



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 763 159 B2**

(12) **NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la  
décision concernant l'opposition:  
**08.12.2004 Bulletin 2004/50**

(51) Int Cl.7: **D21H 17/29**, D21H 17/66,  
D21H 23/18

(45) Mention de la délivrance du brevet:  
**05.12.2001 Bulletin 2001/49**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR1996/000468**

(21) Numéro de dépôt: **96910068.4**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 1996/030591 (03.10.1996 Gazette 1996/44)**

(22) Date de dépôt: **28.03.1996**

(54) **PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER**  
**VERFAHREN ZUR PAPIERHERSTELLUNG**  
**METHOD FOR MAKING PAPER**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI NL PT**  
**SE**

(30) Priorité: **31.03.1995 FR 9503823**

(43) Date de publication de la demande:  
**19.03.1997 Bulletin 1997/12**

(73) Titulaire: **Roquette Frères**  
**62136 Lestrem (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **DONDEYNE, Marcel**  
**F-62232 Hinges (FR)**  
• **PETIT, Jean-Yves**  
**F-62400 Béthune (FR)**

(74) Mandataire: **Boulinguez, Didier et al**  
**Cabinet Plasseraud**  
**65/67 rue de la Victoire**  
**75440 Paris Cedex 09 (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 139 597** **EP-A- 0 276 200**  
**EP-A- 0 285 486** **FR-A- 2 434 821**  
**GB-A- 1 274 654**

- **TAPPI Proceedings - 1993 - Papermakers**  
**Conference, 639-654**
- **Nordic Pulp and Paper Research Journal No.**  
**1/1993, pp21-26**

**EP 0 763 159 B2**

## Description

**[0001]** L'invention a pour objet un nouveau procédé de fabrication du papier selon la revendication 1, et une utilisation selon la revendication 11, le terme "papier" désignant dans ce qui suit toute structure plane ou feuille non seulement à base de fibres cellulosiques - matière première la plus fréquemment utilisée dans l'industrie du papier et du carton - mais également à base :

- de fibres synthétiques telles que les fibres de polyamides, de polyesters et de résines polyacryliques,
- de fibres minérales telles que les fibres d'amiante, de céramique et de verre,
- de toutes combinaisons de fibres cellulosiques, synthétiques et minérales.

**[0002]** L'utilisation, bien connue, des amidons cationiques qui sont introduits dans la masse de fibres avant la formation de la feuille, a globalement permis d'augmenter la rétention des fibres et des charges, d'améliorer l'égouttage et d'augmenter les caractéristiques physiques du papier. En effet, la fixation préférentielle de ces amidons sur les sites réactionnels anioniques des fibres et des charges, rendue possible par leur caractère cationique ou cationicité, permet d'accroître le nombre des liaisons entre fibres ainsi qu'entre fibres et charges, d'où une résistance plus grande du papier. Grâce à cette plus grande résistance du papier, il devenait possible de diminuer la concentration de la masse de fibres ou d'avoir recours à des fibres de qualité inférieure.

**[0003]** Cependant, il se trouve que, depuis quelques années, les avantages précités procurés par la mise en oeuvre des amidons cationiques ne permettent pas toujours de compenser les inconvénients croissants créés par la dégradation croissante de la qualité des matières premières.

**[0004]** En effet, pour faire face à des soucis de rentabilité économique de plus en plus stricts, non seulement la pâte mi-chimique traditionnellement utilisée par exemple pour la fabrication de papier pour carton ondulé a vu sa part réduite au profit des pâtes issues de fibres cellulosiques de récupération, communément appelées FCR, mais de plus la qualité même de ces FCR est de plus en plus médiocre en raison du nombre croissant de recyclages des "vieux papiers".

**[0005]** A cela s'ajoute le fait qu'au niveau des machines à papier, la tendance est de plus en plus à la fermeture systématique des circuits, d'où un enrichissement des eaux de fabrication en matières en suspension, organiques et minérales. Parmi ces matières indésirables ou polluantes, on retrouve, en particulier, des espèces physico-chimiques très variées, y compris de nature colloïdale, présentant un caractère anionique et communément regroupées sous les termes génériques de "anionic trash" ou "déchets anioniques".

**[0006]** Leur présence toujours plus importante dans les eaux de fabrication fait que tout amidon cationique mis en oeuvre se trouve être toujours plus sollicité pour neutraliser ou se fixer sur lesdits déchets anioniques et, corrélativement, toujours moins disponible pour se fixer sur les sites réactionnels des fibres, d'où une augmentation du taux d'amidon non retenu sur la feuille et une moindre résistance de celle-ci.

**[0007]** De manière générale, quel que soit le degré de cationicité des amidons, la fermeture des circuits et la dégradation de la qualité des fibres se traduisent par une baisse inéluctable de l'efficacité (y compris de la rétention sur feuille) des amidons et de la solidité des papiers ainsi que par une augmentation quasi-systématique des besoins d'épuration des eaux d'égouttage des machines à papier également appelées "eaux sous toile".

**[0008]** En partant du principe que l'efficacité d'un amidon cationique devait être d'autant plus grande que sa probabilité de fixation sur les fibres était importante, on a eu recours, pour augmenter cette probabilité de fixation à des associations du type "amidon cationique - polyacrylamide" (brevet US 4.066.495), "amidon cationique - sulfate d'alumine" ou "amidon cationique - sel basique d'aluminium" (brevet FR 2.418.297).

**[0009]** On a eu également recours, comme décrit dans le brevet européen EP 0 139 597 délivré au nom de la Société Demanderesse, à des associations "amidon de céréale cationique- amidon de tubercule cationique", lesdits amidons cationiques présentant avantageusement, selon les exemples dudit brevet, un taux d'azote fixé sur sec relativement peu élevé, à savoir se situant entre 0,20 et 0,30 %.

**[0010]** La technologie susmentionnée associant amidon cationique et sel basique d'aluminium a fait l'objet, notamment depuis la fin des années 80, de nombreuses études en vue de rester constamment adaptée aux exigences d'ordre technique (qualité générale du papier), économique (vitesse des machines, en particulier) et réglementaire (défense de l'environnement notamment) auxquelles doivent faire face les papetiers.

**[0011]** Ces exigences ont notamment eu pour effet de préconiser, comme décrit dans le brevet européen EP 0 276 200, d'associer un polysaccharide cationique et un composé aluminium de nature anionique, lequel est généralement formé in situ par mise en oeuvre d'alcali, et ce, dans des conditions telles que le pH de la masse fibreuse doive être maintenu à une valeur précise (7 à 8) à un endroit précis de la machine à papier, à savoir immédiatement avant la caisse de tête.

**[0012]** La lecture de ce brevet EP 0 276 200 montre cependant que de telles associations composées aluminium anionique/ polysaccharide cationique ne permettent d'obtenir l'effet recherché, à savoir l'obtention d'une bonne rétention des charges ou fines, que dans des conditions opératoires particulières et notamment :

- 1) pour des ratios molaires très précis entre anions (apportés par l'alcali - exemples :  $\text{OH}^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ) et cations ( $\text{Al}^{3+}$ , apportés par le composé aluminium),
- 2) et pour un ordre précis d'introduction des additifs dans la masse fibreuse, à savoir le composé aluminium puis le polysaccharide cationique.

**[0013]** On note par ailleurs que le brevet EP 0 276 200 ne divulgue aucunement le taux de rétention pouvant être obtenu en ce qui concerne l'amidon cationique mis en oeuvre (produit "CATO 102" présentant un taux d'azote fixé de 0,30 % environ), ni les caractéristiques physiques du papier résultant de la mise en oeuvre de telles associations polymère cationique / composé aluminium anionique".

**[0014]** Les exigences techniques, économiques et réglementaires susmentionnées ont notamment eu pour effet de préconiser également :

- soit, comme décrit dans le brevet européen EP 285.486, d'augmenter le niveau d'introduction de l'amidon cationique jusqu'à des taux de l'ordre de 5 % exprimé en poids par rapport au poids de fibres et ce, en association avec un polychlorure d'aluminium lequel est, de préférence, mis en oeuvre le plus près possible de la caisse de tête de la machine à papier,
- soit, comme décrit dans le brevet européen EP 285.487, de maintenir des taux relativement faibles d'amidon cationique (0,3 - 0,4 % en poids de fibres) mais en associant obligatoirement ledit amidon, outre à un polychlorure d'aluminium, à une charge minérale (notamment du carbonate de calcium) et à un agent de collage (notamment de type alkyl cétène dimère ou "AKD" ou de type anhydride d'acide succinique ou "ASA").

**[0015]** On notera que ces deux aménagements apportés à la technologie "amidon cationique - sel basique d'aluminium" s'expriment principalement pour des pH "en caisse de tête" d'une valeur de 7,2 ou supérieure (jusqu'à 7,8) et ce, respectivement, en vue de la fabrication de papier de type "couverture pour carton ondulé", surfacé par de l'amidon natif (brevet EP 285.486) ou de type "impression et écriture", "impression Offset" ou "reprographie" (brevet EP 285.487).

**[0016]** En outre, ces deux documents ne divulguent aucunement le taux de rétention de l'amidon cationique mis en oeuvre et, par différence, le taux d'amidon cationique qui a pu ne pas se fixer au sein de la feuille en formation et, par là-même contribuer à la pollution organique et à la non rentabilité du système.

**[0017]** Par ailleurs, aucun détail n'est donné quant à la nature de l'amidon cationique utilisé dans le cadre de ces deux documents (taux d'azote fixé, viscosité, origine botanique, etc...).

**[0018]** Très récemment, il a été envisagé d'associer différents amidons de cationicité variable (DS de 0,032 à 0,11 correspondant à des taux d'azote de 0,28 à 0,95) à différents produits synthétiques aptes à réduire les effets indésirables inhérents à la présence, dans les circuits, de déchets anioniques (GLITTENBERG et al. dans "PAPER TECHNOLOGY", Vol 35 N° 7, pp 18-27).

**[0019]** Il apparaît que parmi ces capteurs de déchets anioniques ("anionic trash catchers") les produits de type PEI (polyéthylène imine) ou p-DADMAC (chlorure de poly di alkyl diméthyl ammonium) sont plus efficaces qu'un polychlorure d'aluminium (dont la composition chimique n'est pas précisée), lequel est présenté comme "pratiquement inefficace en termes de rétention".

**[0020]** En tout état de cause, on note que ce document :

- ne décrit aucunement les caractéristiques physiques du papier que l'on peut obtenir en associant un amidon cationique et un polychlorure d'aluminium,
- montre que pour certains paramètres un amidon cationique de DS 0,11 n'est pas significativement plus efficace qu'un amidon cationique de DS de 0,032 ou 0,035,
- n'étudie réellement les caractéristiques physiques du papier, évaluées sur "Formette de Rétention", que dans le cadre d'associations amidon cationique / P-DADMAC et ce avec mise en oeuvre d'un amidon (produit C\* BOND 05906) lequel est connu pour présenter un taux d'azote relativement peu élevé, en tous cas inférieur à 0,5 %,
- détourne globalement l'homme de l'art d'envisager des amidons cationiques de plus hauts DS, et donc de taux d'azote plus élevés, lesquels seraient "non intéressants d'un point de vue économique".

**[0021]** En vue d'améliorer l'efficacité des amidons cationiques, la solidité des papiers et/ou d'abaisser les taux de matières en suspension indésirables contenues dans les eaux sous toile et effluents secondaires ("eaux clarifiées"), il a également été proposé de faire appel à des liants polysaccharidiques, et notamment des amidons, contenant à la fois des groupements cationiques et des groupements anioniques comme décrits dans les brevets FR 2.289.674, EP 257.338 et la demande de brevet WO 81/00147.

**[0022]** Le brevet FR 2.289.674 décrit la mise en oeuvre spécifique, dans des milieux fortement concentrés en sulfate d'alumine, d'amidons amphotères de type sulfo-succinate de cationicité réduite (degré de substitution ou "DS" annoncé

de 0,03 correspondant à un taux d'azote fixé inférieur à 0,30 % par rapport au poids sec de l'amidon) et ce, en vue d'améliorer la rétention de pigments de type dioxyde de titane. Dans certains cas, les caractéristiques physiques du papier, exprimées par le seul indice MULLEN, peuvent être améliorées mais de façon très limitée (MULLEN maxi obtenu : 1,59).

**[0023]** Le brevet EP 257.338 décrit la mise en oeuvre spécifique d'amidons amphotères de type phosphate, notamment de base waxy, de cationicité qualifiable de "faible" ou "moyenne" (DS maxi de 0,08 correspondant à un taux d'azote fixé inférieur à 0,7 % / poids sec d'amidon). Ce document n'envisage l'intérêt de tels amidons amphotères que dans la seule perspective d'améliorer les performances d'égouttage de la machine à papier.

**[0024]** La demande de brevet WO 81/00147 décrit la préparation, selon un processus compliqué, d'un mucus amphotère à base d'amidon cationique de cationicité réduite et d'un polymère de type CMC, destiné à enrober une structure charge / fibre.

**[0025]** En tout état de cause, la complexité et le coût de préparation, les performances insuffisantes et/ou les potentialités d'application limitées de tels amidons amphotères en réduisent l'intérêt industriel.

**[0026]** En vue d'améliorer l'efficacité des amidons cationiques, la solidité des papiers et/ou d'abaisser les niveaux de pollution des effluents issus de l'activité papetière, il a également été préconisé des techniques dites "duales" par lesquelles on associe d'une part des polymères cationiques et d'autre part des composés anioniques d'origine minérale et/ou organique. Une telle technique, mettant en oeuvre séparément un amidon cationique et un amidon anionique, est notamment préconisée au niveau du brevet EP 282.415 dont la Société Demanderesse est titulaire.

**[0027]** Une autre technique duale est également décrite dans le brevet EP 41.056, revendiquant l'association entre amidon cationique et acide silicique colloïdal. Une telle association a été améliorée au cours du temps comme il résulte de la description de la demande de brevet WO 86/00100 (agent anionique de type silicate d'aluminium ou acide silicique modifié par l'aluminium), du brevet EP 348.366 (agent anionique de type acide silicique polymère présentant une surface spécifique particulière) et du brevet EP 490.425 (agent cationique contenant de 0,05 à 0,5 % en poids d'aluminium).

**[0028]** D'une manière générale, il apparait que la technique duale mettant en oeuvre un dérivé silicique en tant qu'agent anionique a dû être considérablement complexifiée au cours du temps en vue de répondre aux exigences (techniques, économiques et/ou réglementaires) toujours plus pressantes auxquelles sont confrontés les papetiers.

**[0029]** On a ainsi été amené à concevoir :

- des systèmes ternaires "amidon cationique (DS = 0,035) / polymère d'acide silicique particulier / sel d'aluminium" comme décrit au niveau du brevet EP 349.366 précité, ledit sel d'aluminium étant préférentiellement choisi parmi l'alun, l'aluminate de sodium ou le chlorure d'aluminium, et
- en dernier lieu, des systèmes binaires mettant en oeuvre des amidons cationiques porteurs d'aluminium préparés selon des procédés complexes comme il résulte de la lecture des brevets EP 303.039 ou EP 303.040, cités au niveau du brevet EP 490.425 susmentionné.

**[0030]** En outre, les brevets EP 349.366 et 490.425 sont principalement axés sur les aspects "égouttage" et/ou "rétention" et n'abordent pas réellement l'étude des caractéristiques physiques du papier.

**[0031]** Ces techniques duales à base de dérivé silicique conduisent, comme souligné, à une amélioration de la rétention, permettant ainsi la fabrication d'un papier à plus forte teneur en charges. Elles permettent une économie substantielle de cellulose, mais ne sont pas applicables dans tous les cas. De plus, la quantité d'amidon fixé à la cellulose au moment de la formation de la feuille restant encore limitée, les caractéristiques physiques du papier obtenu ne sont pas toujours améliorées de façon suffisante.

**[0032]** En vue d'améliorer les caractéristiques physiques d'un papier chargé et collé, il a été récemment préconisé (brevet EP 522.940) des systèmes beaucoup plus sophistiqués constitués d'un système dit "rétenteur" à base de trois constituants, en l'occurrence d'un amidon cationique (DS de 0,01 à 0,1 correspondant à des taux d'azote fixé < 0,9 %), d'un polychlorure d'aluminium et de silice anionique, constituants dont les taux d'introduction doivent, en outre, être compris dans des gammes très particulières.

**[0033]** On constate que si un tel système rétenteur ternaire, basé sur la synergie silice / polychlorure d'aluminium, permet d'améliorer spécifiquement l'épaisseur du papier (i.e l'homogénéité des fibres dans le plan et l'épaisseur de la feuille), ledit système ne permet pas d'atteindre des taux de rétention (rétention totale) de l'ordre d'au moins 80 %.

**[0034]** Il résulte de l'ensemble de ce qui précède qu'il existe un besoin réel de proposer un moyen permettant de fabriquer du papier qui soit à la fois simple, rentable, non générateur de problèmes de pollution et qui soit apte à satisfaire aux exigences actuelles des papetiers en particulier en termes de nature de la matière première (FCR pour papiers pour carton ondulé par exemple), de qualité du produit fini (résistance de la feuille notamment), de productivité (vitesse machine).

**[0035]** En particulier, il existe un besoin réel de trouver un moyen permettant de fabriquer du papier dans des conditions répondant aux desiderata de la pratique et qui n'impose aucunement la mise en oeuvre systématique d'amidons

amphotères, d'amidons d'ionicités différentes et/ou de système complexes à base silice.

**[0036]** Et le mérite de la Société Demanderesse a été de trouver qu'un tel moyen pouvait être constitué, y compris dans des conditions réputées difficiles (pâte constituée de FCR ou vieux papiers, fermeture importante des circuits), par la mise en oeuvre d'une part d'un amidon cationique présentant un taux d'azote suffisamment élevé et d'autre part d'un composé d'aluminium particulier.

**[0037]** De façon plus précise la présente invention a pour objet un procédé de fabrication de papier à partir d'une composition fibreuse caractérisé par le fait que l'on met ladite composition fibreuse, en contact, simultanément ou non, avec au moins un amidon cationique présentant un taux d'azote fixé supérieur à 0,95 %, exprimé sur le poids sec d'amidon et avec au moins un composé polyaluminium.

**[0038]** Les amidons cationiques mis en oeuvre conformément à l'invention peuvent être obtenus par toute technique actuelle ou future, en milieu aqueux, en milieu solvant ou en phase sèche, apte à permettre à un ou plusieurs groupement(s) azoté(s) de nature électropositive de se fixer sur un amidon ou un mélange d'amidons de toutes natures et origines dès lors que le taux d'azote ainsi fixé est supérieur à 0,95 % en poids d'amidon sec.

**[0039]** Lesdits groupements azotés peuvent notamment renfermer un atome d'azote tertiaire ou quaternaire comme les réactifs décrits dans les brevets suivants, déposés au nom de la Demanderesse :

- brevet FR 2.434.821, en particulier de la page 3, ligne 29 à la page 5, ligne 10,
- brevet EP 139.597, en particulier colonne 1, lignes 30 à 52, et
- brevet EP 282.415, en particulier page 4, lignes 5 à 36.

**[0040]** Les amidons cationiques utilisés dans le procédé selon l'invention peuvent notamment être préparés par l'une quelconque des techniques de cationisation, en particulier de cationisation en phase sèche, décrite dans les brevets FR 2.434.821, FR 2.477.159, EP 233.336, EP 303.039, EP 333.292, EP 406.837, US 4.332.935 et US 429.444.

**[0041]** Les amidons cationiques mis en oeuvre selon l'invention peuvent d'ailleurs être de nature "polycationique" tels que ceux décrits dans les brevets EP 406.837 et US 429.444 précités dès lors que lesdits amidons présentent, in fine, un taux d'azote fixé supérieur à 0,95 % sur le poids sec d'amidon.

**[0042]** De préférence, dans le cadre de l'invention, on fait appel à des amidons présentant un taux d'azote fixé d'environ 1,0 % à environ 3,0 %, de préférence d'environ 1,0 % à environ 2,5 %, et plus préférentiellement encore de 1 % à 1,6 %, sur le poids sec d'amidon.

**[0043]** Lesdits amidons, d'origine naturelle ou hybride, peuvent être à base de pomme de terre, pomme de terre à haute teneur en amylopectine (féculé waxy), maïs, blé, maïs à haute teneur en amylopectine (maïs waxy), maïs à haute teneur en amylose, riz, pois ou manioc, à base des coupes ou fractions qui peuvent en être faites ou obtenues telles que l'amylose, l'amylopectine, les coupes granulométriques connues de l'homme de l'art sous les vocables d'amidon de blé "A" et amidon de blé "B", et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques des produits susmentionnés.

**[0044]** A ce titre, l'amidon cationique utilisable pour la fabrication du papier selon l'invention peut notamment être constitué d'un mélange d'au moins un amidon de tubercule cationique, en particulier de féculé de pomme de terre cationique et d'au moins un amidon de céréale cationique, en particulier de maïs ou de blé cationique.

**[0045]** On peut notamment mettre en oeuvre des mélanges présentant des ratios pondéraux féculé de pomme de terre cationique / blé ou maïs cationique allant d'environ 10/90 à environ 90/10, et notamment de 20/80 à 80/20, étant entendu que la cationisation peut avoir été opérée, comme décrit au niveau du brevet EP 139.597 au nom de la Demanderesse, sur le mélange des deux amidons ou, de façon séparée, sur chacun des deux amidons, lesquels sont ensuite mélangés.

**[0046]** Les amidons cationiques utilisés dans le procédé de fabrication de papier selon l'invention, lesquels présentent un taux d'azote fixé supérieur à 0,95 % sur le poids sec d'amidon, peuvent simultanément, antérieurement ou postérieurement à la cationisation, avoir été soumis à un traitement chimique et/ou physique quelconque.

**[0047]** Le traitement chimique peut notamment consister en l'une ou l'autre des techniques connues de réticulation, d'oxydation, de traitement alcalin, d'hydrolyse acide et/ou enzymatique, d'estérification ou de plastification.

**[0048]** Par technique de réticulation, on entend notamment tout procédé faisant intervenir un agent tel que l'acide adipique ou l'un de ses dérivés, une halohydrine (par exemple l'épichlorhydrine), un trimétaphosphate (par exemple de sodium), l'oxychlorure de phosphore ou une résine (par exemple à base de formol).

**[0049]** Par technique d'oxydation, on entend notamment tout procédé d'oxydation non dégradative permettant de substituer au moins un groupement OH de l'amidon par un groupement COOH.

**[0050]** Parmi de tels procédés, on fera avantageusement appel aux techniques d'oxydation dites "sélectives", c'est-à-dire permettant l'oxydation substantielle de la seule fonction hémiacétalique terminale de l'amidon de départ, lequel pouvant déjà être cationisé avant d'être ainsi oxydé sélectivement. De telles techniques sont décrites, entre autres, au niveau des brevets européens EP 23 202 et EP 562 927.

**[0051]** Par techniques d'estérification on entend notamment tout procédé permettant de substituer l'amidon (déjà

cationisé ou non), au moins en un endroit, par des groupements acétate, phosphate, succinate, sulfo-succinate, alcé-nyl-succinate, sulfate, maléate, propionate ou carboxyle.

**[0052]** En suite de quoi, les amidons utilisés dans le procédé de fabrication du papier selon l'invention peuvent être constitués d'amidons amphotères, à savoir des produits qui sont à la fois cationiques (taux d'azote fixé supérieur à 0,95% / poids sec d'amidon) et anioniques.

**[0053]** En termes de modification physique, les amidons cationiques peuvent aisément être utilisés (en vue d'être mis en contact avec la composition fibreuse) sous forme de colles aqueuses diluées de concentrations variables, généralement inférieures à 20 %, de préférence comprises entre environ 15 % et environ 1 %.

**[0054]** La préparation des colles est réalisée de manière connue en soi, par cuisson discontinue ou continue, par exemple, à 110-130°C, dans un cuiseur continu sous pression ou "jet-cooker" propre à assurer les opérations de dosage, de cuisson et de dilution.

**[0055]** Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, il peut être proposé de présenter l'amidon sous la forme d'une poudre d'amidon non cuit ou prégélatinisé, ceci préalablement à et/ou lors de sa mise en contact avec la composition fibreuse.

**[0056]** La Société Demanderesse a notamment observé que le taux élevé d'azote fixé caractéristique des amidons utilisés dans le cadre de l'invention pouvait permettre à ces derniers de se solubiliser de façon satisfaisante (i.e, de façon non instantanée mais progressive) dans des conditions de température très significativement inférieures à celles adoptées en jet-cooker, par exemple à des températures comprises entre 10 et 50°C environ. Ainsi, des poudres d'amidon peuvent avantageusement être mises au contact, par tout moyen approprié, de compositions fibreuses dont la température est portée et/ou maintenue par tout moyen approprié à une valeur d'environ 25°C à environ 50°C.

**[0057]** Ainsi, la présente invention permet elle, entre autres et de par la nature des amidons qu'elle met en oeuvre, de simplifier certains procédés de fabrication de papier par la suppression de moyens traditionnels de cuisson continue ou discontinue d'amidon.

**[0058]** Selon une autre variante du procédé selon l'invention et indépendamment de la façon dont il va être ensuite cuit et mis en oeuvre en papeterie, l'amidon cationique présente une viscosité d'environ 300 à environ 3000, de préférence de 350 à 2500, unités BRABENDER (UB).

**[0059]** Ladite viscosité est mesurée sur un dispositif de type "BRABENDER 350 CMG". Un échantillon d'amidon (25,0 g) est mis en oeuvre dans suffisamment d'eau pour obtenir une charge totale de 480 g. Celle-ci est introduite dans la chambre de cuisson du viscosimètre. La cuisson se fait de manière contrôlée (1,5°C/mn) et on apprécie la viscosité de la colle après que celle-ci ait été portée puis maintenue 20 minutes à une température de 92°C.

**[0060]** A titre purement indicatif, la Société Demanderesse a observé que des amidons cationiques présentant un taux d'azote fixé de 1 à 1,6 % et une viscosité de 900 à 2100 UB étaient particulièrement d'intérêt dans le cadre de la présente invention.

**[0061]** Selon une autre variante du procédé selon l'invention l'amidon cationique et la composition fibreuse sont mis en contact dans des conditions telles que ledit amidon cationique représente d'environ 0,2 à environ 6 %, de préférence de 0,3 à 4 %, et encore plus préférentiellement de 0,7 à 3 %, du poids de ladite composition fibreuse.

**[0062]** Par ailleurs et comme déjà précisé, dans le cadre de la présente invention l'amidon cationique particulier tel que décrit ci-avant est associé à au moins un "capteur de déchets anioniques" de type particulier, à savoir un composé polyaluminium.

**[0063]** Par "composé polyaluminium" au sens de la présente invention, on entend en particulier les produits qu'on appelle communément "polyhydroxyde d'aluminium" "polychlorure d'aluminium", "polychlorure basique d'aluminium", "polychlorosulfate basique d'aluminium" ou "polysulfate d'aluminium" et consiste de préférence en un ou plusieurs des produits suivants :

1. les sels de formule :



dans laquelle X est Cl, NO<sub>3</sub> ou CH<sub>3</sub>COO, n est quelconque, 3n-m est positif, m et n sont des nombres entiers positifs ; ledit sel pouvant contenir en outre un anion polyvalent Y choisi parmi les anions des acides sulfurique, phosphorique, polyphosphorique, silicique, chromique, carboxylique et sulfonique, le rapport molaire Y/Al étant de préférence compris entre 0,015 et 0,4 et la basicité ou le rapport m/3 n étant compris entre 0,1 et 0,9, de préférence entre 0,2 et 0,85. De tels sels peuvent notamment être constitués ou se rapprocher des produits "TEN-FLOC 18" ou "PAC 18" et "EKO FLOCK" fournis par EKA-NOBEL ou AKZO-NOBEL ;

2. les sels de formule :



dans laquelle k, m et n sont des entiers positifs, et  $3n > m + 2k$ , la basicité ou le rapport  $m/3n$  est, de préférence, compris entre 0,3 et 0,7 et  $k/n$  de préférence compris entre 0,01 et 0,03.

3. les sels de formule :



dans laquelle  $(3n - m - 2p)/3n = 0,4$  à  $0,7$  ;  $p = 0,04$  à  $0,25 n$  ;  $m/p = 8$  à  $35$  ; k, m, n, et p sont des nombres entiers et z est au moins 1 ;

4. les chlorosulfates d'aluminium basiques de formule :



dans laquelle la basicité ou le rapport molaire  $(m/3n) \times 100$  est généralement compris entre 40 % environ et 65 % environ, qui présentent un rapport équivalent Al/équivalent Cl de préférence compris entre 2,8 et 5. Un sel correspondant à la formule IV consiste notamment en le WAC fourni par ELF-ATOCHEM ;

5. les sels de formule :



ou  $x = 1,5$  à  $2,0$  ;  $y = 0,5$  à  $0,75$ ,  $x + 2y = 3$  et  $z = 1,5$  à  $4,0$ .

**[0064]** Selon une variante de l'invention le composé polyaluminium est avantageusement constitué d'un sel de formule I, II, IV ou V et consiste notamment en un produit de type WAC, PAC 18 ou EKO FLOCK.

**[0065]** De tels composés polyaluminium sont notamment décrits dans les documents précités :

- demande de brevet FR 2.418.297, page 2, lignes 1 à 14,
- demande de brevet EP 522.940, page 3, lignes 19 à 49, et
- demande de brevet WO 94/01619, page 4, ligne 6 à page 5, ligne 17.

**[0066]** De préférence, les composés polyaluminium utilisés selon la présente invention présentent une teneur en aluminium, exprimée en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'environ 8 % à environ 20 % en poids, en particulier de 10 % à 18 % en poids.

**[0067]** Selon une autre variante du procédé selon l'invention, le composé polyaluminium et la composition fibreuse sont mis en contact dans des conditions telles que ledit composé polyaluminium, exprimé en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , représente d'environ 0,01 % à environ 0,5 %, de préférence de 0,015 % à 0,4 %, du poids de ladite composition fibreuse.

**[0068]** En ce qui concerne les conditions de mise en contact entre eux, de l'amidon cationique, du composé polyaluminium et de la composition fibreuse, il convient de souligner la très grande et surprenante flexibilité du procédé de fabrication de papier selon l'invention.

**[0069]** En effet et contrairement aux enseignements généraux de l'art antérieur, le procédé conforme à l'invention n'impose aucunement que l'amidon cationique soit mis en contact avec la composition fibreuse préalablement au composé polyaluminium, ou inversement que le composé polyaluminium soit mis en contact avec la composition fibreuse préalablement à l'amidon cationique. La Société Demanderesse a même observé que l'on pouvait tout à fait mettre l'amidon cationique et le composé polyaluminium simultanément ou quasi-simultanément en contact de la composition fibreuse.

**[0070]** En outre, il a été trouvé que le composé polyaluminium pouvait, notamment dans des circuits très fermés, être introduit, en tout ou partie, au niveau même des eaux sous toile.

**[0071]** Bien que l'on puisse, comme précisé ci-avant, mettre en oeuvre l'amidon cationique et le composé polyaluminium dans un ordre quelconque et à n'importe quel endroit de la partie humide de la machine à papier, y compris du pulpeur à la caisse de tête, on préfère :

- mettre en contact l'amidon cationique avec la composition fibreuse entre un niveau correspondant au raffineur et un niveau se situant juste avant la caisse de tête, de préférence entre un niveau se situant juste après le raffineur

et un niveau se situant juste avant la pompe de mélange de la machine à papier,

- mettre en contact le composé polyaluminium avec la composition fibreuse entre un niveau correspondant au raffineur et un niveau correspondant à la caisse de tête et/ou aux eaux sous toile et, de préférence, entre un niveau se situant juste après le raffineur et un niveau se situant juste avant la caisse de tête de la machine à papier.

**[0072]** Le composé polyaluminium peut notamment être mis en contact de la composition fibreuse entre un niveau correspondant au premier cuvier de la partie humide de la machine à papier et un niveau se situant juste après l'épuration de la machine à papier.

**[0073]** Comme il a été précisé, l'amidon cationique et le composé polyaluminium peuvent être introduits dans un ordre indifférent au niveau de la partie humide de la machine à papier, y compris être mis en contact simultanément ou quasi-simultanément avec la composition fibreuse.

**[0074]** En suite de quoi, le délai compris entre la mise en contact de, respectivement, soit l'amidon cationique, soit le composé polyaluminium avec la composition fibreuse et la mise en contact de, respectivement, soit le composé polyaluminium ou soit l'amidon cationique avec la composition fibreuse, est généralement au plus égal à 120 minutes environ et notamment compris entre 0 et 60 minutes, de préférence entre 0 et 45 minutes, et plus préférentiellement entre 10 secondes et 40 minutes.

**[0075]** En pratique, on envisagera généralement des délais de l'ordre de 25 secondes à 35 minutes, notamment 30 secondes à 20 minutes entre la mise en oeuvre respective des deux produits (amidon cationique et composé polyaluminium, dans un ordre quelconque).

**[0076]** Comme il a été indiqué précédemment et comme il résultera des exemples ci-après, le procédé de fabrication de papier selon l'invention présente, entre autres comme avantages, outre d'être simple et rentable, de permettre, notamment dans des conditions difficiles (pâtes constituées de FCR ou vieux papiers, fermeture importante des circuits), d'obtenir une bonne rétention de l'amidon, d'améliorer les caractéristiques physiques du papier et d'assurer une vitesse machine répondant aux exigences de la pratique, voire d'améliorer ladite vitesse machine et donc, globalement, d'améliorer la rentabilité du système.

**[0077]** Et de façon surprenante et inattendue, la Société Demanderesse a trouvé que la mise en oeuvre, simultanée ou non, d'un composé polyaluminium et d'un amidon cationique dont le taux d'azote fixé est élevé, conformément à l'invention permettait, en particulier, de supprimer tout ou partie de certains traitements de surface appliqués à la feuille après sa formation.

**[0078]** En effet, pour obtenir un papier (notamment un papier obtenu dans des conditions difficiles) ayant des caractéristiques mécaniques acceptables, ou accrues, il est généralement nécessaire de faire subir au papier produit un traitement de surface réalisé notamment à l'aide d'une machine du type "size-press". Un tel traitement, appliqué sur l'une quelconque ou sur les deux faces du papier, permet généralement d'accroître la proportion d'amidon, natif ou modifié physiquement et/ou chimiquement, entrant dans la constitution de ce papier, lui conférant ainsi une meilleure résistance.

**[0079]** Or, une telle solution n'est pas satisfaisante du point de vue économique, toute opération supplémentaire étant coûteuse. Le passage en "size-press" entraîne, outre un surcoût lié à l'équipement et à l'opération supplémentaire de séchage qu'il induit, une diminution importante, généralement de l'ordre de 15 à 25 %, de la vitesse des machines et donc de la production de papier.

**[0080]** En suite de quoi, le procédé selon l'invention est caractérisé par le fait que le papier obtenu n'est soumis, sur l'une quelconque de ses deux faces voire sur l'ensemble de ses deux faces, à aucun traitement de surface mettant en oeuvre un amidon, natif ou modifié physiquement et/ou chimiquement.

**[0081]** Un autre avantage prépondérant du procédé de fabrication de papier selon l'invention est, comme indiqué précédemment, de permettre, par rapport aux techniques de l'art antérieur, d'obtenir un taux de rétention en amidon amélioré et ce, sans influencer négativement les caractéristiques physiques du papier et/ou d'obtenir des caractéristiques physiques du papier améliorées et ce, sans influencer négativement le taux de rétention en amidon.

**[0082]** En outre et de manière tout à fait remarquable, le procédé objet de la présente invention est susceptible, y compris dans des conditions difficiles (pâtes à base de FCR ou vieux papiers, fermeture importante des circuits) d'améliorer significativement à la fois le taux de rétention en amidon et les caractéristiques physiques du papier, comme il sera exemplifié ci-après.

**[0083]** Dans le cadre de la présente invention, la notion de papier n'est, comme précisé en début de description, aucunement limitative et englobe, en particulier, les papiers à usages graphiques (notamment pour impression-écriture, pour impression jet d'encre, pour impression Offset, pour reprographie) et les papiers pour l'emballage et le conditionnement (papiers pour ondulé, pour emballages souples de type kraft mince ou autres).

**[0084]** La Société Demanderesse a notamment observé que le procédé selon l'invention était particulièrement bien adapté à la fabrication de papier de type couverture ou cannelure pour carton ondulé.

**[0085]** En particulier, le procédé selon l'invention permet l'obtention de papier cannelure pour ondulé dans des conditions (rétention d'amidon, vitesse machine) améliorées par rapport aux techniques de l'art antérieur et/ou présentant



des caractéristiques améliorées par rapport aux dites techniques.

**[0086]** La Société Demanderesse notamment a mis en exergue que le procédé selon l'invention était particulièrement apte à :

- être appliqué à la fabrication de papier cannelure pour ondulé, non surfacé, présentant des caractéristiques physiques, tout à fait compatibles avec les exigences actuelles de la pratique, lesdites caractéristiques étant exprimées, comme indiqué ci-après, en "indice CMT" (selon norme NF Q03-044 ou ISO 7263) et en "indice MULLEN" (indice d'éclatement selon norme NF Q03-053 ou ISO 2758).

**[0087]** En suite de quoi, la présente invention est caractérisée en ce que le papier obtenu est un papier à usage graphique ou un papier pour l'emballage ou le conditionnement, en particulier un papier cannelure ou un papier couverture pour carton ondulé.

**[0088]** En particulier, le procédé conforme à l'invention permet de préparer un papier cannelure pour carton ondulé non surfacé, d'un grammage de 120 à 130 g/m<sup>2</sup>, notamment obtenu à partir de vieux papiers, présentant :

- un indice CMT 60 d'au moins 130 environ, de préférence d'au moins 135 environ, exprimé en N,
- un indice MULLEN d'au moins 1,65 environ, de préférence d'au moins 1,70 environ, exprimé en KPa/g.m<sup>2</sup><sup>-1</sup>.

**[0089]** En outre, la composition fibreuse à laquelle on fait appel dans le cadre de la présente invention présente, avantageusement un pH dit "neutre" ou "pseudo neutre", à savoir d'environ 6,0 à environ 8,0, de préférence de 6,1 à 7,1, ledit pH pouvant être contrôlé ou non contrôlé ("pH libre") comme cela peut être le cas dans des conditions difficiles d'exploitation.

**[0090]** En suite de quoi la présente invention est également caractérisée en ce que la composition fibreuse présente un pH, contrôlé ou non, se situant entre environ 6,0 et environ 8,0 et de façon préférentielle entre 6,1 et 7,1.

**[0091]** De plus, ladite composition fibreuse peut contenir et/ou être mise en contact, s'il en est besoin, avec l'un ou l'autre des produits préconisés dans les brevets précités au niveau de l'art antérieur, y compris au moins un produit choisi parmi les amidons anioniques, tels que les amidons phosphorylés ou sulfosuccinylés, les agents de collage tels que les alkyl cétène dimères et les anhydrides d'acide succinique, les charges, telles que le carbonate de calcium et le kaolin, les agents de rétention tels que les polyacrylamides, polyéthylène imines, chlorures de poly alkyl ammonium et autres agents de rétention synthétiques, les composés siliciques et aluminosiliciques

**[0092]** En particulier, ladite composition fibreuse peut, avantageusement et à tout moment, contenir et/ou être mise en contact avec un composé silicique ou aluminosilicique tel que ceux décrits dans les brevets EP 41 056 et EP 0 522 940 susmentionnés et, éventuellement, un agent de collage et/ou une charge.

**[0093]** Ce composé silicique ou aluminosilicique peut être introduit au sein de la composition fibreuse simultanément à l'amidon ou à un moment différent, postérieur ou antérieur, généralement espacé de quelques secondes à quelques minutes du moment de l'introduction dudit amidon cationique.

**[0094]** En suite de quoi, le procédé de fabrication de papier selon l'invention est également caractérisé par le fait que la composition fibreuse est mise en contact à un moment quelconque avant la formation de la feuille, avec au moins un composé silicique ou aluminosilicique, en particulier avec un acide silicique colloïdal dont les particules présentent une surface spécifique d'environ 50 à environ 1000m<sup>2</sup>/g, ainsi qu'éventuellement avec au moins une charge ou un agent de collage.

**[0095]** L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent et qui font état de certains modes particulièrement avantageux du procédé de fabrication de papier selon l'invention.

#### EXEMPLE 1

**[0096]** A partir d'une pâte épaisse à base de vieux papiers on reconstitue, par dilution dans l'eau, une composition fibreuse (pâte) présentant les principales caractéristiques suivantes :

pH	6,6
Concentration totale	16,8 g/l
Concentration en solubles	13,7 g/l
Acidité	0,24 g/l
Résistivité	150 ohms
Cendres totales	12,4 g/l
Cendre solubles	8,9 g/l

**[0097]** Dans le cadre de cet exemple, représentatif de conditions difficiles de préparation de papier, on étudie les performances (taux de rétention de l'amidon, indice MULLEN et indice CMT 60) des différents amidons cationiques ou amphotères ci-après en association ou non avec un composé polyaluminium ci-après désigné par le terme générique de "CPA".

AMIDON A	Fécule (de pomme de terre) cationique présentant un taux d'azote fixé de 1 % environ sur le poids sec d'amidon.
AMIDON B	Mélange 25/75 d'une féculé cationique et d'un amidon de blé cationique, présentant un taux d'azote fixé de 1,2 % environ.
AMIDON C	Fécule cationique à 0,8 % d'azote fixé.
AMIDON D	Mélange 25/75 féculé cationique / blé cationique à 0,65 % d'azote fixé.
AMIDON E	Amidon de maïs waxy amphotère de type phosphate présentant un taux d'azote fixé de 0,25 %.
AMIDON F	Fécule amphotère de type sulfosuccinate présentant un taux d'azote fixé de 0,25 %.

**[0098]** L'ensemble de ces amidons ont été préparés sous forme de colles sur un appareil de cuisson en continu dans les conditions suivantes :

- lait à 10 % de matière sèche (MS),
- température de cuisson : 120°C,
- durée de cuisson : 20 secondes,
- dilution en ligne : 700 l/heure
- absence de pompe en sortie cuiseur.

**[0099]** Ces différents amidons cationiques ou amphotères sont testés en association ou non avec un PCA, en l'occurrence du "PAC 18" et ce, sur une "formette de rétention automatisée" TECHPAP.

**[0100]** La mise en oeuvre, pour ces tests, est réalisée à raison de 2 % d'amidon et, lorsqu'il est présent, de 1 % de CPA.

**[0101]** Le temps de contact entre l'amidon et la composition fibreuse est de 5 minutes. Le temps de contact entre le CPA (lorsqu'il est mis en oeuvre) et la composition fibreuse est de 6 minutes.

**[0102]** Pour chacun des amidons A à G, en association ou non avec un CPA ("PAC 18"), les paramètres ci-après sont mesurés :

- taux d'amidon fixé, ci-après désigné "RA", en %,
- indice MULLEN, ci-après désigné "MULLEN", en KPa/g/m<sup>2</sup> (selon la norme NF Q03-053 ou ISO 2758),
- indice CMT 60, ci-après désigné "CMT", en N (selon la norme NF Q03-044 ou ISO 7263).

**[0103]** Il convient de rappeler que l'indice MULLEN permet d'évaluer la résistance à l'éclatement d'un papier (par exemple un papier de couverture pour ondulé) soumis à une pression hydrostatique croissante perpendiculairement à sa surface, ledit indice tenant compte du grammage dudit papier.

**[0104]** L'indice CMT 60 est lui particulièrement adapté à l'évaluation d'un papier cannelure pour carton ondulé et notamment à la détermination de la résistance à la compression à plat d'un tel papier.

**[0105]** En tant qu'essais de référence, on étudie les performances obtenues en absence de tout amidon et de tout CPA (ESSAI 1) ou en absence d'amidon mais en présence de CPA (ESSAI 2).

**[0106]** Les résultats obtenus ("RA", "MULLEN" et "CMT" tels que définis ci-avant) sont détaillés ci-après en fonction du type d'amidon et de la présence ou de l'absence de CPA.

ESSAI	TYPE D'AMIDON	CPA	RA	MULLEN	CMT
1	-	-	-	1,42	117
2	-	+	-	1,32	120
3	A	-	44	1,51	134
4	A	+	60	1,74	136
5	B	-	46	1,53	133
6	B	+	62	1,75	142
7	C	-	48	1,64	132
8	C	+	56	1,72	125

## EP 0 763 159 B2

(suite)

ESSAI	TYPE D'AMIDON	CPA	RA	MULLEN	CMT
9	D	-	25	1,63	140
10	D	+	19	1,54	148
11	E	-	ND*	1,61	138
12	E	+	ND	1,58	134
13	F	-	38	1,63	146
14	F	+	38	1,57	142

\* ND = Non déterminé

**[0107]** Il résulte globalement des résultats ci-avant que :

- 1) un amidon cationique non associé à un CPA (cf ESSAIS 3, 5, 7, 9 et 11) ne permet pas, dans les conditions de ces essais, d'obtenir un ensemble de performances totalement satisfaisant, notamment si l'on considère les taux de rétention en amidon (RA) et les indices MULLEN obtenus. En particulier, on n'obtient pas, en absence de CPA, de papier présentant simultanément, outre un bon RA ( $\geq 50\%$ ), un indice MULLEN au moins égal à 1,65 et un indice CMT 60 au moins égal à 130,
- 2) un CPA non associé à un amidon cationique (cf ESSAI 2) est totalement inefficace,
- 3) seuls les amidons cationiques (y compris d'un mélange d'amidons cationiques - cf ESSAI 6) présentant un taux d'azote fixé suffisamment élevé et associés à un CPA (cf ESSAIS 4 et 6), permettent d'obtenir un ensemble de performances satisfaisantes à savoir, outre un bon RA ( $\geq 50\%$ , notamment  $\geq 60\%$ ), des indices MULLEN et CMT 60 aptes à satisfaire aux exigences de la pratique,
- 4) la comparaison des résultats obtenus, respectivement, dans le cadre des ESSAIS 8 et 10 (non conformes à l'invention) et dans le cadre des ESSAIS 4 et 6 (conformes à l'invention) montre notamment les avantages apportés par un taux d'azote fixé supérieur à 0,95 % en termes d'indice CMT 60 et/ou d'indice MULLEN. On notera que dans le cas de l'ESSAI 8, la mise en oeuvre du CPA a baissé en outre l'indice MULLEN. En outre, l'ESSAI 10 montre des résultats particulièrement insatisfaisants en termes d'indice MULLEN et de RA, la valeur de ces paramètres étant par ailleurs abaissée de par la présence de PCA,
- 5) les propositions de l'art antérieur préconisant, de manière très générale et non spécifiquement en association avec un CPA, la mise en oeuvre d'amidons amphotères de type phosphate (cf ESSAI 12) ou de type sulfosuccinate (cf ESSAI 14) ne sont pas entièrement satisfaisantes notamment en termes d'indice MULLEN et de rétention d'amidon. On note d'ailleurs que la mise en oeuvre d'un CPA en association avec de tels amidons amphotères abaisse les performances, déjà moyennes, desdits amidons.

**[0108]** Les constats faits ci-avant montrent les avantages industriels apportés par le procédé de fabrication selon l'invention, lequel permet, entre autres, de par les caractéristiques physiques qu'il confère au papier obtenu, de supprimer, si besoin, les opérations subséquentes de traitement de surface du papier, dont les désavantages en termes de coût, vitesse machine et productivité ont été rappelés précédemment.

### EXEMPLE 2

**[0109]** Par ailleurs, la Société Demanderesse a globalement confirmé, sur formette TECHPAP, l'intérêt du procédé objet de l'invention, notamment en termes de rétention d'amidon et/ou de caractéristiques chimiques du papier et ce, dans les circonstances ci-après définies.

\* ESSAI 15 :

### **[0110]**

- composition fibreuse : identique à la pâte testée au niveau des ESSAIS 1 à 14 ("PATE 1"),
- amidons mis en oeuvre : 1 % d'amidon de type A + 1 % d'amidon anionique de type VECTOR RA180 commercialisé par la Demanderesse,
- CPA mis en oeuvre : 2 % de "PAC 18",
- temps contact amidon A : 5 mn,
- temps contact PAC 18 : 6 mn,

- temps contact VECTOR<sup>R</sup> A180 : 1 mn,
- grammage du papier : 123 g/m<sup>2</sup>.

[0111] On obtient, dans ces conditions, un indice MULLEN de 1,71 et un indice CMT 60 de 137.

\* ESSAI 16 :

[0112]

- composition fibreuse : PATE 1,
- amidon mis en oeuvre : 2 % d'amidon A sous forme d'une poudre d'amidon non cuit,
- CPA mis en oeuvre : 2 % de "PAC" 18,
- temps de contact amidon A : 6 mn, avec chauffage préalable de 10 mn à 45°C en vue de solubiliser l'amidon,
- temps de contact PAC 18 : 6 mn,
- grammage du papier : 127 g/m<sup>2</sup>.

[0113] On obtient, dans ces conditions, des caractéristiques physiques tout à fait satisfaisantes (dont u22n indice CMT 60 de 136) et, en outre, un taux de rétention en amidon exceptionnel pour un tel type de composition fibreuse, à savoir supérieur à 90 %. Cet essai montre que l'on peut, dans le cadre de l'invention, mettre en oeuvre un amidon non cuit, a fortiori pré-gélatinisé, dès lors que les conditions opératoires, en amont et/ou au niveau même de la pâte, permettent d'assurer la mise en contact entre amidon cationique et CPA à une température adéquate, par exemple de 20 à 50°C (dans le cas présent : 45°C), conditions qui sont utilisées pratiquement chez certains papetiers. On peut ainsi s'affranchir de la mise en oeuvre d'un cuiseur classique, continu ou discontinu.

\* ESSAI 17 :

[0114]

- composition fibreuse : pâte reconstituée à partir d'une pâte épaisse à base de vieux papiers présentant un pH de 7,0, une concentration totale de 7,17 g/l, une concentration en solubles de 3,32 g/l et une résistivité de 457 ohms,
- amidon mis en oeuvre : 2 % d'amidon A,
- CPA mis en oeuvre : 1 % de polychlorosulfate basique d'aluminium de type "WAC",
- temps de contact amidon A : 4 mn 30,
- temps de contact WAK : 5 mn
- grammage du papier : 135 g/m<sup>2</sup>.

[0115] On obtient, dans ces conditions (composition fibreuse différente de la PATE 1, notamment) un indice MULLEN (valeur : 1,80) et un taux de rétention en amidon (valeur : 95 %) particulièrement élevés.

## Revendications

1. Procédé de fabrication de papier à partir d'une composition fibreuse, **caractérisé par le fait que** l'on met ladite composition fibreuse en contact, simultanément ou non, avec au moins un amidon cationique présentant un taux d'azote fixé supérieur à 0,95 %, exprimé sur le poids sec d'amidon, et avec au moins un composé polyaluminium.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** l'amidon cationique présente un taux d'azote fixé d'environ 1,0 % à environ 3,0 %, de préférence de 1,0 % à 2,5 % et plus préférentiellement encore entre 1,0 % et 1,6 %.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'amidon se présente sous la forme d'une poudre d'amidon non cuit ou d'amidon pré-gélatinisé lors de sa mise en contact avec la composition fibreuse, ladite composition fibreuse présentant de préférence une température d'environ 25°C à environ 50°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le composé polyaluminium est un polyhydroxyde d'aluminium, un polychlorure d'aluminium, un polychlorure basique d'aluminium, un polychlorosulfate basique d'aluminium ou un polysulfate d'aluminium, ledit composé polyaluminium présentant de préférence une teneur en aluminium, exprimée en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'environ 8 % à environ 20 % en poids et plus préférentiellement de 10

à 18 % en poids.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé** :

- **en ce que** l'on met en contact l'amidon cationique avec la composition fibreuse entre un niveau correspondant au raffineur et un niveau se situant juste avant la caisse de tête, de préférence entre un niveau se situant juste après le raffineur et un niveau se situant juste avant la pompe de mélange de la machine à papier, et
- **en ce que** l'on met en contact le composé polyaluminium avec la composition fibreuse entre un niveau correspondant au raffineur et un niveau correspondant à la caisse de tête et/ou aux eaux sous toile, de préférence entre un niveau se situant juste après le raffineur et un niveau se situant juste avant la caisse de tête de la machine à papier.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le délai compris entre la mise en contact de, respectivement, soit l'amidon cationique soit le composé polyaluminium, avec la composition fibreuse et la mise en contact de, respectivement, soit le composé polyaluminium soit l'amidon cationique avec la composition fibreuse, est compris entre 0 et 60 minutes, de préférence entre 0 et 45 minutes, et plus préférentiellement encore entre 10 secondes et 40 minutes.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le papier obtenu n'est soumis, sur l'une quelconque de ses deux faces voire sur l'ensemble de ses deux faces, à aucun traitement de surface mettant en oeuvre un amidon, natif ou modifié physiquement et/ou chimiquement.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le papier obtenu est un papier à usage graphique ou un papier pour l'emballage ou le conditionnement, en particulier un papier cannelure ou un papier couverture pour carton ondulé.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la composition fibreuse présente un pH, contrôlé ou non, se situant entre environ 6,0 et environ 8,0, préférentiellement entre 6,1 et 7,1.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la composition fibreuse est mise en contact à un moment quelconque avant la formation de la feuille, avec au moins un composé silicique ou aluminosilicique, en particulier avec un acide silicique colloïdal dont les particules présentent une surface spécifique d'environ 50 à environ 1000 m<sup>2</sup>/g, ainsi qu'éventuellement avec au moins une charge ou un agent de collage.

11. Utilisation d'un amidon cationique présentant un taux d'azote fixé supérieur à 0,95 % exprimé sur le poids sec d'amidon, et d'un composé polyaluminium pour la fabrication de papier, en particulier de papier à usage graphique ou de papier pour l'emballage ou le conditionnement et tout particulièrement pour le papier cannelure pour carton ondulé ou le papier couverture pour carton ondulé.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier aus einer Faserzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Faserzusammensetzung gleichzeitig oder nicht mit mindestens einer kationischen Stärke, die einen Gehalt an gebundenem Stickstoff von über 0,95% aufweist, ausgedrückt in Trockengewicht der Stärke, und mit mindestens einer Polyaluminiumverbindung in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kationische Stärke einen Gehalt an gebundenem Stickstoff von etwa 1,0% bis etwa 3,0%, vorzugsweise von 1,0% bis 2,5% und noch bevorzugter zwischen 1,0% und 1,6% besitzt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stärke bei Inkontaktbringen mit der Faserzusammensetzung in Form von nicht gekochtem Stärkepolver oder von vorgelierter Stärke vorliegt, wobei die Faserzusammensetzung vorzugsweise eine Temperatur von etwa 25°C bis etwa 50°C besitzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyaluminiumverbindung ein Polyaluminiumhydroxid, ein Polyaluminiumchlorid, ein basisches Polyaluminiumchlorid, ein basisches Polyaluminiumchlorsulfat oder ein Polyaluminiumsulfat ist, wobei diese Polyaluminiumverbindung vorzugsweise einen Alu-

miniumgehalt, ausgedrückt in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , von etwa 8 bis etwa 20 Gew.-% und vorzugsweise von 10 bis 18 Gew.-% besitzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**,

- **dass** man die kationische Stärke zwischen einer dem Mahlholländer entsprechenden Höhe und einer gerade vor dem Auflaufkasten gelegenen Höhe, vorzugsweise zwischen einer gerade hinter dem Mahlholländer gelegenen Höhe und einer gerade vor der Mischungspumpe der Papiermaschine gelegenen Höhe, mit der Faserzusammensetzung in Kontakt bringt, und
- **dass** man die Polyaluminiumverbindung zwischen einer dem Mahlholländer entsprechenden Höhe und einer dem Auflaufkasten und/oder dem Abtropfwasser unter Sieb entsprechenden Höhe, vorzugsweise zwischen einer gerade hinter dem Mahlholländer gelegenen Höhe und einer gerade vor dem Auflaufkasten der Papiermaschine gelegenen Höhe mit der Faserzusammensetzung in Kontakt bringt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zeit zwischen dem Inkontaktbringen der kationischen Stärke bzw. der Polyaluminiumverbindung mit der Faserzusammensetzung und dem Inkontaktbringen der Polyaluminiumverbindung bzw. der kationischen Stärke mit der Faserzusammensetzung 0 bis 60 Minuten, vorzugsweise 0 bis 45 Minuten und noch bevorzugter 10 Sekunden bis 40 Minuten beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erhaltene Papier nicht auf einer seiner beiden Seiten oder auf seinen beiden Seiten irgendeiner Oberflächenbehandlung unterzogen wird, bei der eine native oder physikalisch und/oder chemisch modifizierte Stärke verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erhaltene Papier ein Papier für grafische Zwecke oder ein Papier für die Verpackung oder Konditionierung, insbesondere ein Wellpapier oder ein Deckpapier für Wellpappe, ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Faserzusammensetzung einen gesteuerten oder nicht gesteuerten pH besitzt, der zwischen etwa 6,0 und etwa 8,0, vorzugsweise zwischen 6,1 und 7,1, liegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Faserzusammensetzung zu einem beliebigen Zeitpunkt vor der Bildung des Blattes mit mindestens einer Silizium- oder Aluminosiliziumverbindung, insbesondere einer kolloidalen Kieselsäure, in Kontakt gebracht wird, deren Teilchen eine spezifische Oberfläche von etwa 50 bis etwa 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  besitzt, sowie ggf. mit mindestens einem Füllstoff oder einem Klebstoff.

11. Verwendung einer kationischen Stärke mit einem Gehalt an gebundenem Stickstoff von über 0,95%, ausgedrückt in Trockengewicht der Stärke, und einer Polyaluminiumverbindung für die Herstellung von Papier, insbesondere von Papier zu grafischen Zwecken oder von Papier für die Verpackung oder Konditionierung und vor allem für Wellpapier für Wellpappe oder Deckpapier für Wellpappe.

## Claims

1. Process for the manufacture of paper from a fibrous composition, **characterized in that** the said fibrous composition is brought into contact, simultaneously or non-simultaneously, with at least one cationic starch exhibiting a level of fixed nitrogen greater than 0.95 %, expressed with respect to the dry weight of starch, and with at least one polyaluminium compound.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the cationic starch exhibits a level of fixed nitrogen of approximately 1.0 % to approximately 3.0 %, preferably of 1.0 % to 2.5 % and more preferentially still between 1.0 % and 1.6 %.

3. Process according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** the starch is in the form of an uncooked starch powder or of a pregelatinized starch powder when it is brought into contact with the fibrous composition, the said fibrous composition preferably exhibiting a temperature of approximately 25°C to approximately 50°C.

4. Process according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the polyaluminium compound is an aluminium

polyhydroxide, an aluminium polychloride, a basic aluminium polychloride, a basic aluminium polychlorosulphate or an aluminium polysulphate, the said polyaluminium compound preferably exhibiting an aluminium content, expressed as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , of approximately 8 % to approximately 20 % by weight and more preferentially of 10 to 18 % by weight.

5. Process according to one of Claims 1 to 4, **characterized**:

- **in that** the cationic starch is brought into contact with the fibrous composition between a point corresponding to the refiner and a point lying just before the head box, preferably between a point lying just after the refiner and a point lying just before the mixing pump of the paper machine, and
- **in that** the polyaluminium compound is brought into contact with the fibrous composition between a point corresponding to the refiner and a point corresponding to the head box and/or to the white waters, preferably between a point lying just after the refiner and a point lying just before the head box of the paper machine.

6. Process according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the time period between bringing either the cationic starch or the polyaluminium compound respectively into contact with the fibrous composition and bringing either the polyaluminium compound or the cationic starch respectively into contact with the fibrous composition is between 0 and 60 minutes, preferably between 0 and 45 minutes and more preferentially still between 10 seconds and 40 minutes.

7. Process according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the paper obtained is not subjected, on either of its two faces or indeed on both its two faces, to any surface treatment employing a native or physically and/or chemically modified starch.

8. Process according to one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the paper obtained is a paper for graphical use or a paper for wrapping or packaging, in particular a fluting paper or a liner paper for corrugated fibreboard.

9. Process according to one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the fibrous composition exhibits a pH, controlled or uncontrolled, lying between approximately 6.0 and approximately 8.0 and preferentially between 6.1 and 7.1.

10. Process according to one of Claims 1 to 9, **characterized in that** the fibrous composition is brought into contact, at any time whatever before the formation of the sheet, with at least one silicic or aluminosilicic compound, in particular with a colloidal silicic acid, the particles of which have a specific surface of approximately 50 to approximately 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , and optionally with at least one filler or one sizing agent.

11. Use of a cationic starch exhibiting a level of fixed nitrogen greater than 0.95 % expressed with respect to the dry weight of starch and of a polyaluminium compound for the manufacture of paper, in particular paper for graphical use or paper for wrapping or packaging and very particularly fluting paper for corrugated fibreboard or liner paper for corrugated fibreboard.