

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 001 083 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**17.05.2000 Bulletin 2000/20**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **D21H 19/60**

(21) Numéro de dépôt: **99420217.4**

(22) Date de dépôt: **29.10.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **10.11.1998 FR 9814299**

(71) Demandeur: **COATEX S.A.  
F-69730 Genay (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Egraz, Jean-Bernard  
69130 Ecully (FR)**  
• **Ravet, Georges  
69290 Saint-Genis-Les-Ollieres (FR)**  
• **Suau, Jean-Marc  
69480 Lucenay (FR)**  
• **Capra-Ogier, Isabelle  
01480 Frans (FR)**  
• **Grondin, Henri  
69580 Sathonay Village (FR)**

(54) **Composition polymérique rétentrice d'eau et activatrice d'azurants optiques, sauces de couchage pour papier, et papier couché**

(57) Compositions aqueuses polymériques liquides assurant la fonction d'activation des azurants optiques, la fonction de rétention d'eau ainsi que la fonction de régulation de la viscosité des sauces de couchage papetière contenant une sélection d'au moins un alcool polyvinylique et un épaississant hydrosoluble.

Suspensions aqueuses de charges minérales contenant les dites compositions polymériques ainsi que les sauces de couchages et les feuilles de papier couché obtenues.

**EP 1 001 083 A1**

## Description

**[0001]** La présente invention concerne le secteur technique du couchage des feuilles de papier.

5 **[0002]** On sait que, dans les techniques de couchage des feuilles de papier, carton ou analogues, on dépose sur la ou les surfaces du support une composition de couchage qui peut contenir une ou plusieurs charges minérales, un ou plusieurs liants et divers additifs.

**[0003]** Parmi ces additifs, on peut citer les agents de rétention d'eau, à ne pas confondre avec les agents de rétention de fines ou de charge sur la toile.

10 **[0004]** Le couchage a pour objectif d'améliorer certaines caractéristiques physiques et optiques du papier, comme par exemple, sa brillance, sa blancheur, son opacité, sa capacité d'impression par de l'encre, son « lissé » et autres propriétés de grande importance commerciale.

15 **[0005]** Une composition pour couchage de papier est généralement constituée d'une charge qui peut être un ou plusieurs pigments, d'un ou plusieurs liants polymère et de divers additifs tels que notamment un lubrifiant comme un stéarate de calcium, une cire, ou un ester d'acide gras, et éventuellement des agents anti-mousse, et analogues, bien connus de l'homme du métier.

**[0006]** Après dépôt sur le support, la sauce de couchage possède une tendance naturelle à transférer dans le support, tout ou partie de l'eau et des parties hydrosolubles qu'elle contient. Il faut contrôler une migration trop rapide qui nuirait aux caractéristiques physiques et optiques de la couche.

20 **[0007]** On cherche donc à retenir l'eau dans la composition ou sauce de couchage. Aussi, cette rétention d'eau doit elle être contrôlée, pour éviter une évolution de la rhéologie de la sauce de couchage non utilisée et recyclée dans le procédé de couchage.

25 **[0008]** On utilise habituellement comme agent rétenteur d'eau des agents naturels ou synthétiques comme la carboxyméthylcellulose (CMC), l'amidon, des alcools polyvinyliques (PVA) ou encore certains latex ou émulsions de polymères hautement carboxylés ou des polycarboxylates, par exemple de type polyacrylate. De tels produits sont décrits par exemple dans le brevet EP 0 509 878.

**[0009]** Une classe particulière d'agents de rétention est dite polymères gonflables aux alcalis, et est décrite dans le brevet EP précité, et comme art antérieur dans le brevet US 4,780,500 qui sera explicité ci-dessous.

**[0010]** Il est naturellement essentiel que les divers additifs ne dégradent pas les autres propriétés du papier, comme sa blancheur, son opacité, sa résistance mécanique, etc.....

30 **[0011]** Les principales caractéristiques optiques importantes du papier sont, entre autres, l'opacité, la brillance et la blancheur, particulièrement pour les supports imprimés.

**[0012]** Afin d'améliorer la blancheur d'un papier, il est connu d'ajouter des additifs dénommés « azurants optiques » qui renforcent l'effet de blancheur de la feuille.

35 **[0013]** Ces azurants optiques sont de manière générale et non limitative du type comportant dans leur molécule le site stilbénique substitué par des diamines et des groupements sulfoniques. Ces azurants convertissent une partie des radiations UV invisibles dans les radiations du spectre du visible et généralement dans la gamme du bleu à violet.

**[0014]** Un exemple non limitatif d'un dérivé d'acide stilbène disulfonique utilisé comme azurant optique est le produit « TINOPAL™ (SPP Z ou ABP Z ou SK) » commercialisé par la Société Ciba.

40 **[0015]** Un autre exemple non limitatif d'azurant optique connu est le produit « BLANKOPHOR™ (P ou BPN) » commercialisé par la Société Bayer.

**[0016]** Habituellement l'efficacité de ces produits dépend de leur activation. Par « activation », on entend ici la mise en oeuvre d'un co-produit qui va permettre de révéler et principalement d'amplifier l'effet azurant.

**[0017]** Or, on sait que certains agents de rétention d'eau connus n'activent pas les azurants optiques.

45 **[0018]** On sait par ailleurs que des produits connus de type alcools polyvinyliques, ou CMC ont une utilisation limitée à cause des hautes viscosités qu'ils développent dans les sauces de couchage parallèlement à leur efficacité sur la rétention d'eau.

**[0019]** Le papetier se trouve donc en présence de deux propriétés qu'il est éminemment souhaitable de renforcer, mais qui sont la plupart du temps antagonistes.

50 **[0020]** Depuis au moins une décennie, on a cherché à optimiser l'effet des agents modernes de rétention d'eau, comme les polymères épaississants, et celui des activateurs d'azurants optiques et notamment les PVA et autres additifs.

**[0021]** Dans le brevet EP 0 509 878, on préconise des compositions « pouvant être totalement exemptes d'épaississants synthétiques ou naturels », page 2 ligne 52, ce qui révèle bien les inconvénients de leur emploi.

55 **[0022]** Le brevet US 4,780,500 décrit des agents de rétention d'eau constitués essentiellement de monomère d'acide acrylique et secondairement de monomère d'acide itaconique, de poids moléculaire de 100 000 à 800 000.

**[0023]** Ces deux documents ne mentionnent pas le problème posé par les azurants optiques.

**[0024]** Le brevet GB 1 467 127 mentionne l'emploi possible de PVA comme liant dans les compositions de couchage, au même titre que l'amidon, la caséine, etc... Il mentionne la présence possible d'azurants optiques (page 2

ligne 10) mais sans poser le problème de leur activation par rapport à la rétention d'eau.

**[0025]** Le brevet US 3,793,244 décrit des terpolymères de styrène, butadiène et acide itaconique rétenteurs d'eau et ne mentionne pas les PVA.

5 **[0026]** Le brevet GB 1 271 282 décrit un mélange de latex dont l'un comporte une forte proportion de styrène. Ce mélange de latex donne de la rétention d'eau mais nulle part n'est indiquée la présence de PVA.

**[0027]** Le brevet US 3,687,884 décrit un latex à squelette acétate de vinyle/acide acrylique et à greffage styrène.

**[0028]** Les brevets US 5,231,145 et US 5,240,771 enseignent qu'il est possible, par greffage, d'augmenter les quantités de PVA en présence de copolymères à condition que ce copolymère soit préparé en le polymérisant en présence du PVA. Ils indiquent d'autre part que le simple mélange de ce polymère avec le PVA ne permet pas d'obtenir  
10 une composition stable.

**[0029]** Selon l'invention, il a été découvert que, contrairement à l'enseignement de brevets récents comme le EP 0 509 878 précité, il était possible d'employer certains PVA spécialement sélectionnés, en combinaison avec un ou plusieurs agents de rétention d'eau, comme composition aqueuse liquide optimisant à la fois la fonction de rétention d'eau, celle d'activateur d'azurants optiques ainsi que celle de régulateur de viscosité des sauces de couchage, et ce sans la  
15 dégradation de la propriété de rétention d'eau que l'on pouvait craindre.

**[0030]** De plus, il est à noter que la composition aqueuse polymérique liquide est stable c'est-à-dire qu'elle reste homogène plusieurs jours après un stockage sans agitation à température ambiante, cette stabilité étant une condition impérative de transport, d'utilisation et de commercialisation de la composition.

**[0031]** L'invention permet également de maîtriser la rhéologie des sauces de couchage c'est-à-dire de choisir les viscosités du milieu en fonction des impératifs de l'application.  
20

**[0032]** Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, le Demandeur considère que les critères de sélection utilisés pour le choix des PVA selon l'invention assurent la compatibilité et la stabilité avec l'agent de rétention.

**[0033]** Selon l'invention, on utilise une sélection précise de PVA définie par:

25 - une viscosité inférieure à 5 mPa.s et de préférence comprise entre 2 mPa.s et 4 mPa.s mesurée selon la norme décrite ci-après, ce qui correspond à un degré de polymérisation inférieur à 600 et de préférence compris entre 250 et 500,

30 - et un pourcentage molaire d'hydrolyse compris entre 70 et 100 et de préférence entre 80 et 90 correspondant à un pourcentage molaire de motifs acétate de vinyle compris entre 30 et 0 et de préférence entre 20 et 10 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401).

**[0034]** Selon un mode de réalisation préféré, la composition de polymère ou composition polymérique est caractérisée en ce qu'elle contient un pourcentage de PVA supérieur à 20 % en poids et de préférence supérieur à 50 %.

35 **[0035]** La viscosité du PVA est déterminée à l'aide du viscosimètre d'Ostwald, appareil n° 4080 de Prolabo dont le capillaire a une longueur de 100 mm et un réservoir d'une contenance de 10 ml.

**[0036]** Pour ce faire, on commence par en préparer une solution aqueuse à 4 %.

**[0037]** Ainsi, dans un flacon bouché de 60 ml, on introduit une quantité de PVA pesée à 1 mg près, correspondant à 2,105 g pour un PVA à 1 % d'humidité, 2,128 g pour un PVA à 2 % d'humidité, 2,151 g pour un PVA à 3 % d'humidité,  
40 ou 2,174 g pour un PVA à 4 % d'humidité. Puis on ajoute 50 ml d'eau distillée mesurés exactement à la pipette.

**[0038]** On bouche et on agite aussitôt à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant.

**[0039]** La solution dont on veut déterminer la viscosité doit être exempte de matières insolubles susceptibles de modifier le régime d'écoulement du fluide dans le capillaire du viscosimètre. Il peut donc être nécessaire de filtrer ou de centrifuger la solution.

45 **[0040]** La solution à 4 % étant ainsi préparée, on procède à la mesure de la viscosité à l'aide du viscosimètre précité immergé dans un bain thermostaté à 20°C ± 0,05°C.

**[0041]** Dans la suite de la présente demande et pour des raisons de simplification d'écriture, la viscosité déterminée selon cette méthode sera notée viscosité d'Ostwald et notamment les viscosités revendiquées.

**[0042]** L'invention concerne également la composition aqueuse polymérique liquide stable activateur d'azurant optique et rétenteur d'eau contenant au moins un PVA (alcool polyvinylique) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin caractérisée en ce que le polymère hydrosoluble est un copolymère en dispersion ayant plus de 20 % en poids (20 % à 75 %) de monomères comportant des groupes acides et plus particulièrement carboxyliques.

**[0043]** Le copolymère en dispersion peut être choisi parmi les copolymères de l'un au moins des monomères à fonction acide tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, citraconique, crotonique, fumarique, maléique, isocrotonique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique et/ou leurs anhydrides respectifs et/ou les hémies-  
55 ters des diacides, l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, les phosphates ou sulfates acides des acrylates et méthacrylates d'éthylène glycol, propylène glycol, butylène glycol, polyéthylène glycol, polypropylène glycol et polybutylène glycol ou autre.

5 **[0044]** Le ou les monomères sans groupe acide peuvent être choisis de manière non limitative parmi les dérivés des acides précités tels que notamment les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou encore parmi l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acrylamide, le méthacrylamide, le n-méthylolacrylamide, et parmi les monomères vinyliques et/ou styréniques tels que par exemple l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diiso-

**[0045]** Ils peuvent également être choisis parmi des monomères oxyalkylés à insaturation éthylénique terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée, telle que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle ayant de 1 à 50 atomes de carbone et notamment les groupes di-, tri- et tétrastrylphenol, les nonylphénols et autres.

10 **[0046]** Enfin, ces monomères sans groupe acide peuvent éventuellement être choisis parmi les monomères possédant au moins deux insaturations éthyléniques tels que notamment, et de manière non limitative, le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, le triallylcyanurate, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autre.

15 **[0047]** L'invention concerne également la composition aqueuse polymérique liquide stable activateur d'azurant optique et rétenteur d'eau contenant au moins un PVA (alcool polyvinylique) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin caractérisée en ce que le polymère hydrosoluble est un polyuréthane hydrosoluble.

20 **[0048]** L'invention concerne encore la composition aqueuse polymérique liquide stable activateur d'azurant optique et rétenteur d'eau contenant au moins un PVA et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin caractérisée en ce que le polymère hydrosoluble est un homopolymère ou copolymère d'un acide carboxylique mis en oeuvre sous forme totalement acide et en solution dans l'eau.

**[0049]** L'invention concerne enfin les suspensions aqueuses ou slurries de charges minérales contenant la composition aqueuse polymérique liquide stable, selon l'invention.

25 **[0050]** Ces charges minérales sont les charges minérales telles que par exemple, celles choisies parmi les carbonates de calcium naturels tels que notamment la craie, la calcite, le marbre ou encore les carbonates de calcium synthétiques, les dolomies, les kaolins, le talc, le dioxyde de titane, le blanc satin, le mica, l'argile calcinée, l'hydroxyde d'aluminium, le sulfate de calcium ou leurs mélanges.

30 **[0051]** De manière classique, les saucés de couchage, sont préparées par l'homme du métier par mélange dans l'eau, des suspensions aqueuses de charges minérales, d'un ou plusieurs liants d'origine naturelle ou synthétique tels que par exemple la caséine, l'amidon, la carboxyméthylcellulose, les alcools polyvinyliques ou encore des latex du type styrène-butadiène ou styrène-acrylate ou encore des latex acryliques ou vinyliques ou autres.

**[0052]** Les saucés de couchage peuvent également contenir de manière connue des additifs usuels tels que des modificateurs de rhéologie, des charges organiques, des agents anti-mousse, des azurants optiques, des agents biocides, des lubrifiants, des hydroxydes alcalins et autres.

35 **[0053]** Selon l'invention, les saucés de couchage papetières contenant une ou plusieurs charges, un ou plusieurs liants polymère, des rétenteurs d'eau, des pigments, des azurants optiques, et divers autres additifs papetiers sont caractérisées en ce que la rétention d'eau, l'activation des azurants optiques et les viscosités des saucés de couchage papetière sont réglées par une composition polymérique, selon l'invention, contenant au moins un alcool polyvinylique (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin.

40 **[0054]** D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, et en se référant aux exemples ci-dessous qui ne sauraient présenter un quelconque caractère limitatif de l'invention.

## EXEMPLE I

45 **[0055]** Cet exemple concerne la comparaison de l'efficacité d'activateurs d'azurants optiques connus, tels que la CMC ou certains PVA, avec l'efficacité de compositions activateurs selon l'invention.

### Essai n° 1

50 **[0056]** Pour cet essai qui illustre l'art antérieur, on prépare la sauce de couchage suivante en mélangeant:

- 100 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium commercialisée par la société Omya sous le nom (( HYDROCARB™ CC ))
- 55 - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisé sous le nom de (( MOWIOL™

3 / 83 )) par la société Clariant

- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une carboxyméthylcellulose (CMC) commercialisée sous le nom (( FINNFIX™ 10 )) par la société Metsä Serla
- 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKOPHOR™ P ))).

**[0057]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 2

**[0058]** Pour cet essai qui illustre l'art antérieur, on prépare la sauce de couchage suivante en mélangeant :

- 100 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium commercialisée par la société Omya sous le nom (( HYDROCARB™ CC ))
- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisé sous le nom de (( MOWIOL™ 6 / 98 )) par la société Clariant
- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une carboxyméthylcellulose (CMC) commercialisée sous le nom (( FINNFIX™ 10 )) par la société Metsä Serla.
- 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKOPHOR™ P ))).

**[0059]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 3

**[0060]** Pour cet essai qui illustre l'art antérieur, on prépare la sauce de couchage suivante en mélangeant :

- 100 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium commercialisée par la société Omya sous le nom (( HYDROCARB™ CC ))
- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
- 1 partie, exprimée en matière sèche, d'une carboxyméthylcellulose (CMC) commercialisée sous le nom (( FINNFIX™ 10 )) par la société Metsä Serla
- 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKOPHOR™ P ))).

**[0061]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 4

**[0062]** Pour cet essai qui illustre l'art antérieur, on prépare la sauce de couchage suivante en mélangeant :

- 100 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium commercialisée par la société Omya sous le nom (( HYDROCARB™ CC ))

## EP 1 001 083 A1

- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
  - 1 partie, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisée sous le nom de (( MOWIOL™ 3 / 83 )) par la société Clariant.
  - 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKOPHOR™ P ))
- 10 **[0063]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

### Essai n° 5

- 15 **[0064]** Pour cet essai qui illustre l'art antérieur, on prépare la sauce de couchage suivante en mélangeant :
- 100 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium commercialisée par la société Omya sous le nom (( HYDROCARB™ CC ))
  - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
  - 1 partie, exprimée en matière sèche, d'un copolymère en dispersion de l'art antérieur constitué de 37 % en poids d'acide méthacrylique et 63% en poids d'acrylate d'éthyle et dénommé produit n°1
  - 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKOPHOR™ P ))

30 **[0065]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

**[0066]** Pour les essais selon l'invention (essais n° 6 à 13), on prépare les sauces de couchage selon l'invention en mélangeant :

- 100 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium commercialisée par la société Omya sous le nom (( HYDROCARB™ CC ))
- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
- 1 partie, exprimée en matière sèche, d'une composition polymérique selon l'invention
- 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKOPHOR™ P ))

45 **[0067]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

**[0068]** La composition polymérique d'activateur d'azurant optique et de rétenteur d'eau, selon l'invention, est :

### Essai n° 6

50 **[0069]** Une composition polymérique, selon l'invention, constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un copolymère composé de 39 % en poids d'acide méthacrylique, 55 % en poids d'acrylate d'éthyle et de 6 % en poids d'un précondensat de méthacrylate d'éthylène glycol et de toluène diisocyanate condensé sur du nonylphénol à 50 motifs d'oxyde d'éthylène.

55 **[0070]** Le produit selon l'invention est nommé, dans la suite de la demande, produit n° 2.

Essai n° 7

5 **[0071]** Une composition polymérique, selon l'invention, constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique, 54 % en poids d'acrylate d'éthyle et de 9 % en poids d'un précondensat de méthacrylate d'éthylène glycol et de toluène diisocyanate condensé sur du nonylphénol à 50 motifs d'oxyde d'éthylène.

**[0072]** Le produit selon l'invention est nommé, dans la suite de la demande, produit n° 3.

10 Essai n° 8

15 **[0073]** Une composition polymérique, selon l'invention, constituée de 80 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 20 % en poids d'un copolymère composé de 42 % en poids d'acide méthacrylique, 54,1 % en poids d'acrylate d'éthyle, 0,8% en poids de n-méthylol acrylamide, de 1,6 % de diméthacrylate d'éthylène glycol et de 1,5 % d'acrylamide.

**[0074]** Le produit selon l'invention est nommé, dans la suite de la demande, produit n° 4.

Essai n° 9

20

**[0075]** Une composition polymérique, selon l'invention, constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique, 54 % en poids d'acrylate d'éthyle et de 9 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 motifs d'oxyde d'éthylène.

25

**[0076]** Le produit selon l'invention est nommé, dans la suite de la demande, produit n° 5.

Essai n° 10

30 **[0077]** Une composition polymérique, selon l'invention, constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique et de 63 % en poids d'acrylate d'éthyle.

**[0078]** Le produit selon l'invention est nommé, dans la suite de la demande, produit n° 6.

35 Essai n° 11

**[0079]** Une composition polymérique, selon l'invention, constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un copolymère composé de 44 % en poids d'acide méthacrylique, 15 % en poids d'acrylate de butyle et de 41 % en poids de styrène.

40

**[0080]** Le produit selon l'invention est nommé, dans la suite de la demande, produit n° 7.

Essai n° 12

45 **[0081]** Une composition polymérique, selon l'invention, constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un polyuréthane polycondensat d'un alcool laurique, de diisocyanate et de polyalkylène glycol.

50

**[0082]** Le produit selon l'invention est nommé, dans la suite de la demande, produit n° 8.

Essai n° 13

55 **[0083]** Une composition polymérique, selon l'invention, constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un polyuréthane, polycondensat d'octanol, de diisocyanate et de polyalkylène glycol.

**[0084]** Le produit selon l'invention est nommé, dans la suite de la demande, produit n° 9.

Essai n° 14

5 **[0085]** Une composition polymérique, selon l'invention, constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un homopolymère de l'acide acrylique en solution sous forme totalement acide.

**[0086]** Le produit selon l'invention est nommé, dans la suite de la demande, produit n° 10.

Essai n° 15

10 **[0087]** Une composition polymérique, selon l'invention, constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401), de 15 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique et de 63 % en poids d'acrylate d'éthyle, et de 15 % en poids d'un autre copolymère composé de 44 % en poids d'acide méthacrylique, de 15 % en poids d'acrylate de butyle et de 41 % en poids de styrène.

15 **[0088]** Le produit selon l'invention est nommé, dans la suite de la demande, produit n° 11.

Essai n° 16

20 **[0089]** Un slurry de carbonate de calcium ( << HYDROCARB™ CC >> ) de la société Omya contenant la composition polymérique constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique et de 63 % en poids d'acrylate d'éthyle.

**[0090]** Le produit selon l'invention est nommé, dans la suite de la demande, produit n° 12.

25 **[0091]** Toutes les sauces de couchage ainsi préparées sont soumises à un test de mesure de la rétention d'eau avec la méthode décrite ci-dessous.

**[0092]** La sauce de couchage est soumise à une pression de 100 psi (7 bars) dans un cylindre standardisé, équipé d'une surface de type papier filtre capable de laisser passer l'eau.

**[0093]** Une valeur est mesurée :

30 • le volume d'eau collecté après 20 minutes (évalué en ml).

**[0094]** Plus le volume d'eau collecté au bout de 20 minutes est faible, meilleure est la rétention d'eau.

35 **[0095]** Pour ce faire on utilise un filtre-presse ( << API Fluid Loss Measurement >> ) (figure 1/1) de la Société Baroid qui se compose essentiellement d'un étrier (1) muni d'une vis de serrage (2) permettant le blocage des trois parties du corps du filtre (3).

**[0096]** Ce corps (3) se compose :

40 • d'une embase (4) percée d'un trou et dotée d'un ajutage par lequel s'écoule le filtrat. Cette embase (4) supporte un tamis métallique (5) de 60 à 80 mesh sur lequel est placé le papier filtre (6) de 90 mm de diamètre (Whatman™ n° 50) dont l'équivalent est le type DURIEUX BLEU™ n° 3

• d'un cylindre de diamètre intérieur de 76,2 mm et de hauteur de 128 mm.

45 • d'un couvercle (7) muni d'une arrivée de gaz comprimé, dont l'étanchéité avec le cylindre est assurée à l'aide d'un joint plat (8), du même type que ceux (9) placés sur l'embase (4).

**[0097]** Pour utiliser le filtre-presse, poser dans l'ordre :

- 50
- le joint (9) sur l'embase (4),
  - le tamis (5) sur le joint (9),
  - le papier filtre (6) sur le tamis (5),
  - le second joint (10) sur le papier filtre (6),
  - emboîter le cylindre sur l'embase (4) et verrouiller le système à baïllonnette.

55 **[0098]** Remplir de sauce (environ 480 g, jusqu'à environ 3 cm de haut du cylindre).

**[0099]** Poser le couvercle (7) sur le cylindre en intercalant un joint (8).

**[0100]** Placer l'ensemble dans l'étrier (1), et bloquer à l'aide de la vis de serrage (2).

**[0101]** Disposer d'une éprouvette graduée (12) sous l'ajutage.



## EP 1 001 083 A1

**[0102]** Appliquer une pression de 7 bars et déclencher simultanément le chronomètre.

**[0103]** On note alors après 20 mm, le volume de fluide recueilli dans l'éprouvette (12) (exprimé en ml). La précision du résultat obtenu est de  $\pm 0,2$  ml.

5 **[0104]** La mesure directe de la blancheur 100 % UV des papiers couchés avec les saucés de couchage, selon la norme TAPPI T 452 ISO 2470 utilisée dans cet exemple, est mise en oeuvre de la manière suivante.

**[0105]** Pour chaque essai, on dispose d'une feuille de papier sans bois de dimension 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 41 g/m<sup>2</sup> que l'on couche avec la saucé de couchage à tester à l'aide d'une coucheuse de laboratoire à lames roulantes échangeables commercialisée sous la référence Mod. KCC 202 (™) par la société Erichsen.

10 **[0106]** Chaque feuille de papier ainsi couchée à 14-15 g/m<sup>2</sup> puis séchée dans une étuve non ventilée commercialisée par la société JOUAN, pendant 5 minutes à 50°C est alors soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho 3000 de « Data Color » (™) pour déterminer la blancheur.

**[0107]** La précision du résultat de blancheur obtenu est à  $\pm 1$ .

15 **[0108]** On a mesuré également la viscosité Brookfield des saucés de couchage à 10 et 100 trs/min. à 25°C, à l'aide d'un viscosimètre Brookfield de type DV-1 équipé du mobile adéquat.

**[0109]** Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux Ia. et Ib. ci-après.

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU Ia.

Essai n°	Art antérieur		Art antérieur		Art antérieur		Art antérieur		Invention		Invention	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Charge : CaCO3 (en part en sec) Liant : Latex styrène acrylique (en part en sec) Reteneur /activateur (en part en sec) : CMC PVA PVA Produit n° 1 Produit n° 2 Produit n° 3 Produit n° 4 Produit n° 5 Produit n° 6 Produit n° 7 Produit n° 8 Produit n° 9 Produit n° 10 Produit n° 11 Produit n° 12  Azurant (en part en état)	100 12 0,5 0,5	100 12 0,5 0,5	100 12 1	100 12 1	100 12 1	100 12 1	100 12 1	100 12	100 12	100 12	100 12	100 12
pH Extrait sec	8,85 63,8	8,8 63,9	8,6 64	8,5 63,9	8,6 63,9	8,4 63,6	8,5 64	8,6 63,7	8,6 63,9	8,4 63,6	8,5 64	8,6 63,7
Viscosité Brookfield (cP)	2600 480	2720 530	6500 1300	270 100	11000 1800	980 275	650 240	640 235	10000 1800	980 275	650 240	640 235
Rétention d'eau	3,8 ml	4,7 ml	4,0 ml	4,9 ml	1,8 ml	2,5 ml	3,2 ml	2,5 ml	1,8 ml	2,5 ml	3,2 ml	2,5 ml
Blancheur R 457 nm (Data color 3000)	96,9	96,7	96,5	96,6	91,2	96,5	96,6	97,0	91,2	96,5	96,6	97,0

TABLEAU Ib.5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Essai n°	Invention 9	Invention 10	Invention 11	Invention 12	Invention 13	Invention 14	Invention 15	Invention 16
Charge : CaCO <sub>3</sub> (en part en sec) Liant : Latex styrène acrylique (en part en sec) Reteneur /activateur (en part en sec) :	100 12	100 12	100 12	100 12	100 12	100 12	100 12	100 12
CMC								
PVA								
Produit n° 1								
Produit n° 2								
Produit n° 3								
Produit n° 4								
Produit n° 5	1							
Produit n° 6		1						
Produit n° 7			1					
Produit n° 8				1				
Produit n° 9								
Produit n° 10						1		
Produit n° 11							1	
Produit n° 12								1
Azurant (en part en état)	1	1	1	1	1	1	1	1
pH	8,5	8,4	8,4	8,6	8,7	8,6	8,6	8,6
Extrait sec	64	63,6	63,7	63,7	63,7	63,7	63,9	63,7
Viscosité Brookfield (cP)	1590 400	2540 520	140 100	400 220	500 230	400 580	1290 375	2630 250
Rétention d'eau	2,0 ml	2,1 ml	3,0 ml	3,6 ml	4,0 ml	4,4	2,2 ml	3,0 ml
Blancheur R 457 nm (Data color 3000)	96,95	97,2	95,71	96,7	95,8	96	96,5	96,5

[0110] La lecture des Tableaux Ia. et Ib. montre que seules les sauces de couchages selon l'invention présentent à la fois une bonne blancheur et une bonne rétention et ce par la mise en oeuvre d'un seul produit selon l'invention au lieu de deux comme dans l'art antérieur. En effet l'essai n° 5 de l'art antérieur, qui ne met en oeuvre qu'un seul produit, possède une bonne rétention d'eau mais une mauvaise blancheur.

[0111] De plus, la lecture de ces Tableaux Ia. et Ib., et notamment la comparaison des essais n° 1 et n° 12, permet

également de voir que les sauces de couchage selon l'invention permettent de choisir la viscosité Brookfield désirée tout en conservant la rétention d'eau et l'activation des azurants optiques.

**EXEMPLE II**

5

**[0112]** Dans un second groupe d'essais (n° 17 à n° 32), on a répété, avec le même mode opératoire et le même matériel, les opérations et mesures de l'exemple I mais en remplaçant les 100 parties sèches de carbonate de calcium de l'exemple I par 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de kaolin Hydragloss™ 90 de la société Huber.

10

**[0113]** Les différents essais sont :

Essai n° 17

15

**[0114]** Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre la sauce de couchage suivante en mélangeant :

20

- 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de kaolin Hydragloss™ 90 de la société Huber.

25

- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom « ACRONAL™ S 360 D »

- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisé sous le nom de « MOWIOL™ 3 / 83 » par la société Clariant

30

- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une carboxyméthylcellulose (CMC) commercialisée sous le nom « FIN-NFIX™ 10 » par la société Metsä Serla.

- 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom « BLANKOPHOR™ P »

**[0115]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

35

Essai n° 18

**[0116]** Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre la sauce de couchage suivante en mélangeant :

40

- 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de kaolin Hydragloss™ 90 de la société Huber.

45

- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom « ACRONAL™ S 360 D »

- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisé sous le nom de « MOWIOL™ 6 / 98 » par la société Clariant.

50

- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une carboxyméthylcellulose (CMC) commercialisée sous le nom « FIN-NFIX™ 10 » par la société Metsä Serla.

- 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom « BLANKOPHOR™ P ».

55

**[0117]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 19

**[0118]** Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre la sauce de couchage suivante en mélangeant :

- 5 - 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de kaolin Hydragloss™ 90 de la société Huber.
- 10 - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
- 1 partie, exprimée en matière sèche, d'une carboxyméthylcellulose (CMC) commercialisée sous le nom (( FINN-FIX™ 10 )) par la société Metsä Serla.
- 15 - 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKO-PHOR™ P ))

**[0119]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

20

Essai n° 20

**[0120]** Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre la sauce de couchage suivante en mélangeant :

- 25 - 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de kaolin Hydragloss™ 90 de la société Huber.
- 30 - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
- 1 partie, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisé sous le nom de (( MOWIOL™ 3 / 83 )) par la société Clariant.
- 35 - 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKO-PHOR™ P ))

**[0121]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

40

Essai n° 21

**[0122]** Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre la sauce de couchage suivante en mélangeant :

- 45 - 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de kaolin Hydragloss™ 90 de la société Huber.
- 50 - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
- 1 partie, exprimée en matière sèche, d'un copolymère en dispersion de l'art antérieur constitué de 37 % en poids d'acide méthacrylique et 63 % en poids d'acrylate d'éthyle et dénommé produit n°1
- 55 - 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKO-PHOR™ P ))).

**[0123]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une

solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 22

- 5 **[0124]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant :
- 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de kaolin Hydragloss™ 90 de la société Huber.
  - 10 - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom « ( ACRONAL™ S 360 D ) »
  - 1 partie, exprimée en matière sèche, d'une composition polymérique selon l'invention, dénommé produit n° 13
  - 15 - 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom « ( BLANKO-PHOR™ P ) »
- [0125]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- 20 **[0126]** La composition polymérique, selon l'invention, dénommée produit n° 13 est constituée de 70% en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 88 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30% en poids d'un copolymère composé de 37% en poids d'acide méthacrylique et de 63% en poids d'acrylate d'éthyle.
- 25 **[0127]** Le produit selon l'invention est nommé dans la suite de la demande produit n° 13.

Essai n° 23

- 30 **[0128]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 22 à l'exception de la composition selon l'invention.
- [0129]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, mise en oeuvre est le produit n° 6 selon l'invention.

Essai n° 24

- 35 **[0130]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 22 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.
- [0131]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, est constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 83 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique et de 63 % en poids d'acrylate d'éthyle.
- 40 **[0132]** Le produit selon l'invention est dénommé produit n° 14.

Essai n° 25

- 45 **[0133]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 22 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.
- [0134]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, est constituée de 70% en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 88 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30% en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique et de 63 % en poids d'acrylate d'éthyle.
- 50 **[0135]** Ce produit de l'invention est dénommé produit n° 15.

Essai n° 26

- 55 **[0136]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 22 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.
- [0137]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, est constituée de 70 % en poids d'un PVA de

viscosité d'Ostwald égale à 4 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 88 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique et de 63 % en poids d'acrylate d'éthyle.

**[0138]** Ce produit de l'invention est dénommé produit n° 16.

5

Essai n°27

**[0139]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 22 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.

10 **[0140]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, est constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 4 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 98 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique et de 63 % en poids d'acrylate d'éthyle.

**[0141]** Ce produit de l'invention est dénommé produit n° 17.

15

Essai n° 28

**[0142]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 22 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.

20 **[0143]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, est constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 30 % en poids d'un homopolymère de l'acide acrylique.

**[0144]** Ce produit de l'invention est dénommé produit n° 18.

25 Essai n° 29

**[0145]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 22 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.

30 **[0146]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, est constituée de 20 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 80 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique et de 63 % en poids d'acrylate d'éthyle.

**[0147]** Ce produit de l'invention est dénommé produit n° 19.

35 Essai n° 30

**[0148]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 22 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.

40 **[0149]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, est constituée de 40 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 60 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique et de 63 % en poids d'acrylate d'éthyle.

**[0150]** Ce produit de l'invention est dénommé produit n° 20.

45 Essai n°31

**[0151]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 22 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.

50 **[0152]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, est constituée de 60 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) et de 40 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique et de 63 % en poids d'acrylate d'éthyle.

**[0153]** Ce produit de l'invention est dénommé produit n° 21.

55 Essai n° 32

**[0154]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 22 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.

## EP 1 001 083 A1

**[0155]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, est constituée de 70 % en poids d'un PVA de viscosité d'Ostwald égale à 3,5 mPa.s et de pourcentage molaire d'hydrolyse égal à 87,5 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401), de 15 % en poids d'un copolymère composé de 42 % en poids d'acide méthacrylique, 54,1 % en poids d'acrylate d'éthyle, 0,8 % en poids de n-méthylol acrylamide, de 1,6 % de diméthacrylate d'éthylène glycol et de 1,5 % d'acrylamide et 15 % en poids d'un copolymère composé de 37 % en poids d'acide méthacrylique et de 63 % en poids d'acrylate d'éthyle.

**[0156]** Ce produit de l'invention est dénommé produit n° 22.

**[0157]** Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux IIa. et IIb. ci après.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



TABLEAU IIa.

Essai n°	Art antérieur	Art antérieur	Art antérieur	Art antérieur	Art antérieur	Art antérieur	Art antérieur	Art antérieur	Invention	Invention
	17	18	19	20	21	22	23	24		
Charge : CaCO3 70 parts (en sec) Charge : Kaolin 30 parts (en sec) Liant : Latex styrène acrylique (en part en sec) Réfenteur / Activateur (en part en sec) : CMC PVA PVA Produit n° 1 Produit n° 13 Produit n° 6 Produit n° 14 Produit n° 15 Produit n° 16 Produit n° 17 Produit n° 18 Produit n° 19 Produit n° 20 Produit n° 21 Produit n° 22	70 30 12 0,5 0,5	70 30 12 0,5 0,5	70 30 12 1	70 30 12 1	70 30 12 1	70 30 12 1	70 30 12	70 30 12		70 30 12
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Azurant (en part en état)	8,6 63,9	8,6 63,7	8,5 63,9	8,4 64	8,1 64,2	8,1 63,8	8,2 63,9	8,2 63,8		8,2 63,8
pH Extrait sec		%								
Viscosité Brookfield (cP)	4400 820	4180 730	11600 2100	410 150	18400 3080	6600 1200	5600 1120	5920 1150		5920 1150
Rétention d'eau	2,1 ml	1,9 ml	2,5 ml	3,2 ml	1,0 ml	1,5 ml	1,5 ml	1,5 ml		1,5 ml
Blancheur R 457 nm (Data color 3000)	93,1	93,7	93,2	93	87,6	93,0	93,3	92,6		93,3

TABLEAU IIb.

Essai n°	Invention		Invention		Invention		Invention		Invention	
	25	26	27	28	29	30	31	32		
Charge : CaCO3 70 parts (en sec) Charge : Kaolin 30 parts (en sec) Liant : Latex styrène acrylique (en part en sec) Rétenteur / Activateur (en part en sec) :	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	
CMC										
PVA										
Produit n° 1										
Produit n° 13										
Produit n° 6										
Produit n° 14										
Produit n° 15										
Produit n° 16	1									
Produit n° 17										
Produit n° 18				1						
Produit n° 19					1					
Produit n° 20						1				
Produit n° 21							1			
Produit n° 22								1		
Azurant (en part en état)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
pH	8,1	8	8,0	8	8,5	8,6	8,6	8,3	8,3	
Extrait sec	63,9	63,75	63,7	64,2	64,1	64,1	64,1	64,1	63,8	
Viscosité Brookfield (CP)	4960 10 tr/min 950 100 tr/min	8240 1350	2620 525	3460 820	17120 2900	13300 2530	10600 2170	7280 1480	7280 1480	
Rétention d'eau	2,8 ml	1,6 ml	2,6 ml	3,0 ml	1,2 ml	1,5 ml	2,6 ml	1,8 ml	1,8 ml	
Blancheur R 457 nm (Data color 3000)	91,4	92,8	93,0	92,8	89,6	90,4	92,0	92,3	92,3	

[0158] Comme dans l'exemple précédent, la lecture des Tableaux IIa. et IIb. montre que seules les sauces de couchages selon l'invention présentent à la fois une bonne blancheur et une bonne rétention et ce par la mise en oeuvre d'un seul produit selon l'invention au lieu de deux comme dans l'art antérieur. De même, la lecture de ces Tableaux IIa. et IIb., permet de voir que les sauces de couchage selon l'invention donnent la possibilité de choisir la viscosité Brookfield désirée tout en conservant la rétention d'eau et l'activation des azurants optiques.

**[0159]** La conclusion est donc identique à celle de l'exemple précédent mais pour une sauce de couchage comprenant comme pigments du carbonate de calcium et du kaolin.

**EXEMPLE III**

5

**[0160]** Dans un troisième groupe d'essais n° 33 à n° 43, on a répété, avec le même mode opératoire et le même matériel, les opérations et mesures de l'exemple I mais en remplaçant les 100 parties sèches de carbonate de calcium de l'exemple I par 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de talc C10 de la société Mondo Minerals.

10 **[0161]** Les différents essais sont :

Essai n° 33

15

**[0162]** Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre la sauce de couchage suivante en mélangeant :

- 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de talc C10 de la société Mondo Minerals.

20

- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom « ACRONAL™ S 360 D »

- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisé sous le nom de « MOWIOL™ 3 / 83 » par la société Clariant

25

- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une carboxyméthylcellulose (CMC) commercialisée sous le nom « FIN-NFIX™ 10 » par la société Metsä Serla.

30

- 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom « BLANKOPHOR™ P »

**[0163]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

35 Essai n° 34

**[0164]** Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre la sauce de couchage suivante en mélangeant :

40

- 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de talc C10 de la société Mondo Minerals.

- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom « ACRONAL™ S 360 D »

45

- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisé sous le nom de « MOWIOL™ 6 / 98 » par la société Clariant.

50

- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, d'une carboxyméthylcellulose (CMC) commercialisée sous le nom « FIN-NFIX™ 10 » par la société Metsä Serla.

- 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom « BLANKOPHOR™ P »

55

**[0165]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 35

**[0166]** Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre la sauce de couchage suivante en mélangeant :

- 5 - 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de talc C10 de la société Mondo Minerals
- 10 - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
- 1 partie, exprimée en matière sèche, d'une carboxyméthylcellulose (CMC) commercialisée sous le nom (( FINN-FIX™ 10 )) par la société Metsä Serla
- 15 - 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKO-PHOR™ P ))

**[0167]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

20

Essai n° 36

**[0168]** Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre la sauce de couchage suivante en mélangeant :

- 25 - 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de talc C10 de la société Mondo Minerals.
- 30 - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
- 1 partie, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisé sous le nom de (( MOWIOL™ 3 / 83 )) par la société Clariant.
- 35 - 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKO-PHOR™ P ))

**[0169]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

40

Essai n° 37

**[0170]** Cet essai illustre l'art antérieur et met en oeuvre la sauce de couchage suivante en mélangeant :

- 45 - 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de talc C10 de la société Mondo Minerals.
- 50 - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
- 1 partie, exprimée en matière sèche, d'un copolymère de l'art antérieur constitué de 37 % en poids d'acide méthacrylique et 63 % en poids d'acrylate d'éthyle et dénommé produit n° 1
- 55 - 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKO-PHOR™ P ))

**[0171]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une

solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 38

- 5 **[0172]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant :
- 100 parties, exprimées en matière sèche, composées de 70 parties en poids sec d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya et 30 parties en poids sec de talc C10 de la société Mondo Minerals.
  - 10 - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé par la société BASF sous le nom (( ACRONAL™ S 360 D ))
  - 1 partie, exprimée en matière sèche, d'une composition polymérique selon l'invention, dénommée produit n° 2
  - 15 - 1 partie, exprimée en l'état, d'un azurant optique commercialisé par la société Bayer sous le nom (( BLANKO-PHOR™ P ))

20 **[0173]** La teneur en matières sèches est de l'ordre de 64 % et le pH est de l'ordre de 8 à 9 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 39

25 **[0174]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 38 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.

**[0175]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, mise en oeuvre est le produit n°3 selon l'invention.

Essai n° 40

30 **[0176]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 38 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.

**[0177]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, mise en oeuvre est le produit n° 4 selon l'invention.

35 Essai n° 41

**[0178]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 38 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.

40 **[0179]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, mise en oeuvre est le produit n° 5 selon l'invention.

Essai n° 42

45 **[0180]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 38 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.

**[0181]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, mise en oeuvre est le produit n° 6 selon l'invention.

50 Essai n° 43

**[0182]** Cet essai illustre l'invention et met en oeuvre une sauce de couchage selon l'invention en mélangeant les mêmes constituants que dans l'essai n° 38 à l'exception de la composition polymérique selon l'invention.

55 **[0183]** Dans cet essai, la composition polymérique, selon l'invention, mise en oeuvre est le produit n° 7 selon l'invention.

**[0184]** Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux IIIa. et IIIb. ci-après.

TABLEAU IIIa.

Essai n°	Art antérieur	Art antérieur	Art antérieur	Art antérieur	Art antérieur	Invention
	33	34	35	36	37	38
Charge : CaCO3 (en part en sec) Charge : Talc (en part en sec) Liant : Latex styrène acrylique (en part en sec) Rétenteur /activateur (en part en sec) :	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12
CMC	0,5	0,5	1	1		
PVA	0,5	0,5				
PVA					1	1
Produit n°1						
Produit n°2						
Produit n°3						
Produit n°4						
Produit n°5						
Produit n°6						
Produit n°7						
Azurant (en part en état)	1	1	1	1	1	1
pH	8,5	8,6	8,5	8,6	8,4	8,3
Extrait sec	64,3	64,0	63,8	63,9	63,8	63,7
Viscosité Brookfield (cP)	7120 1070	5400 1020	14600 2500	550 210	21000 3400	2000 550
Rétention d'eau	1,9 ml	1,4 ml	2,3 ml	3,0 ml	0,8 ml	1 ml
Blancheur R 457 nm (Data color 3000)	92,7	94,2	93,0	92,9	87,2	93,0

TABLEAU IIIb.

Essai n°	Invention			Invention		
	39	40	41	42	43	
Charge : CaCO <sub>3</sub> (en part en sec) Charge : Talc (en part en sec) Liant : Latex styrène acrylique (en part en sec) Réfèrenteur /activateur (en part en sec) :	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12
CMC						
PVA						
PVA						
Produit n°1						
Produit n°2						
Produit n°3	1					
Produit n°4		1				
Produit n°5			1			1
Produit n°6				1		
Produit n°7					1	
Azurant (en part en état)	1	1	1	1	1	1
pH	8,4	8,5	8,6	8,6	8,6	8,6
Extrait sec	64,3	63,9	63,7	63,8	63,9	63,9
Viscosité Brookfield (cP)	4240 1070	1640 460	2920 700	5040 1060	450 190	450 190
Rétention d'eau	1,7 ml	1,3 ml	0,9 ml	1,4 ml	2,1 ml	2,1 ml
Blancheur R 457 nm (Data color 3000)	93,3	93,2	93,1	93,2	92,2	92,2

[0185] La lecture des Tableaux IIIa. et IIIb. permet d'aboutir aux mêmes conclusions que celles des Tableaux I ou II mais cette fois pour une sauce de couchage comprenant une charge composée de carbonate de calcium et de talc.

[0186] Les exemples n° 34 et n° 42 se différenciant par l'utilisation d'un mono-produit pour l'essai n° 42 selon l'invention alors qu'il est mis en oeuvre deux produits dans l'essai n° 34 de l'art antérieur.

EXEMPLE IV

**[0187]** Cet exemple concerne les essais sur la variation du type d'azurant optique.

**[0188]** Dans ce but, on prépare les sauces de couchage à tester en mélangeant:

5

- 70 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium Hydrocarb™ 90ME de la société Omya

10

- 30 parties, exprimées en matière sèche de kaolin Hydragloss™ 90 de la société Huber

- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-acrylique commercialisé sous le nom Acronal™ S 360 D par la société BASF.

15

- 1 partie, exprimée en matière sèche, du produit n° 6 selon l'invention.

- 1 partie, exprimée en l'état, des différents azurants optiques à tester, sauf pour l'essai n° 44 constituant un essai témoin dans lequel il n'est mis en oeuvre aucun azurant optique, la teneur en matière sèche étant de l'ordre de 64 % et le pH maintenu entre 8 et 9 avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

20

**[0189]** Les différents azurants optiques sont :

Essai n° 45

25

**[0190]** L'azurant optique vendu par la société Bayer sous le nom Blankophor™ P.

Essai n° 46

30

**[0191]** L'azurant optique vendu par la société Clariant sous le nom Leucophor™ CK.

Essai n° 47

**[0192]** L'azurant optique vendu par la société Bayer sous le nom de Blankophor™ PSK.

35

Essai n° 48

**[0193]** L'azurant optique vendu par la société 3V Sigma sous le nom de Optiblanc™.

Essai n° 49

40

**[0194]** L'azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP.

Essai n° 50

45

**[0195]** L'azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ STP.

Essai n° 51

**[0196]** L'azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ SPP.

50

Essai n° 52

**[0197]** L'azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ UP.

55

Essai n° 53

**[0198]** L'azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ SK.

**[0199]** Ces différentes sauces de couchage selon l'invention font alors l'objet des mesures de viscosité, de réten-



tion d'eau et de blancheur selon les mêmes modes opératoires que pour les essais précédents.

[0200] Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux IVa. et IVb. suivants.

TABLEAU IVa.

Essai n°	Témoin	Invention				Invention
		44	45	46	47	
Charge : CaCO <sub>3</sub> (en part en sec) Charge : Kaolin (en part en sec) Liant : Latex styrène acrylique (en part en sec) Rétenteur /activateur (en part en sec) : Produit n° 6  Azurant (en part en état)  Blankophor P Leucophor CK Blankophor PSK Optiblanco Tinopal ABP Tinopal STP Tinopal SPP Tinopal UP Tinopal SK	70	70	70	70	70	70
	30	30	30	30	30	30
	12	12	12	12	12	12
	1	1	1	1	1	1
	0	1	1	1	1	1
pH	8,9	8,5	8,6	8,8	8,6	8,5
Extrait sec	64	63,9	64,0	63,8	64,0	64,1
Viscosité Brookfield (cP)	8600	8000	8800	8450	6880	8600
	1380	1470	1650	1590	1280	1510
Rétention d'eau	1.6 ml	1.5 ml	1.6 ml	1.7 ml	1.6 ml	1.5 ml
Blancheur R 457 nm (Data color 3000)	82.2	92.4	92.5	91.6	92.8	92.8

TABLEAU IVb

Essai n°		Invention	Invention	Invention	Invention
		<b>50</b>	<b>51</b>	<b>52</b>	<b>53</b>
	Charge : CaCO <sub>3</sub> (en part en sec)	70	70	70	70
	Charge : Kaolin (en part en sec)	30	30	30	30
	Liant : Latex styrène acrylique (en part en sec)	12	12	12	12
	Rétenteur /activateur (en part en sec) : <b>Produit n° 6</b>	1	1	1	1
	Azurant (en part en état)				
	<b>Blankophor P</b>				
	<b>Leucophor CK</b>				
	<b>Blankophor PSK</b>				
	<b>Optiblanc</b>				
	<b>Tinopal ABP</b>				
	<b>Tinopal STP</b>	1			
	<b>Tinopal SPP</b>		1		
	<b>Tinopal UP</b>			1	
	<b>Tinopal SK</b>				1
	pH Extrait sec				
	%	8,7	8,8	8,5	8,6
		63,8	64,1	64,0	63,9
	Viscosité Brookfield (cP)				
	10 tr/min	8800	8200	7300	10000
	100 tr/min	1620	1520	1260	1820
	Rétention d'eau				
	Vol en 20min	1.6 ml	1.7 ml	1.5 ml	1.6 ml
	Blancheur R 457 nm (Data color 3000)				
	100% UV	90,2	91,1	95,9	99,5

**[0201]** La lecture des Tableaux IVa. et IVb. permet de constater que quelque soit l'azurant optique mis en oeuvre, la composition polymérique, selon l'invention, permet d'augmenter la blancheur sous UV tout en conservant la rétention d'eau.

#### EXEMPLE V

**[0202]** Dans cet exemple qui illustre l'invention, on fait varier la proportion de composition polymérique par rapport à la quantité d'azurant optique mis en oeuvre dans la sauce de couchage.

**[0203]** Dans ce but, on prépare les sauces de couchage à tester selon le même mode opératoire, avec le même matériel et les mêmes quantités des divers constituants que dans l'exemple précédent, à l'exception des quantités d'azurant optique et de composition polymérique selon l'invention qui varient pour les divers essais.

#### 50 Essai n° 54

**[0204]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 0,6 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 0,6 part du produit n° 6 selon l'invention.

#### 55 Essai n° 55

**[0205]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 0,6 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 0,8 part du produit n° 6 selon l'invention.

Essai n° 56

**[0206]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 0,6 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 1,0 part du produit n° 6 selon l'invention.

5

Essai n° 57

**[0207]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 0,6 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 1,2 parts du produit n° 6 selon l'invention.

10

Essai n° 58

**[0208]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 0,8 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 0,6 part du produit n° 6 selon l'invention.

15

Essai n° 59

**[0209]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 0,8 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 0,8 part du produit n° 6 selon l'invention.

20

Essai n° 60

**[0210]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 0,8 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 1,0 part du produit n° 6 selon l'invention.

25

Essai n° 61

**[0211]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 0,8 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 1,2 parts du produit n° 6 selon l'invention.

30

Essai n° 62

**[0212]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 1,0 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 0,6 part du produit n° 6 selon l'invention.

35

Essai n° 63

**[0213]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 1,0 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 0,8 part du produit n° 6 selon l'invention.

40

Essai n° 64

**[0214]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 1,0 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 1,0 part du produit n° 6 selon l'invention.

45

Essai n° 65

**[0215]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 1,0 part, exprimée en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 1,2 parts du produit n° 6 selon l'invention.

50

Essai n° 66

**[0216]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 1,2 parts, exprimées en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 0,6 part du produit n° 6 selon l'invention.

55

Essai n° 67

**[0217]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 1,2 parts, exprimées en l'état, d'un azurant optique vendu par

## EP 1 001 083 A1

la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 0,8 part du produit n° 6 selon l'invention.

### Essai n° 68

- 5 **[0218]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 1,2 parts, exprimées en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 1,0 part du produit n° 6 selon l'invention.

### Essai n° 69

- 10 **[0219]** Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre 1,2 parts, exprimées en l'état, d'un azurant optique vendu par la société Ciba sous le nom de Tinopal™ ABP et 1,2 parts du produit n° 6 selon l'invention.  
**[0220]** Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux Va. et Vb. ci-après.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU Va.

Essai n°		54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	
Charge : CaCO3 (en part en sec) Charge : Kaolin (en part en sec) Liant : Latex styrène acrylique (en part en sec) Rétenteur /activateur (en part en sec) : Produit n° 6 Azurant (en part en état)		70 30 12 0,6 0,6	70 30 12 0,8 0,6	70 30 12 1,0 0,6	70 30 12 1,2 0,6	70 30 12 0,6 0,8	70 30 12 0,6 0,8	70 30 12 0,8 0,8	70 30 12 1,0 0,8	70 30 12 1,2 0,8	70 30 12 0,6 1,0	70 30 12 0,8 1,0
pH Extrait sec	%	8,6 63,9	8,7 64,0	8,5 64,1	8,5 64,0	8,7 63,9	8,6 64,8	8,7 64,0	8,5 64,0	8,6 63,9	8,7 64,0	
Viscosité Brookfield (cP)	10 tr/min 100 tr/min	4240 790	2120 650	3640 930	5600 1220	4000 700	1960 550	4280 1000	5200 1200	3760 710	2040 630	
Rétention d'eau	Vol en ml en 20min	2,5	2,4	2,1	1,8	2,6	2,2	2,1	1,9	2,5	2,3	
Blancheur R 457 nm (Data color 3000)	Avec UV	87,2	88,2	88,5	88,8	88,4	89,0	89,3	89,6	89,2	89,3	

TABLEAU Vb

Essai n°		64	65	66	67	68	69
5	Charge : CaCO <sub>3</sub> (en part en sec)	70	70	70	70	70	70
	Charge : Kaolin (en part en sec)	30	30	30	30	30	30
10	Liant : Latex styrène acrylique (en part en sec)	12	12	12	12	12	12
	Rétenteur /activateur (en part en sec) : <b>Produit n° 6</b>	1,0	1,2	0,6	0,8	1,0	1,2
	Azurant (en part en état)	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2
15	pH Extrait sec	%	8,5	8,6	8,6	8,5	8,6
			63,8	64,0	63,9	63,8	64,0
15	Viscosité Brookfield (cP)	10 tr/min	3920	4920	3840	1920	4080
		100 tr/min	960	1150	720	610	910
20	Rétention d'eau	Vol en ml en 20min	2,1	1,9	2,6	2,4	2,1
	Blancheur R 457 nm (Data color 3000)	Avec UV	89,6	89,9	89,3	89,5	90,1

25 **[0221]** La lecture des Tableaux Va. et Vb. permet de constater que quelle que soit la dose d'azurant optique mise en oeuvre la composition polymérique selon l'invention permet d'augmenter la blancheur sous UV tout en conservant la rétention d'eau.

#### EXEMPLE VI

30 **[0222]** Dans cet exemple qui illustre l'invention, on fait varier la nature du liant.

**[0223]** Dans ce but, on prépare les sauces de couchage à tester selon le même mode opératoire, le même matériel et les mêmes quantités des divers constituants que dans l'exemple IV, à l'exception de la nature du latex mis en oeuvre dans les divers essais, ainsi que les produits destinés à agir comme rétenteur d'eau et/ou activateur d'azurant optique.

#### 35 Essai n° 70

**[0224]** Cet essai, qui décrit l'art antérieur, met en oeuvre un ajout successif de 0,5 part, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisé sous le nom de « MOWIOL™ 3/83 » par la société Clariant et 0,5 part, exprimée en matière sèche, de CMC ainsi que 12 parts, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène acrylique commercialisé sous le nom de « Acronal™ S 360 D » par la société BASF.

#### Essai n° 71

45 **[0225]** Cet essai, qui décrit l'invention, met en oeuvre 1 part, exprimée en matière sèche, du produit n° 6 selon l'invention, ainsi que 12 parts, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène acrylique commercialisé sous le nom de Acronal™ S 360 D par la société BASF.

#### Essai n° 72

50 **[0226]** Cet essai, qui décrit l'art antérieur, met en oeuvre un ajout successif de 0,5 part, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisé sous le nom de « MOWIOL™ 3/83 » par la société Clariant et 0,5 part, exprimée en matière sèche, de CMC ainsi que 12 parts, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène butadiène commercialisé sous le nom de DL 980 par la société Dow Chemical et référencé ici sous l'appellation styrène-butadiène 1.

#### 55 Essai n° 73

**[0227]** Cet essai, qui décrit l'invention, met en oeuvre 1 part, exprimée en matière sèche, du produit n° 6 selon l'invention, ainsi que 12 parts, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène- butadiène commercialisé sous le nom

de DL 980 par la société Dow Chemical et référencé ici sous l'appellation styrène-butadiène 1.

Essai n° 74

5 **[0228]** Cet essai, qui décrit l'art antérieur, met en oeuvre un ajout successif de 0,5 part, exprimée en matière sèche, d'une solution de PVA commercialisé sous le nom de « MOWIOL™ 3/83 » par la société Clariant et 0,5 part, exprimée en matière sèche, de CMC ainsi que 12 parts, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène butadiène commercialisé sous le nom de Rhodopas™ SB 123 par la société Rhône-Poulenc et référencé ici sous l'appellation styrène-butadiène 2.

10

Essai n° 75

**[0229]** Cet essai, qui décrit l'invention, met en oeuvre 1 part, exprimée en matière sèche, du produit n° 6 selon l'invention, ainsi que 12 parts, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-butadiène commercialisé sous le nom de Rhodopas™ SB 123 par la société Rhône-Poulenc et référencé ici sous l'appellation styrène-butadiène 2.

15

**[0230]** Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI suivant.

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU VI

Essai n°	Art antérieur		Invention		Art antérieur		Invention	
	70	71	72	73	74	75		
Charge : CaCO <sub>3</sub> (en part en sec) Charge : Kaolin (en part en sec) Liant : Latex (en part en sec) <b>Styrène acrylique</b> <b>Styrène butadiène 1</b> <b>Styrène butadiène 2</b>	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12	70 30 12		
Rétenteur / Activateur : (en part en sec) <b>CMC</b> <b>PVA</b> <b>Produit n° 6</b>	0,5 0,5 1	1	0,5 0,5 1	1	0,5 0,5 1	1		
Azurant (en part en sec)	1	1	1	1	1	1		
pH	8,6	8,7	8,7	8,5	8,5	8,6		
Extrait sec	64,1	64,1	64,1	64,2	64	64		
Viscosité Brookfield (cP)	5560 1000	6240 1100	8080 1340	6200 1160	11320 1620	7600 1600		
Rétention d'eau	2,5	1,6	5,5	2,5	2,9	2,5		
Blancheur R 457 nm (Data color 3000)	92,3	92,9	89,4	90,5	91,9	91,9		

[0231] La lecture du Tableau VI permet de constater qu'il est possible d'augmenter la blancheur sous UV tout en conservant la rétention d'eau quel que soit le latex mis en oeuvre dans la sauce de couchage.



**[0232]** L'invention concerne encore l'utilisation, dans la préparation de sauces de couchage papetières, des compositions aqueuses polymériques liquides stables assurant la fonction d'activateur d'azurant optique, de rétenteur d'eau et de régulateur de viscosité des sauces de couchage, contenant au moins un alcool polyvinylique (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin.

5 **[0233]** L'invention concerne encore des sauces de couchage papetières du type contenant une charge, un liant polymère, des rétenteurs d'eau, des pigments, des azurants optiques, et divers autres additifs papetiers, et des mélanges appropriés de ces additifs selon les connaissances de l'homme du métier, caractérisées en ce que la rétention d'eau, l'activation des azurants optiques et les viscosités sont réglées par une composition aqueuse polymérique  
10 liquide stable contenant au moins un alcool polyvinylique (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin.

### Revendications

15 **1.** Composition aqueuse polymérique, liquide et stable, permettant de régler l'activation des azurants optiques, la rétention d'eau et les viscosités des sauces de couchage papetière, contenant au moins un alcool polyvinylique (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, caractérisée en ce que

ledit PVA présente :

20 - une viscosité d'Ostwald inférieure à 5 mPa.s, correspondant à un degré de polymérisation inférieur à 600,  
- et un pourcentage molaire d'hydrolyse compris entre 70 et 100 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) correspondant à un pourcentage molaire de motifs acétate de vinyle compris entre 30 et 0.

25 **2.** Composition aqueuse polymérique, liquide et stable, permettant de régler l'activation des azurants optiques, la rétention d'eau et les viscosités des sauces de couchage papetière, contenant au moins un alcool polyvinylique (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, selon la revendication 1, caractérisée en ce que

30 ledit PVA présente :

- une viscosité d'Ostwald comprise entre 2mPa.s et 4 mPa.s, correspondant à un degré de polymérisation de 250 à 500,  
35 - et un pourcentage molaire d'hydrolyse compris entre 80 et 90 mesuré à partir de l'indice d'ester (DIN 53401) correspondant à un pourcentage molaire de motifs acétate de vinyle compris entre 20 et 10.

**3.** Composition aqueuse polymérique, liquide et stable, permettant de régler l'activation des azurants optiques, la rétention d'eau et les viscosités des sauces de couchage papetière, contenant au moins un alcool polyvinylique  
40 (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient un pourcentage de PVA supérieur à 20 % en poids.

**4.** Composition aqueuse polymérique, liquide et stable, permettant de régler l'activation des azurants optiques, la rétention d'eau et les viscosités des sauces de couchage papetière, contenant au moins un alcool polyvinylique  
45 (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient un pourcentage de PVA supérieur à 50 % en poids.

**5.** Composition aqueuse polymérique, liquide et stable, permettant de régler l'activation des azurants optiques, la rétention d'eau et les viscosités des sauces de couchage papetière, contenant au moins un alcool polyvinylique  
50 (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère hydrosoluble est un copolymère en dispersion contenant plus de 20 % en poids de monomère comportant des groupes acides.

**6.** Composition aqueuse polymérique, liquide et stable, permettant de régler l'activation des azurants optiques, la rétention d'eau et les viscosités des sauces de couchage papetière, contenant au moins un alcool polyvinylique  
55 (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, selon la revendication 5, caractérisée en ce que le copolymère hydrosoluble est un copolymère en dispersion contenant de 20 % à 75 % en poids de monomère comportant des groupes acides.

7. Composition aqueuse polymérique, liquide et stable, permettant de régler l'activation des azurants optiques, la rétention d'eau et les viscosités des sauces de couchage papetière, contenant au moins un alcool polyvinylique (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce que les groupes acides sont des groupes carboxyliques.
- 5
8. Composition aqueuse polymérique, liquide et stable, permettant de régler l'activation des azurants optiques, la rétention d'eau et les viscosités des sauces de couchage papetière, contenant au moins un alcool polyvinylique (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le copolymère en émulsion est choisi parmi les copolymères de l'un au moins des monomères à fonction acide tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, citraconique, crotonique, fumarique, maléique, isocrotonique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique et/ou leurs anhydrides respectifs et/ou les hémiesters des diacides, l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, les phosphates ou sulfates acides des acrylates et méthacrylates d'éthylène glycol, propylène glycol, butylène glycol, polyéthylène glycol, polypropylène glycol et polybutylène glycol avec l'un au moins des monomères sans groupe acide tels que les dérivés des acides précités ainsi que les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, ou encore parmi l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acrylamide, le méthacrylamide, le n-méthylolacrylamide, et éventuellement avec les monomères vinyliques et/ou styréniques tels que l'acétate de vinyle, le styrène, le méthylstyrène, le diisobutylène, le divinylbenzène, le méthylvinyl-éther ou encore le vinylcaprolactame ou leurs mélanges ou encore avec l'un des monomères oxyalkylés à insaturation éthylénique terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée, telle que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle ayant de 1 à 50 atomes de carbone et notamment les groupes di-, tri- et tétrastyrylphenol, les nonylphénols ou enfin avec au moins un des monomères possédant au moins deux insaturations éthyléniques tels que le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, le triallylcyanurate, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou leurs mélanges.
- 10
- 15
- 20
- 25
9. Composition aqueuse polymérique, liquide et stable, permettant de régler l'activation des azurants optiques, la rétention d'eau et les viscosités des sauces de couchage papetière, contenant au moins un alcool polyvinylique (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient un polyuréthane hydrosoluble.
- 30
10. Composition aqueuse polymérique, liquide et stable, permettant de régler l'activation des azurants optiques, la rétention d'eau et les viscosités des sauces de couchage papetière, contenant au moins un alcool polyvinylique (PVA) et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble est un homopolymère ou un copolymère en solution d'un acide carboxylique.
- 35
11. Suspension aqueuse ou slurry de charge minérale contenant les compositions aqueuses polymériques liquides stables assurant la fonction d'activation des azurants optiques, la fonction de rétention d'eau ainsi que la fonction de régulation de la viscosité des sauces de couchage papetière, selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- 40
12. Suspension aqueuse ou slurry de charge minérale contenant les compositions aqueuses polymériques liquides stables assurant la fonction d'activation des azurants optiques, la fonction de rétention d'eau ainsi que la fonction de régulation de la viscosité des sauces de couchage papetière, selon la revendication 11 caractérisée en ce que la charge minérale est choisie parmi les carbonates de calcium naturels tels que la craie, la calcite, le marbre ou encore les carbonates de calcium synthétiques, les dolomies, les kaolins, le talc, le dioxyde de titane, le blanc satin, le mica, l'argile calcinée, l'hydroxyde d'aluminium, le sulfate de calcium ou leurs mélanges.
- 45
13. Utilisation des compositions aqueuses polymériques liquides stables selon l'une des revendications 1 à 10 dans la préparation des sauces de couchage papetière.
- 50
14. Utilisation des suspensions aqueuses de charge minérale selon l'une des revendications 11 et 12 dans la préparation des sauces de couchage papetière.
- 55
15. Sauce de couchage papetière contenant les compositions aqueuses polymériques liquides assurant la fonction d'activation des azurants optiques la fonction de rétention d'eau ainsi que la fonction de régulation de la viscosité des sauces de couchage papetière, selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

**EP 1 001 083 A1**

**16.** Sauce de couchage papetière contenant la suspension aqueuse ou slurry de charge minérale selon l'une des revendications 11 ou 12.

**17.** Feuille de papier couché contenant la sauce de couchage papetière selon l'une des revendications 15 ou 16.

5

10

15

20

25

30

35

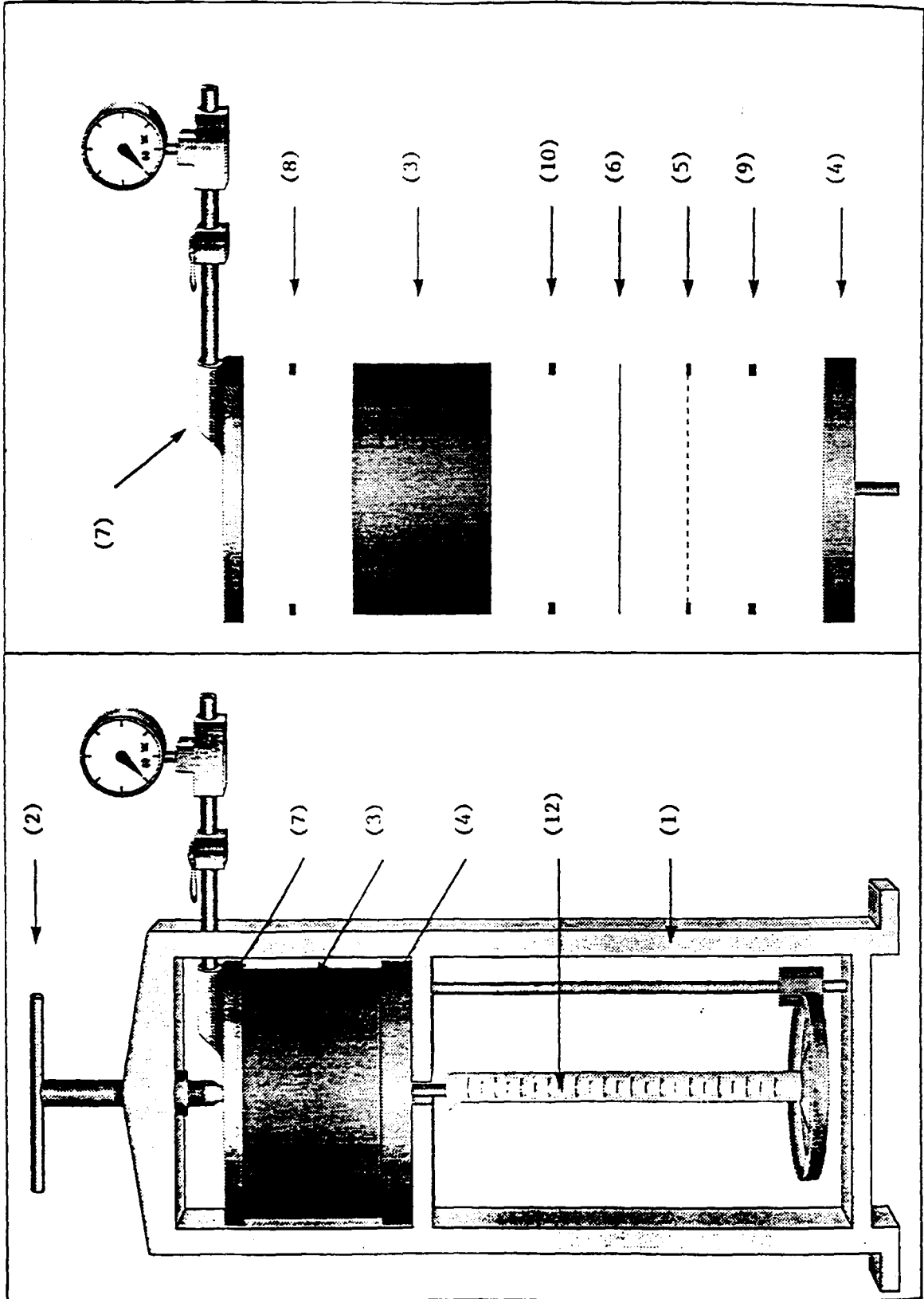
40

45

50

55

FIGURE 1





Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 42 0217

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.7)
A	GB 1 111 954 A (KURASHIKI RAYON CO) 1 janvier 1968 (1968-01-01) * revendications; exemples 1-3 *	1,11-17	D21H19/60
A,D	US 4 780 500 A (SINKA JOSEPH V ET AL) 25 octobre 1988 (1988-10-25) * le document en entier *	5-8,10	
A,D	GB 1 467 127 A (RHONE POULENC IND) 16 mars 1977 (1977-03-16) * exemples 1,2 *	1,11-17	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			D21H C09D
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
LA HAYE	21 février 2000	Songy, 0	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1508 08.82 (P/4C/02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 42 0217

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

21-02-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1111954 A		AUCUN	
US 4780500 A	25-10-1988	AUCUN	
GB 1467127 A	16-03-1977	FR 2264129 A BE 826649 A BR 7501478 A CA 1057872 A CH 614747 A DD 116276 A DE 2510919 A DK 103075 A, B, IT 1034298 B JP 1029449 C JP 50160341 A JP 55020039 B NL 7502674 A NO 750764 A, B, SE 405744 B SE 7502846 A ZA 7501485 A	10-10-1975 15-09-1975 23-12-1975 03-07-1979 14-12-1979 12-11-1975 18-09-1975 15-09-1975 10-09-1979 22-01-1981 25-12-1975 30-05-1980 16-09-1975 16-09-1975 27-12-1978 15-09-1975 25-02-1976

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82