



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92400961.6**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **D21H 19/58**

㉔ Date de dépôt : **07.04.92**

③① Priorité : **15.04.91 FR 9104565**

④③ Date de publication de la demande :  
**21.10.92 Bulletin 92/43**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**AT DK ES FR GB IT NL SE**

⑦① Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE**  
**25, quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑦② Inventeur : **Joanicot, Mathieu**  
**3, Venelle du gué**  
**F-94240 La Haye en Rose (FR)**  
Inventeur : **Lavallee, Jean-Pierre**  
**17bis, rue Carlin**  
**F-95390 Saint Prix (FR)**  
Inventeur : **Reeb, Roland**  
**2, allée des Pléiades**  
**F-77410 Gressy (FR)**

⑦④ Mandataire : **Seugnet, Jean Louis et al**  
**RHONE-POULENC CHIMIE Direction de la**  
**Propriété Industrielle 25, Quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cedex (FR)**

⑤④ **Composition aqueuse pour couchage de papier comportant un latex alcaligonflant sensiblement insoluble.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition aqueuse pour le couchage du papier à pH alcalin entre 4 et 7 comportant :

- un latex polymère A insoluble et non alcaligonflant ayant un diamètre moyen de particules  $\Phi_A$  compris entre 60 et 300 nm.
- un latex polymère B alcaligonflant insoluble ayant un diamètre de particules  $\Phi_B$  compris entre 20 et 150 nm mesuré à pH compris entre 2 et 4 et capable de gonfler au moins 1,5 fois en diamètre, en milieu alcalin.
- un pigment minéral C comprenant au moins 40 % en poids de  $\text{CaCO}_3$ .

La présente invention concerne une composition aqueuse pour couchage de papier comportant un latex alcaligonflant sensiblement insoluble dans l'eau.

Par composition pour couchage de papier, on désigne généralement une composition aqueuse d'enduction renfermant essentiellement une charge (pigment), un liant et éventuellement divers adjuvants.

5 Une telle composition est appliquée sur le papier en vue de modifier les propriétés de surface notamment la blancheur, la brillance, l'imprimabilité, etc...

Il est maintenant d'un usage courant dans l'industrie du papier, d'utiliser comme liant essentiellement un latex de polymère organique synthétique, filmogène, sous forme d'une émulsion aqueuse.

10 Il est important, notamment pour contrôler le séchage et améliorer l'imprimabilité, que l'eau de la composition de couchage et les composés hydrosolubles contenus dans cette eau, ne soient pas transférés rapidement de la composition de couchage à l'intérieur du substrat papier. Pour ce faire, on utilise habituellement un hydrocolloïde ou un agent épaississant naturel tel que la carboxyméthylcellulose, ou synthétique tels que l'alcool polyvinylique et les latex alcalisolubles.

15 On définit la rétention d'eau d'une composition de couchage de papier, comme étant la capacité de la composition à résister à ce transfert d'eau.

Il est nécessaire que cette rétention d'eau soit importante et bien réglée, car, dans le cas contraire, la composition centésimale de la composition de couchage varie très rapidement au moment de l'enduction, entraînant une modification complète des propriétés rhéologiques de celle-ci, en dégradant sa machinabilité (runnability).

20 Par latex alcaligonflant, on entend selon l'invention, un latex gonflant aux alcalis (en particulier, soude, potasse, ammoniacale) contenus ou ajoutés dans l'émulsion aqueuse. Ces latex permettent de réaliser des compositions de couchage dont les viscosités augmentent avec le pH dans la plage alcaline.

L'utilisation de latex alcaligonflant améliore la rétention de l'eau et les propriétés rhéologiques de la composition de couchage.

25 De tels latex alcaligonflants insolubles sont par exemple décrits par FR-A 2.444.114 à partir d'un copolymère styrène/butadiène/acide acrylique dont la viscosité du bain de couchage est stabilisée par addition d'un polyalkylène-glycol ainsi que dans le brevet US-A 3.793.244 où l'acide acrylique est remplacé par l'acide itaconique.

30 FR-A 2.006.324 décrit une composition aqueuse de couchage pour papier comportant un mélange de latex constitué de :

- 80 à 99 % en poids d'un latex insoluble et non alcaligonflant, et
- 1 à 20 % en poids d'un latex insoluble et alcaligonflant rendu insoluble par la présence de butadiène-1,3.

35 Cependant, le butadiène-1,3 est très hydrophobe ce qui nécessite l'utilisation de quantités importantes de monomères acides qui sont la cause du passage en solution de polymère, ce qui a pour conséquence d'augmenter fortement la viscosité du bain et de dégrader le pouvoir liant.

En outre, ce brevet n'enseigne ni la taille des particules de latex ni le fait que le pigment doit nécessairement comporter au moins 40 % de  $\text{CaCO}_3$ .

La présente invention a pour but de proposer une composition de couchage pour papier présentant une meilleure rétention d'eau et une meilleure machinabilité.

40 Elle a également pour but de proposer une composition de couchage présentant une machinabilité améliorée c'est-à-dire présentant un extrait sec de couchage élevé associé à une viscosité convenable c'est-à-dire faible et ne variant que faiblement durant l'enduction.

Elle a également pour but de proposer une composition de couchage du type ci-dessus qui présente une brillance améliorée, malgré l'utilisation de carbonate, aussi bien en ce qui concerne le papier et l'encre d'imprimerie.

45 Elle a également pour but de proposer une composition de couchage du type ci-dessus présentant une réduction sensible du refus d'encre et du moutonnement à l'état humide.

Elle a également pour but de proposer une composition du type ci-dessus dont le pigment comporte au moins 40 % de  $\text{CaCO}_3$  en ayant la brillance acceptable tout en présentant une rétention d'eau convenable et un extrait sec élevé.

50 Elle a également pour but de proposer une composition du type ci-dessus pouvant être totalement exempte d'épaississants naturels ou synthétiques.

Elle a également pour but de proposer une composition du type ci-dessus dont la partie liante est un mélange de deux latex insolubles dans l'eau dont l'un est alcaligonflant, ledit mélange étant stable au stockage à un pH neutre ou légèrement acide.

55 Elle a également pour but de proposer une composition du type ci-dessus présentant une rétention d'eau élevée sans augmentation concomitante de viscosité de la phase aqueuse due à une solubilisation partielle significative du latex alcaligonflant carboxylé.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet une composition aqueuse pour le couchage du papier à pH alcalin comportant :

- un latex polymère vinylique A insoluble et non alcaligonflant ayant un diamètre moyen de particules  $\phi_A$  compris entre 60 et 300 nm.

- un latex polymère B alcaligonflant ayant un diamètre moyen de particules  $\phi_B$  compris entre 20 et 150 nm mesuré à un pH compris entre 2 et 4 et capable de gonfler au moins 1,5 fois en diamètre, en milieu alcalin.

- un pigment minéral C comprenant au moins 40 % en poids de  $\text{CaCO}_3$ .

De préférence, le rapport  $\phi_A/\phi_B$  mesuré à un pH compris entre 2 et 4 est compris entre 1,4 et 6, de préférence entre 1,8 et 3,0 de façon encore plus préférée ce rapport est voisin de 2.

Le latex A est un latex filmogène sensiblement insoluble et non alcaligonflant dans les solutions alcalines de pH supérieur à 8, de préférence supérieur à 9 et inférieur à 13.

Le latex A peut être en fait un latex de polymère organique utilisé habituellement pour le couchage du papier, dans la mesure où c'est un latex filmogène, sensiblement insoluble et non alcaligonflant dont le diamètre  $\phi_A$  des particules de polymère est compris entre 60 et 300 nm.

Le latex A est, de préférence un copolymère à base de styrène/butadiène-1,3. Sont plus particulièrement appropriés les copolymères à base de 25 à 60 % en poids de butadiène, 40 à 75 % en poids de styrène et de 0 à 6 % de monomères à insaturation éthylénique comportant au moins une fonction acide carboxylique et leurs monoesters avec un alcool en  $C_1 - C_8$ .

Des exemples d'acides carboxyliques monomères utilisables sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou son dimère, l'acide fumarique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide maléique ainsi que les monoesters des acides ci-dessus avec des alcools en  $C_1 - C_8$ , tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle et le méthacrylate de n-butyle.

Ces latex et leur procédé de préparation sont bien connus de l'homme du métier et sont décrits dans de nombreux documents brevets. Il est ainsi connu que, lors de la préparation de ces latex, il est recommandé d'ajouter entre 0,1 et 2 % en poids par rapport au poids total des monomères, d'agent de transfert (limiters de chaîne) tels que le tert-dodécylmercaptan ou le laurylmercaptan ou des dérivés halogénés tels que le tétrachlorure de carbone.

Le latex B est de préférence un copolymère : monoester d'acide carboxylique à insaturation éthylénique/ acide carboxylique à insaturation éthylénique/vinylaromatique et/ou nitrile vinylique.

Comme monoester d'acide carboxylique à insaturation éthylénique, on recommande d'utiliser les acrylates, les méthacrylates, les fumarates et les maléates des alcools méthylique, éthylique, isopropionique, propionique, isobutylique, n-butylique, tert-butylique et éthyl-2 hexylique.

Comme acide carboxylique à insaturation éthylénique, on peut utiliser un acide ou un mélange d'acides ci-dessus cités pour le latex A, à savoir de préférence, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide maléique.

Le latex B comporte en outre un troisième monomère choisi parmi un monomère vinylaromatique tel que le styrène et le méthylstyrène et/ou un nitrile vinylique tel que l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Le latex B comporte également un monomère comportant au moins 2 insaturations éthyléniques et jouant le rôle d'agent de réticulation incorpore lors de la polymérisation des monomères. Cet agent de réticulation peut être notamment choisi parmi le di(méth)acrylate d'éthylène glycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le tri(méth)acrylate de triméthylolpropane, le (méth)acrylate d'allyle, le diallylmaléate, le triallylcyanurate, le divinylbenzène et le méthylène-bis acrylamide.

Les agents de réticulation sont utilisés, de préférence à raison de 0,1 à 5 % de préférence de 0,2 à 1 % en poids par rapport au poids total de monomère, les agents réticulants préférés étant le diméthacrylate d'éthylèneglycol et le divinylbenzène.

L'homme de l'art, par des expériences de routine n'aura aucune difficulté à adapter le pourcentage de réticulant en fonction plus particulièrement de la teneur en monomère carboxylé et du gonflement souhaité du latex B.

Un latex B convenant plus particulièrement est un copolymère comprenant 55 à 65 % en poids d'ester d'acide carboxylique insaturé, de préférence l'acrylate d'éthyle, 10 à 20 % en poids d'acide carboxylique insaturé, de préférence l'acide méthacrylique, 20 à 32 % en poids de styrène et 0,1 à 5 % en poids d'agent de réticulation.

Un mélange de monomère particulièrement adapté comporte 58 à 60 % en poids d'acrylate d'éthyle, 14 à 16 % en poids d'acide méthacrylique et 25 à 27 % en poids de styrène et 0,2 % à 1 % en poids d'agent de réticulation.

La polymérisation du latex B est réalisée, de manière connue en soi, en une ou plusieurs étapes.

Toutes les techniques classiques de polymérisation en dispersion peuvent être utilisées.

Ainsi, les monomères peuvent être préémulsionnés avec de l'eau en présence d'un agent émulsifiant anio-

nique ou non ionique, dont on utilise habituellement environ de 0,01 à 10 %, calculés sur la base du poids de monomères totaux. Un initiateur de polymérisation du type générateur de radicaux libres, tel que du persulfate d'ammonium ou de potassium, peut être utilisé seul ou en combinaison avec un accélérateur, tel que du métabisulfite de sodium ou du thiosulfate de sodium, du formaldéhyde sulfoxyde de sodium ainsi que des ions métalliques (fer, cobalt, cuivre...). Peuvent également être utilisés des générateurs de radicaux libres tels les azoïques (2,2'-azobisisobutyronitrile, 4,4'-azobis (4-cyanopentanoïque acide)...) ou les peroxydes tel l'eau oxygénée ou l'hydroperoxyde de tertiobutyle ou l'hydroperoxyde de cumène en association avec un réducteur.

L'initiateur et l'accélérateur, constituant conjointement ce qui est habituellement dénommé catalyseur, sont utilisables à raison de 0,1 à 2 % chacun sur la base du poids de monomères à copolymériser. La température de polymérisation peut être comprise entre 30°C et 100°C, plus favorablement entre 50°C et 90°C.

Comme exemples d'agents émulsifiants, on peut notamment citer des sels de métal alcalin et d'ammonium d'alkyl-, aryl-, alkylaryl et arylalkyl sulfonates et sulfates, ou de polyéther-sulfate ; les phosphates et phosphonates correspondants ; et des acides gras, esters, alcools, amines, amides et alkylphénols éthoxylés.

Il est également nécessaire de réticuler le polymère en cours de polymérisation. Pour cela, on incorpore en cours de polymérisation des agents réticulants qui sont des monomères ayant plusieurs, c'est-à-dire au moins 2 insaturations éthyléniques, en quantité allant de 0,1 à 5 %. Des exemples de tels monomères comprennent le di(méth)acrylate d'éthylène glycol, le diacrylate de tripopylène glycol, le tri(méth)-acrylate de triméthylolpropane, le (méth)acrylate d'allyle, le diallylmaléate, le triallylcyanurate, le divinylbenzène, le méthylène-bis acrylamide.

Il est possible de polymériser un monomère ou une partie des monomères, dans une première étape, puis d'ajouter par la suite les autres monomères de manière à former des particules hétérogènes. C'est ainsi qu'une partie ou la totalité des monomères à base d'acide carboxylique peut être ajoutée en continu ou par fractions après le départ de la polymérisation afin d'assurer qu'une quantité suffisante de groupes acides se situe à la surface des particules de polymère formées au cours de la polymérisation.

Après polymérisation, le latex B peut être ajusté à un pH neutre ou légèrement acide compris entre 4 et 7 à l'aide d'une ou plusieurs bases telles que les hydroxydes alcalins, l'ammoniaque ou des amines organiques hydrosolubles comme la 2-amino 2-méthylpropanol, le diéthylaminoéthanol ou encore des ammoniums quaternaires comme l'hydroxyde de tétrabutylammonium.

On utilise de préférence de 5 à 25 %, de préférence 10 à 15 % en poids de latex B par rapport au total des extraits secs des latex A et B. Si la teneur en latex B est inférieure à 5 %, la rétention sera insuffisante et si elle est supérieure à 25 %, la viscosité de la composition de couchage sera trop élevée. Par ailleurs, la composition aqueuse de couchage a une concentration en extraits secs c'est-à-dire en matières solides (pigment plus particules de latex A et B) comprise de préférence entre 60 et 80 % en poids, de préférence entre 65 et 75 %.

Le latex A peut présenter un extrait sec compris en 40 et 60 % en poids de préférence entre 50 et 55 %. Le latex B présente avantageusement un extrait sec compris entre 30 et 50 % et de préférence entre 40 et 45 % en poids.

Par ailleurs pour 100 parties en poids de pigment, il y a de 5 à 20 parties d'extraits secs de latex A et 8, de préférence entre 7 et 15 parties.

Au moins 40 % en poids du pigment est constitué de  $\text{CaCO}_3$ , le reste étant choisi parmi les pigments minéraux choisis habituellement pour le couchage du papier tel que l'argile naturelle ou calcinée, le kaolin, le sulfate de baryum, l'oxyde de titane, le talc, l'alumine hydratée, la bentonite et le sulfoaluminate de calcium (blanc satin). De préférence tout le pigment est constitué par du  $\text{CaCO}_3$  broyé et/ou de précipitation éventuellement traité par un ester d'acide gras tel que le stearate de calcium.

Selon un mode de réalisation préféré, en particulier pour un précouchage, au moins 50 % en poids du pigment présente une granulométrie inférieure à 2  $\mu\text{m}$  de préférence inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , le reste ayant une granulométrie comprise entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ .

Les pigments de granulométrie fine peuvent être avantageusement constitués de  $\text{CaCO}_3$  de précipitation, du kaolin, de l'argile calcinée ou de l'alumine hydratée, les pigments de granulométrie plus grossiers sont généralement constitués de  $\text{CaCO}_3$  et de baryte (sulfate de baryum naturel broyé).

Les compositions de couchage selon l'invention ont, avant l'addition d'alcali (de préférence  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{NaOH}$  de façon à atteindre un pH compris entre 8 et 13 de préférence entre 9 et 10), ont une viscosité apparente comprise entre 50 et 1000 mPa.s à 25°C.

Ces mêmes compositions après addition d'alcali ont une viscosité apparente comprise généralement entre 4000 et 25000 mPa.s à 25°C de préférence entre 5000 et 10000 mPa.s. (Brookfield 10 t/mn).

On peut également remplacer tout ou partie du pigment minéral, tout en conservant au moins 40 % de pigment en  $\text{CaCO}_3$ , par des pigments polymère plastiques dont la granulométrie est comprise entre 0,05 et 1  $\mu\text{m}$  tels que décrits dans FR-A 2.009.372 et US-A 4.069.188 cités comme référence.

Pour préparer le liant, on prépare l'émulsion de latex A, l'émulsion de latex B et on recommande d'ajouter

en homogénéisant l'émulsion de latex B dans l'émulsion de latex A, en ayant au préalable régler le pH du latex A entre 4 et 7, de préférence entre 5,5 et 6,5.

Le mélange des latex A et B, de préférence préparés comme ci-dessus, est stable au stockage à un pH compris de préférence entre 5 et 7 pendant au moins plusieurs mois. Par stable au stockage, on entend principalement selon l'invention que l'on ne constate aucune évolution sensible de la viscosité, de la granulométrie des émulsions et du pH du mélange. A ce mélange de latex est incorporé, par simple mélange et sans précautions particulières, à la dispersion pigmentaire à base de  $\text{CaCO}_3$  définie ci-dessus. On règle le pH entre 8 et 13 et de préférence entre 9 et 10 et la composition de couchage est prête à l'emploi.

Les compositions de couchage selon l'invention peuvent être utilisées telles quelles sans addition de liants naturels classiques tels que la caséine, l'amidon, la carboxyméthylcellulose ou d'épaississants synthétiques tels que l'alcool polyvinylique et les latex alcalisolvables comme par exemple décrit par US-A 4.397.984 ; elles sont plus particulièrement recommandées pour les papiers couchés et sont utilisées plus particulièrement pour l'impression en roto offset, en offset et en lithographie.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées à raison de 5 à 30 g, de préférence 10 à 20 g de composition par  $\text{m}^2$  (1 face) de papier.

On peut utiliser une seule couche ou plusieurs, on peut également utiliser un papier précouché.

Dans ce qui suit ou ce qui précède sauf indications contraires les viscosités sont des viscosités Brookfield mesurées à 23°C. Par ailleurs sauf indications contraires tous les % et parties sont en poids.

## 20 EXEMPLE 1 : SYNTHÈSE DU LATEX B

On prépare le latex B dans un réacteur en inox muni d'une double enveloppe et d'une agitation type "impeller". Dans le réacteur à froid on charge les ingrédients suivants :

Eau : 164 parties en poids,

25 Alkylbenzène sulfonate : 0,5 parties en poids.

Cette solution d'émulsifiant est portée à 82°C puis on introduit successivement :

Persulfate d'ammonium : 0,2 parties en poids,

Eau : 1 partie en poids.

puis un mélange monomère avec un débit constant sur une durée de 4 h 30 composé de :

30

**Acrylate d'éthyle : 59 parties en poids,**

**Styrène : 24,5 parties en poids,**

35 **Acide méthacrylique : 16 parties en poids,**

**Diméthacrylate d'éthylèneglycol : 0,5 parties en poids.**

Après 15 minutes d'introduction du mélange monomère on ajoute également une solution aqueuse sur une durée de 4 h 45 mn d'un mélange suivant :

40

**Eau : 4 parties en poids,**

45 **Alkylaryléther sulfate d'ammonium : 1 partie en poids,**

**à 25 molécules d'oxyde d'éthylène**

**Persulfate d'ammonium : 0,2 parties en poids.**

50 La température du milieu réactionnel est maintenue constante à 82°C pendant toute la durée de la polymérisation.

Deux heures après la fin de l'introduction de la solution contenant le catalyseur ainsi que l'émulsifiant, ce latex est refroidi à température ambiante.

Caractéristiques du latex B :

55

ES = 40,2 %. (extrait sec)

Viscosité BROOKFIELD (50 t/mn) : 400 mPa.s

pH = 2,3,

Granulométrie ~ 60 nm (microscopie électronique à transmission).

**EXEMPLE 2 : CARACTERISATION DU GONFLEMENT DU LATEX B EN FONCTION DU PH**

Le latex B obtenu à l'exemple 1 est neutralisé avec de l'ammoniaque diluée (2 %).

On mesure l'évolution de la taille de particules en fonction du pH par diffusion de la lumière quasiélastique à l'aide d'un NANO-SIZER® de la Société COULTER.

De façon à conserver le pH du latex constant, on le dilue dans des solutions tampons dont le pH est identique à celui du latex. Les solutions tampons sont préparées d'après le HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS Section D.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

**T A B L E A U 1**

| pH  | GRANULOMETRIE (nm) |
|-----|--------------------|
| 2,3 | 68                 |
| 4   | 69                 |
| 5,6 | 77                 |
| 6,4 | 82                 |
| 7,2 | 93                 |
| 8,2 | 112                |
| 8,5 | 132                |
| 9,2 | 170                |
| 10  | 175                |

**EXEMPLES 3 ET 5 ET EXEMPLES COMPARATIFS 4 ET 6 :**

Pour préparer une composition de couchage, on part des ingrédients ci-après :

**. Latex A**

On part d'un latex A ayant la composition suivante :

styrène : 59,5 % en poids,  
butadiène-1,3 : 37,0% en poids  
acide acrylique : 3,5 % en poids,

Le polymère contient en outre 1 % en poids de tert-dodécylmercaptan par rapport au poids total des 3 monomères ci-dessus.

Granulométrie moyenne : 130 nm,

pH : 5,5

5 Viscosité : (50 t/mn) : 300 mPa.s.

Ce latex A est sensiblement insoluble et non-gonflant dans une dispersion aqueuse (slurry) d'hydroxyde d'ammonium à pH 9.

. Carbonate de calcium :

10

On utilise 2 carbonates de calcium différents C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> en barbotine aqueuse à 70 % en poids de carbonate.

C<sub>1</sub> présente 90 % de particules ayant une granulométrie inférieure à 2 µm et 60 % de particules ayant une granulométrie inférieure à 1 µm.

15 C<sub>2</sub> présente 95 % de particules ayant une granulométrie inférieure à 2 µm et 78 % de particules ayant une granulométrie inférieure à 1 µm.

. Carboxyméthylcellulose : CMC est utilisée dans les exemples comparatifs 4 et 6 à la place du latex B.

. Dispex N40® : sel de sodium d'un polyacrylate de bas poids moléculaire.

20

Pour réaliser la composition de couchage de l'exemple 3, on mélange les ingrédients ci-après dont les parties en poids sont calculées sur une base sèche.

|    |                      |   |       |                  |
|----|----------------------|---|-------|------------------|
| 25 | C <sub>1</sub>       | : | 100   | parties,         |
|    | D <sub>1</sub>       | : | 0,30  | partie,          |
|    | Latex A              | : | 8,50  | parties,         |
|    | Latex B              | : | 1,50  | partie,          |
| 30 | Extrait sec          | : | 73,50 | (%),             |
|    | pH                   | : | 9,5,  |                  |
| 35 | Viscosité (10 t/mn)  | : | 4400  | mPa.s,           |
|    | Viscosité (100 t/mn) | : | 1050  | mPa.s,           |
|    | Rétention d'eau      | : | 40    | s,               |
|    | Pression de lame     | : | 4.    | (unité relative) |

40

On disperse C<sub>1</sub> dans de l'eau dans un mélangeur à grande vitesse en présence de D<sub>1</sub> qui sert d'agent dispersant pour C<sub>1</sub> et on ajoute le mélange de latex A et de latex B en ayant réglé au préalable le pH du latex A entre 6 et 6,5.

45 On règle la teneur en matière solide à 73,50 % en poids, puis on porte le pH du mélange à 9-10 par addition d'une solution d'ammoniaque et on mesure la viscosité et la rétention d'eau du mélange.

On évalue la rétention d'eau par mesure conductimétrique de la vitesse de traversée d'un papier buvard par l'eau relarguée par le bain de couchage. Ce test connu sous le nom de test Warren est décrit dans la revue TAPPI, Volume 41, N° 2, page 77 de février 1958.

50 On couche du papier sur une machine pilote Bachofen® qui est une machine de couchage à râcle à grande vitesse ; l'angle de la lame est de 45°C ; la vitesse de couchage est de 300 m/mn, la vitesse du rouleau encreur est de 70 m/mn, le séchage à l'air sec se fait à 185°C ; on dépose 11 g/m<sup>2</sup> de matière sèche. L'humidité relativement au papier couché est de 4,5 %.

55 Sur le papier couché et imprimé on mesure après 24 h de séchage la brillance du papier (75°) et la brillance de l'encre (75°) à l'aide d'un brillancemètre ERICHSEN® et d'une presse PRUFBAU® dont la force d'impression est réglée à 800 N.

Sur le papier couché, on apprécie également la résistance à l'arrachage sec selon la norme TAPPI Standard T-499. On utilise pour cela une encre LORILLEUX® 3805 ou 3808 en utilisant une presse IGT électrique dont la vitesse finale est réglée à 2 m/s.

La résistance à l'arrachage humide se fait avec une encre LORILLEUX® 3801 sur une presse PRUFBAU® sous une force d'impression de 800N à une vitesse de 0,5 m/s.

On mesure la densité optique (DO) de la plage encrée noir humide et la densité optique (DO) de la plage humide arrachée. La note d'arrachage humide est donnée par le rapport de la DO de la partie humide sur la DO de la partie sèche.

Le refus d'encre permet d'apprécier la répulsion de l'encre par l'eau lors de l'impression offset d'un papier couché humide. On utilise pour cela une presse PRUFBAU® munie d'un dispositif de mouillage et de l'encre HUBER® n°1 à une force d'impression de 800 N.

On mesure la DO de la plage encrée non humide et la DO de la plage humide.

Le refus d'encre est alors le rapport de la moyenne de la densité optique de la partie sèche sur la moyenne de la densité optique de la partie humide.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

Pour réaliser les compositions de couchage des exemples comparatifs 4 et de l'exemple 5, on procède exactement comme à l'exemple 3 sauf qu'on modifie la composition de couchage conformément aux indications du tableau 2. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

Du tableau 2, il apparaît que le remplacement de la CMC par le latex B permet un léger gain en extrait sec et surtout d'obtenir une rétention d'eau 2 fois plus élevée.

On obtient également un gain de brillance du papier et d'encre en particulier dans le cas de C<sub>1</sub>. Par ailleurs le pouvoir liant de la composition de couchage est, dans le cas des exemples 3 et 5 au moins équivalent si ce n'est supérieur (arrachage sec) à celui des compositions des exemples comparatifs 4 et 6 comportant de la CMC à la place du latex B.

T A B L E A U 2

|    |                                                  |         |         |          |          |
|----|--------------------------------------------------|---------|---------|----------|----------|
| 5  | EXEMPLE                                          | 3       | 4       | 5        | 6        |
|    | C <sub>1</sub> (partie)                          | 100     | 100     | 0        | 0        |
| 10 | C <sub>2</sub> (partie)                          | 0       | 0       | 100      | 100      |
|    | Dispex N40* (partie)                             | 0,30    | 0,30    | 0,30     | 0,30     |
|    | Latex A (partie)                                 | 8,50    | 9,50    | 8,50     | 9,50     |
| 15 | Latex B (partie)                                 | 1,50    | 0       | 1,50     | 0        |
|    | CMC (partie)                                     | 0       | 0,50    | 0        | 0,50     |
|    | Extrait sec %                                    | 73,5    | 71,2    | 66       | 66       |
| 20 | pH                                               | 9,5     | 8,5     | 9,5      | 8,5      |
|    | Viscosité (10 t/mn)                              | 4400    | 5200    | 7300     | 10500    |
| 25 | Viscosité (100 t/mn)                             | 1050    | 1000    | 1400     | 1600     |
|    | Rétention d'eau (s)                              | 40      | 20      | 25       | 12       |
| 30 | Pression de lame<br>(unité relative)             | 4,0     | 4,0     | 2,0      | 3,0      |
|    | Brillance du papier<br>à 75°C en %               | 60      | 58      | 66       | 63       |
| 35 | Brillance de l'encre<br>à 75°C en %              | 74      | 69      | 60       | 60       |
|    | Arrachage sec (cm/s)<br>encre 3805<br>encre 3808 | 70<br>- | 50<br>- | -<br>130 | -<br>130 |
| 40 | Arrachage humide<br>encre 3801                   | 9,5     | 9,5     | 8,5      | 8,5      |
| 45 | Refus d'encre                                    | 1,3     | 1,0     | 5        | 4        |

50

### Revendications

- 55 1. Composition aqueuse pour le couchage du papier à pH alcalin comportant :
- un latex polymère A insoluble et non alcaligonflant ayant un diamètre moyen de particules  $\Phi_A$  compris entre 60 et 300 nm.
  - un latex polymère B alcaligonflant insoluble ayant un diamètre de particules  $\Phi_B$  compris entre 20 et

150 nm mesure à un pH compris entre 2 et 4 et capable de gonfler au moins 1,5 fois en diamètre, en milieu alcalin.

- un pigment minéral C comprenant au moins 40 % en poids de  $\text{CaCO}_3$ .

- 5     2. Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport  $\Phi_A/\Phi_B$ , mesuré à un pH compris entre 2 et 5, est compris entre 1,8 et 3,0.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport  $\Phi_A/\Phi_B$  est voisin de 2.
- 10    4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le latex A est un copolymère styrène/butadiène-1,3.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le latex A est un copolymère à base de 25 à 60 % en poids de butadiène-1,3, 40 à 75 % de styrène et 0 à 6 % de monomères à insaturation éthylénique comportant au moins une fonction acide carboxylique et leurs monoesters avec un alcanol en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ .
- 15    6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le latex A contient 0 à 6 % d'un acide carboxylique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou son dimère, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide maléique.
- 20    7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le latex B est un copolymère : monoester d'acide carboxylique à insaturation éthylénique/acide carboxylique à insaturation éthylénique/vinylaromatique et/ou nitrile vinylique/monomère comportant au moins 2 insaturations éthyléniques.
- 25    8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le latex B est un copolymère à base de 55 à 65 % de mono ester d'acide carboxylique à insaturation éthylénique, 10 à 20 % d'acide carboxylique à insaturation éthylénique, 20 à 32 % de styrène et 0,1 à 5 % en poids d'agent de réticulation qui est un monomère comportant au moins 2 insaturations éthyléniques.
- 30    9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le latex B est un copolymère à base de 58 à 60 % d'acrylate d'éthyle ; 14 à 16 % d'acide méthacrylique et 25 à 27 % de styrène et 0,2 à 1 % de diméthacrylate d'éthylène glycol ou de divinylbenzène.
- 35    10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'on utilise 5 à 25 % en poids, de préférence 10 à 15 % de latex B par rapport au poids total des extraits secs des latex A et B.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle présente un extrait sec compris entre 60 et 80 % en poids de préférence entre 65 et 75 % en poids.
- 40    12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que pour 100 parties en poids de pigment, il y a de 5 à 20 parties en poids de particules de latex A et B, de préférence entre 7 et 15 parties.
- 45    13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'au moins 50 % en poids du pigment à une granulométrie inférieure à 2  $\mu\text{m}$  le reste ayant une granulométrie comprise entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ .

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 0961

| 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)       |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | FR-A-2 444 114 (POLYSAR LTD)<br>* le document en entier *                                                                                              | 1-13                                              | D21H19/58                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | DE-A-1 919 379 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD)<br>* le document en entier *                                                                         | 1-13                                              |                                            |
| D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | & FR-A-2 006 324                                                                                                                                       |                                                   |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WORLD PATENTS INDEX<br>Week 7614,<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 76-24612X<br>& DD-A-117 688 (STEFFERS) 20 Janvier 1976<br>* abrégé * | 1-13                                              |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US-A-3 963 843 (J.R. HITCHMOUGH ET AL.)<br>* colonne 4, ligne 47 - colonne 5, ligne 52 *                                                               | 1-13                                              |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | EP-A-0 244 250 (THE DOW CHEMICAL COMPANY)<br>* le document en entier *                                                                                 | 1-13                                              |                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                        |                                                   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                        |                                                   | D21H                                       |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                        |                                                   |                                            |
| Lien de la recherche<br>LA HAYE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                        | Date d'achèvement de la recherche<br>30 JUIN 1992 | Examineur<br>SONGY Odile                   |
| <p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |                                                                                                                                                        |                                                   |                                            |

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)