois) qu'avec une pâte mécanique (pâte avec bois). Outre l'amélioration de l'état de surface et la diminution de la rugosité du papier, particulièrement pour
50 les papiers issus d'une pâte mécanique, le procédé selon l'invention permet d'améliorer les conditions de mise en oeuvre du couchage, notamment :

- en supprimant le transperçement du papier par la sauce de couchage avec pour conséquence l'élimination du blanchiment du backing-roll,
- en lubrifiant la lame : le couchage s'effectue beaucoup plus silencieusement et le confort du poste de
55 travail est, de ce fait, grandement amélioré,
- en améliorant la rétention d'eau dynamique sur le papier couché : la couche déposée sèche beaucoup plus lentement que dans les procédés classiques, ce qui entraîne un couchage plus régulier, sans masque ni bavure,

– en ne modifiant pratiquement pas la viscosité des sauces de couchage.

On a constaté que l'amélioration du lissé d'un support papier était notamment fonction du taux de réticulation du polymère utilisé. Pour un taux de réticulation inférieur à 0,005 % molaire d'acide bisacrylamidoacétique on n'obtient pratiquement pas d'amélioration du lissé. De même, à partir d'un taux de réticulation supérieur à 0,5 % molaire d'acide bisacrylamidoacétique, on n'observe plus d'amélioration du lissé.

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

EXEMPLE 1 - Exemple de comparaison

On dissout dans 200 g d'eau :

– 181,72 g (2,522 mole) d'acide acrylique pur
– 7 6, 82 g (1,081 mole) d'acrylamide pur puis on amène le pH de cette solution à pH = 6,2 par addition d'ammoniaque à 31 % en poids. On introduit ensuite dans cette solution, désignée par la suite S :

– 0,36 g de sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique,

– 0,03 g d'acide azo-bis 4,4'-(cyano-4 pentanoïque),

– la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un poids total de 709 g. On ajuste enfin le pH de cette solution à pH = 6,2. Le taux de neutralisation de l'acide acrylique déterminé par potentiométrie est d'environ 92 %.

Cette solution aqueuse est ensuite introduite sous agitation, à la température ambiante, dans une solution de 226,8 g d'huile Shell blanche 2748 et de 21,6 g de sesquioléate de sorbitane. L'émulsion obtenue est ensuite homogénéisée à l'aide d'une turbine puis elle est soigneusement désoxygénée pendant une heure par un barbotage d'azote. La réaction de polymérisation est ensuite amorcée sous agitation, à 10° C, par addition de 0,0136 g d'hydroperoxyde de cumène et de 0,024 g de chlorure de thionyle. La température du milieu réactionnel atteint 80° C en 20 minutes. On maintient une heure à cette température, puis on refroidit à 50° C et on incorpore 10 g de nonylphénol éthoxylé avec 8 moles d'oxyde d'éthylène, et 10 g de nonylphénol éthoxylé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène. La dispersion ainsi obtenue est refroidie à la température ambiante puis elle est filtrée. Les caractéristiques de cette dispersion sont données dans le tableau 1.

EXEMPLE 2-6

On reproduit l'exemple 1 en incorporant dans la phase aqueuse S les quantités suivantes d'acide bisacrylamidoacétique, désigné ABAA :

– Exemple 2 : 0,01 g (0,05 mmole)

– Exemple 3 : 0,07 g (0,35 mmole)

– Exemple 4 : 0,285 g (1,44 mmole)

– Exemple 5 : 0,57 g (2,87 mmoles)

– Exemple 6 : 1,14 g (5,75 mmoles)

Les caractéristiques physiques de ces différentes dispersions sont données dans le tableau I.

EXEMPLE 7

On dissout dans 200 g d'eau :

– 258,78 g (3,59 moles) d'acide acrylique pur

– 12,76 g (0,18 mole) d'acrylamide pur,

– 0,052 g (0,26 mmole) d'acide bisacrylamidoacétique.

On introduit ensuite dans cette solution :

– 0,36 g de sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique,

– 0,052 g d'acide azo-bis 4,4'-(cyano-4 pentanoïque),

– la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un poids total de 709 g. On ajuste enfin le pH de cette solution à pH = 5, 2 avec de l'ammoniaque à 31 % en poids. Le taux de neutralisation de l'acide acrylique déterminé par potentiométrie est d'environ 70 %.

Cette solution aqueuse est ensuite soumise à une réaction de polymérisation en émulsion eau dans huile selon le procédé décrit à l'exemple 1. Puis, en fin de polymérisation, la dispersion obtenue est traitée comme dans l'exemple 1. On obtient ainsi une dispersion dont les caractéristiques sont données dans le tableau I.

Dans la colonne A du tableau I sont mentionnés les concentrations molaires en ppm d'acide bisacrylamidoacétique présent dans le polymère. Dans la colonne B sont indiquées les viscosités Brookfield déterminées à 20° C, avec un appareil Brookfield RVT, à la vitesse 20, des différentes dispersions à 1 % en poids dans l'eau. Dans la colonne C sont indiquées les viscosités Brookfield déterminées à 20° C, avec un appareil

Brookfield RVT à la vitesse 20 des différentes dispersions à 1 % en poids dans de l'eau contenant 0,1 % en poids de chlorure de sodium. Toutes les viscosités sont exprimées en Pa.s. Toutes les dispersions présentent un taux de 30 % en poids de matières actives et elles possèdent une excellente stabilité à la sédimentation : aucun dépôt ou relargage après un mois de stockage à 20° C.

5

10

15

TABLEAU I			
EXEMPLES	A	B	C
1	0	8,85	7,6
2	14	11,5	8,7
3	100	32	14,8
4	400	40	13,5
5	800	72	4,1
6	1600	58	0,71
7	70		

20

EXEMPLES 8-24 et exemples de comparaison C1-C7

25

Dans ces exemples, on traite un support papier obtenu, soit avec une pâte chimique B1, soit avec une pâte mécanique B2, avec une sauce de couchage dont la composition en matières sèches exprimées en g est donnée dans le tableau II, sur un Heliocoater type MK IV de la Société Charlestown Engineering. Le poids de la dépose, ainsi que le pH et la viscosité de la sauce de couchage sont mentionnés également dans le tableau II. Le papier couché est ensuite soumis à un séchage par air chaud à 200° C pendant 20 secondes, puis son lissé est déterminé avec un appareil de mesure BEKK selon la norme française NF Q 03-012 de février 1974, et les résultats sont exprimés en seconde. Le lissé est d'autant meilleur que le temps est plus long.

30

35

Dans le tableau II, les poids sont exprimés en grammes et les viscosités, déterminées sur un appareil Brookfield RVT à 20° C, à la vitesse et avec l'axe recommandés pour la valeur indiquée, sont exprimés en mPa.s. Les modificateurs de rhéologie de la sauce de couchage sont, soit les produits décrits dans les exemples, soit de la carboxyméthylcellulose, désignée CMC, et commercialisée par la demanderesse sous la référence TYLOSE^R VCLL. Les liants L1 et L2 sont des liants couramment utilisés dans le couchage du papier ; le liant L1 est un latex SBR commercialisé par la société DOW FRANCE sous la référence DL 675 SBR et le liant L2 est un latex acrylique commercialisé par la demanderesse sous la référence MOWILIT DM 595. Le pH de la sauce de couchage est ajusté à la valeur indiquée avec de la soude à 10 %. L'angle de la lame de l'appareil de couchage est exprimé en degrés. Dans les exemples 8, 9 et C1 de comparaison, le lissé est déterminé visuellement par un examen visuel du papier couché ; pour ces trois exemples, l'exemple 9 donne un excellent lissé, l'exemple 8 donne un lissé légèrement inférieur à celui de l'exemple 9, et l'exemple C1 donne un mauvais lissé.

40

Les exemples 8-10 et C1, C2 de comparaison montrent l'intérêt du procédé selon l'invention. A poids d'une dépose identique sur un support papier identique, le procédé selon l'invention permet une amélioration sensible du lissé (58 contre 46) ce qui représente pour un même lissé une économie de dépose de 0,75 g/m².

45

Les exemples 11-14 et C3, C4 et C5 de comparaison confirment l'intérêt du procédé selon l'invention. A même extrait sec, la viscosité des bains utilisant le procédé selon l'invention est plus élevée, mais cela ne constitue pas un obstacle à leur application sur les supports ; les déposes obtenues sont homogènes et du même ordre. De plus, à viscosité sensiblement identique (680 +20 mPa.s), avec un extrait sec différent 62,2 % contre 52,8 %, le lissé est meilleur lorsqu'on utilise le procédé de l'invention.

Les exemples 15-17 et C6 de comparaison confirment également l'intérêt du procédé selon l'invention.

50

Les exemples 18-21 et C7 de comparaison permettent de mettre en évidence l'intérêt du procédé selon l'invention : par rapport à une carboxyméthylcellulose, le procédé selon l'invention permet d'obtenir un lissé supérieur d'environ 40 %.

Dans les exemples 22-24, on observe pour des déposes comparables, une légère baisse du lissé due à une augmentation du taux de réticulation du polymère.

55

TABLEAU II (Ière partie)

	C1	8	9	C2	10
Formulation de la masse de couchage					
- Pigment	100	100	100	80	80
carbonate de calcium				20	20
kaolin					
talc					
- Liant					
nature	L1	L1	L1	L2	L2
poids	12	12	12	5	5
- Modificateur de rhéologie					
nature		Ex7	Ex7		Ex7
poids	0	0,25	0,5	0	0,4
- Extrait sec	69,4	69,7	70,0	58,5	58,5
viscosité	1560	1200	2280	400	2400
mPa.s	9	9	9	9	9
- Ph					
- Support					
nature	B1	B1	B1	B2	B2
grammage	80	80	80	39	39
- Conditions opératoires					
vitesse	600	600	600	600	600
angle de la lame	62	62	62	62	62
épaisseur de la lame	0,245	0,245	0,245	0,254	0,254
mm					
- Résultats					
dépose	10	10	10	7,5	7,5
lissé				46	58

TABIEAU II (2ème partie)

	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17
Formulation de la masse de couchage															
- Pigment															
carbonate de calcium	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	100
kaolin	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	100
talc															
- Liant															
nature	L2	L2	L2	L2	L2	L2	L1								
poids	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	12	12
- Modificateur de rhéologie															
nature															
poids	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
- Extrait sec	62,2	60,8	58,2	56,2	54,2	52,2	50,2	48,2	46,2	44,2	42,2	40,2	38,2	36,2	34,2
en % pondéral															
viscosité	660	380	190	90	45	22,5	11,25	5,625	2,8125	1,40625	0,703125	0,3515625	0,17578125	0,087890625	0,0439453125
mPa.s															
- Ph	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
- Support															
nature	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2								
grammage	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39
- Conditions opératoires															
vitesse	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
m/min															
angle de la lame	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
en degrés															
épaisseur de la lame	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254	0,254
mm															
- Résultats															
dépose	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
g/m ²															
lissé	45	49	55	60	66	72	78	84	90	96	102	108	114	120	126

TABIEAU II (3ème partie)

	C7	18	19	20	21	22	23	24
Formulation de la masse de couchage								
- Pigment	100	100	100	100	100	100	100	100
carbonate de calcium								
kaolin								
talc								
- Liant	L1							
nature	12	12	12	12	12	12	12	12
poids								
- Modificateur de rhéologie	CMC	Ex1	Ex2	Ex3	Ex4	Ex4	Ex5	Ex6
nature	1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,6	0,6
poids	61,5	61,6	61,7	61,3	61,4	61,0	61,0	61,0
- Extrait sec	475	870	1580	770	210	750	345	210
viscosité	9	9	9	9	9	9	9	9
en % pondéral								
mPa.s								
- Ph								
- Support	B2							
nature	39	39	39	39	39	39	39	39
grammage								
g/m ²								
- Conditions opératoires								
vitesse	600	600	600	600	600	600	600	600
m/min								
angle de la lame	59	59	59	59	59	59	59	59
en degrés								
épaisseur de la lame	0,508	0,508	0,508	0,508	0,508	0,508	0,508	0,508
mm								
- Résultats	8,3	8,2	8,5	8,4	7,5	8,1	8,1	8,0
dépose	27	39	38	35	37	44,9	43,1	38,1
lissé								
g/m ²								

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Revendications

- 5
1. Procédé d'enduction des papiers et cartons, caractérisé en ce que l'on emploie comme agent d'enduction des polymères réticulés insolubles dans l'eau, contenant en proportions molaires à l'état polymérisé :
- de 50 à 99,995 % d'acide acrylique dont au moins 70 % est sous la forme d'acrylate d'ammonium,
 - de 0,005 à 0,5 % d'acide bisacrylamidoacétique présentant environ le même taux de neutralisation que l'acide acrylique et,
 - le complément à 100 % avec de l'acrylamide.
- 10
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les polymères contiennent en proportions molaires, à l'état polymérisé :
- de 65 à 95 % d'acide acrylique dont au moins 90 % est à l'état d'acrylate d'ammonium,
 - de 0,005 à 0,5 % d'acide bisacrylamidoacétique dont au moins 90 % est à l'état de bisacrylamidoacétate d'ammonium et,
- 15
- le complément à 100 % d'acrylamide.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les polymères contiennent en proportions molaires, à l'état polymérisé :
- environ 70 % d'acide acrylique neutralisé à pH = 6,2 avec de l'ammoniaque,
- 20
- de 0,005 à 0,5 % d'acide bisacrylamidoacétique neutralisé à pH = 6,2 avec de l'ammoniaque et,
 - le complément à 100 % avec de l'acrylamide.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les polymères utilisés sont contenus dans une dispersion eau dans huile autoreversible dont la taille moyenne des particules est inférieure à 20 µm.
- 25
5. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans le couchage du papier et des cartons.
- 30
6. Application du procédé selon la revendication 5, caractérisée par le fait que l'on utilise pondéralement de 0,05 à 100 % de polymères secs tels que définis dans la revendication 1 par rapport au poids de matières sèches présentes dans la sauce de couchage.

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 0359

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)
Y	EP-A-0 325 065 (SOCIETE FRANÇAISE HOECHST) * page 2, ligne 1 - ligne 3 * * page 3, ligne 18 - ligne 37 * ---	1-6	D21H19/58
Y	EP-A-0 057 857 (BASF AG) * abrégé * -----	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21H
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27 MAI 1992	Examineur SONGY Odile
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1501 03/82 (P/0402)