(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 948 591 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
18.10.2017 Bulletin 2017/42

(21) Numéro de dépôt: **14704609.8**

(22) Date de dépôt: **21.01.2014**

(51) Int Cl.:
D21H 17/64 *(2006.01)* ***B65D 65/38*** *(2006.01)*
B65D 65/40 *(2006.01)* ***B65D 65/42*** *(2006.01)*
D21H 17/66 *(2006.01)* ***D21H 17/67*** *(2006.01)*
D21H 17/68 *(2006.01)* ***D21H 17/00*** *(2006.01)*
D21H 21/18 *(2006.01)* ***B32B 29/08*** *(2006.01)*
D21H 21/52 *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2014/050108

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2014/114870 (31.07.2014 Gazette 2014/31)

(54) **MATÉRIAUX FIBREUX EN FEUILLE À PROPRIÉTÉS DE RÉSISTANCE MÉCANIQUE AMÉLIORÉES, PROCÉDÉ, UTILISATION ET COMPOSITIONS AQUEUSES ASSOCIÉS**

FASERMATERIALIEN IN BAHNENFORM MIT ERHÖHTER MECHANISCHER FESTIGKEIT, ENTSPRECHENDES VERFAHREN, VERWENDUNG DAVON UND WÄSSRIGE ZUSAMMENSETZUNGEN

FIBROUS MATERIALS IN SHEET FORM HAVING IMPROVED MECHANICAL STRENGTH PROPERTIES, AND RELATED METHOD, USE, AND AQUEOUS COMPOSITIONS

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **22.01.2013 FR 1350529**

(43) Date de publication de la demande:
02.12.2015 Bulletin 2015/49

(73) Titulaires:
- **Emin Leydier**
  01100 Oyonnax (FR)
- **CROQUELOIS, Jean-Pierre**
  01600 Trevoux (FR)

(72) Inventeurs:
- **CROQUELOIS, Jean-Pierre**
  62630 Etaples (FR)
- **ANDRES, Serge**
  F-26600 Larnage (FR)
- **LEYDIER, Hugues**
  F-26240 Saint Vallier (FR)
- **ROCHE, Philippe**
  F-07370 Ozon (FR)

(74) Mandataire: **Sarlin, Laure V.**
Cabinet Beau de Loménie
51, avenue Jean-Jaurès
BP 7073
69301 Lyon Cedex 07 (FR)

(56) Documents cités:
WO-A1-98/56715 **US-A- 1 676 727**
US-A- 4 376 674 **US-A1- 2003 024 671**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 2 948 591 B1

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine technique des matériaux fibreux en feuille, notamment les papiers et cartons, et plus particulièrement des papiers utilisés pour la fabrication de cartons ondulés. Plus précisément, l'invention propose d'utiliser des compositions aqueuses dans un procédé industries de fabrication de matériaux fibreux en continu, permettant la fabrication de matériaux fibreux en feuille recyclables et repulpables ayant une résistance mécanique et, plus particulièrement une résistance à la compression, améliorée, un procédé pour réaliser de tels matériaux fibreux en feuille et des compositions aqueuses particulières.

[0002] Un matériau fibreux est produit par voie humide, par l'égouttage au travers d'une ou plusieurs toiles d'un ou plusieurs jets de pâte diluée. Les divers jets constituant autant de plis qui peuvent être assemblés en une étape ou en des étapes séparées.

[0003] La feuille de papier ou carton humide est essorée entre deux rouleaux pour extraire une majeure partie d'eau et la consolider avant d'être séchée au contact de cylindres chauffés intérieurement avec de la vapeur sous pression.

[0004] Une compositions aqueuse peut-être pulvérisée ou déposée entre les plis ou en surface de la feuille en vue d'en imprégner la surface ou tout ou partie de l'épaisseur. Cette composition a pour objet de lier les plis, de renforcer la résistance mécanique du matériau ou de conférer des propriétés barrières ou fonctionnelles.

[0005] Un carton ondulé est constitué par une, ou le plus souvent, plusieurs feuilles de papier cannelé collées sur une, ou le plus souvent plusieurs feuilles de papier plan. Les feuilles de papier utilisées peuvent être issues de papiers recyclés (testliner ou cannelure recyclée) ou vierge (kraftliner, cannelure mi-chimique). Les différentes feuilles sont, en général, collées sous l'action de la chaleur, avec une colle, le plus souvent amylacée.

[0006] Les cartons ondulés utilisés pour la fabrication d'emballages destinés à être utilisés dans des conditions de forte hygrométrie (conditions tropicales, emballages alimentaires réfrigérés..) sont généralement constitués de papiers de couverture à base de kraft liner, et de cannelures réalisées à base de fibres vierges (pâtes mi-chimiques). Les cartons ondulés sont, de plus en plus, réalisés avec des papiers recyclés.

[0007] La principale application des cartons ondulés est la constitution d'emballages qui sont souvent stockés et/ou utilisés dans des conditions humides, c'est-à-dire dans une atmosphère chargée en vapeur d'eau. Tel est le cas, par exemple, des emballages pour produits frais, comme les fruits, les légumes, le poisson, ou encore les produits surgelés. Or, la résistance à la compression de ces emballages est fortement dégradée dans des conditions de forte hygrométrie.

[0008] Afin d'améliorer la résistance mécanique, notamment à l'état humide (atmosphère chargée en vapeur d'eau), des emballages, ou plus généralement de matériaux fibreux en feuille, de nombreux traitements ont été proposés, soit directement dans la pâte utilisée pour la fabrication du papier au niveau du pulpeur ou dans des circuits en amont de la machine à papier, soit par traitement de surface. Les amidons sont couramment utilisés pour le renforcement des caractéristiques mécaniques des papiers, le plus souvent par traitement à l'amidon en presse encolleuse. Les quantités d'amidon que l'on peut incorporer dans le papier sont limitées par la viscosité trop élevée lorsque la concentration en amidon est augmentée, et de ce fait il est très difficile d'obtenir les caractéristiques de résistance finales souhaitables, sinon en augmentant le grammage des papiers utilisés, ce qui pose des problèmes économiques. De plus, du fait de la nature hydrophile de l'amidon, les caractéristiques mécaniques, et en particulier la résistance à la compression, chutent encore fortement en milieu humide (atmosphère chargée en vapeur d'eau).

[0009] Il a également été proposé de nombreux autres traitements de surface du papier à l'aide d'additifs chimiques.

[0010] Un certain nombre d'agents insolubilisants de l'amidon commercialement disponibles ont été utilisés. Le formaldéhyde a été utilisé dans le passé, mais ne l'est plus à cause de textes règlementaires restrictifs limitant la quantité admissible de vapeur de formaldéhyde à des niveaux très bas. Le glyoxal voit également son utilisation limitée pour des raisons analogues. Des sels métalliques ont également été utilisées comme insolubilisants, le plus utilisé étant le carbonate de zirconium (AZC).

[0011] Des traitements de surface avec des latex synthétiques et/ou des cires ont également été proposés. Les brevets US 3,308,006, US 4,117,199, US 5,658,971, JP 311856 et US 5,750,237 décrivent l'utilisation de résines et/ou de cires et paraffines pour améliorer la résistance à l'état humide de papiers. Le brevet US 6,066,379, quant à lui, décrit un traitements de surface, constituant une barrière à l'eau, constitué d'un polymères synthétique, d'une cire, qui peut être une paraffine ou une cire de polyéthylène, et d'un pigment

[0012] Le brevet US 6,794,016 décrit également un traitement de surface du papier, constituant une barrière à l'eau, constitué d'une couche appliquée sur au moins une face d'un carton ondulé, cette couche comportant une résine synthétique en émulsion et un mélange de pigments. Ce mélange de pigments contient de 5 à 40% en masse d'un pigment ayant une granulométrie moyenne de 5 à 15 microns et de 60 à 95 % en masse d'un pigments ayant une granulométrie moyenne inférieure à 3 microns. Les pigments peuvent être inorganiques, comme le carbonate de calcium par exemple précipité, la silice ou le kaolin ; ou organiques comme les poudres fines de résine amylique, de résine benzoguanamine ou de particules d'amidon.

[0013] Les solutions à base de paraffines ou de cires microcristallines, qui sont les plus répandues, posent des problèmes de recyclabilité devenus aujourd'hui rédhibitoires. Les copolymères à base d'anhydride maléique (SMA) sont

également utilisés, mains sont trop coûteux pour des applications dans l'emballage industriel.

[0014] L'autre solution proposée est de fabriquer des cartons ondulés à l'aide de papier constitués essentiellement de fibres vierges (kraft liner et cannelure mi-chimique) de grammages élevés, ce qui pose aussi des problèmes économiques, dans de nombreux domaines.

[0015] Par ailleurs, les silicates solubles ont trouvé un certain nombre d'applications dans l'industrie du papier pour la production de caisses ou autres matériaux d'emballage. Ces applications concernent l'utilisation de silicates solubles, comme adhésifs dans la fabrication de mandrins en papier ou de barils spiralés en carton.

[0016] Les silicates solubles ont également été utilisés, comme matériau d'imprégnation de papiers kraft liner destinés à la fabrication d'emballages en carton ondulé. Ces techniques donnent généralement satisfaction dans la plupart des cas, sauf quand ces matériaux traités avec des silicates solubles sont soumis à une forte humidité, ou entrent en contact avec de l'eau. Lorsque cela se produit les silicates qui sont des sels hygroscopiques se réhydratent et perdent rapidement leurs propriétés adhésives et leur rigidité. Un fort taux d'humidité, ou la présence d'eau, crée également une migration des silicates dans la masse du papier, abaissant ainsi les caractéristiques mécaniques.

[0017] D'autre part, les procédés d'enduction avec des silicates solubles sont plus onéreux que les amidons couramment utilisés pour le renforcement des caractéristiques mécaniques des papiers, ce qui a, jusqu'à ce jour, limité leur utilisation. De ce fait, dans l'industrie du papier, les silicates solubles sont essentiellement utilisés pour le désencrage des vieux papiers et pour leurs propriétés adhésives dans la fabrication de matériaux d'emballage tels que mandrins et barils en carton.

[0018] Les documents suivants décrivent, toutefois, l'utilisation de silicates alcalins pour l'amélioration des caractéristiques mécaniques du papier :

- La demande de brevet WO 89/10448 décrit une méthode applicable uniquement à l'échelle du laboratoire pour améliorer la résistance à l'état humide de substrats et de papiers, en particulier grâce à un traitement en surface à l'aide d'une composition comprenant un silicate alcalin, un insolubilisant du silicate et une cire ou une paraffine. Après séchage de la composition enduite sur le papier, le film superficiel de silicate obtenu est cassant et contient des microfissures qui altèrent les propriétés de barrière à l'eau de la couche enduite sur la surface du papier. Le rôle des cires et paraffines utilisées est de combler ces microfissures, de manière à conserver la continuité de la couche enduite et de conserver les propriétés de barrière à l'eau. Il est mentionné un effet de synergie entre le silicate et les cires ou paraffines utilisées. L'agent insolubilisant peut être un oxyde ou carbonate d'un métal divalent ou polyvalent, tel que le zinc, le calcium, le béryllium, le cuivre, l'étain, le bore ou l'aluminium. Dans le cas de l'oxyde de zinc, il est prévu d'utiliser une quantité d'oxyde de zinc de 0,1-10% en poids sec par rapport au poids sec de silicate, en réalisant un chauffage pour obtenir un séchage relativement long de 30 à 60 minutes.
- La demande de brevet US 2007/0208125 décrit une composition de traitement de surface du papier qui reste recyclable et repulpable après enduction. Cette composition préférablement utilisée pour le couchage de papier de cannelure est compatible avec l'utilisation des colles amylacées couramment utilisées pour la production de carton ondulé. La composition décrite dans ce document comprend de 10% à 70%, et préférentiellement de 40 à 60%, en masse de silicate de sodium; de 10 à 60%, et préférentiellement de 30 à 50%, en masse de résine synthétique en émulsion; de 10% à 50% de paraffines en émulsion dans l'eau; et de 5 à 25% en masse d'eau. Cette composition appliquée en couchage, préférentiellement enduite sur une seule face du papier de cannelure, pour des raisons économiques, ne comporte pas d'agents insolubilisants. Les masses de compositions déposées sont comprises entre 3 et 25 g/m^2.
- Le brevet US 5,358,554 décrit une composition pour le traitement de matelas de fibres cellulosiques, tels que les papiers et cartons, pour améliorer leur résistance mécanique, hydrophobicité et recyclabilité, combinant une cire de paraffine et une solution de silicate de métal alcalin. Cette composition est appliquée en traitement de surface sur le papier ou carton et ne comprend ni charge minérale, ni insolubilisant du silicate. Le silicate est présent dans la composition, à raison d'environ 10 à 50% en masse, par rapport au taux de matières sèches total, et de préférence à raison d'environ 25 à 40%, et préférentiellement de 30 à 35%.
- Le brevet GB 1,423,253 décrit un procédé pour la préparation de papier, cannelures ou cartons, dans lequel sont introduits au niveau du pulpeur, avant la fabrication du papier, un silicate de métal alcalin et un agent thixotrope et/ou une résine synthétique en émulsion, ainsi qu'un acide et/ou un sel d'acide. Le procédé est particulièrement adapté à la fabrication de pâte à papier comprenant un mélange d'hémicellulose et de fibres issues de papier recyclés. L'ajout de silicate est présenté comme permettant d'augmenter les caractéristiques mécaniques, tout en réduisant la quantité d'hémicellulose d'un coût plus élevé que celui des papiers recyclés. Dans ce document, il n'y a pas de composition unique, puisque les différents additifs sont ajoutés à la pâte. Afin d'améliorer la résistance à la compression à l'état sec des papiers recyclés, il a, par ailleurs, été proposé de rajouter du silicate de sodium à des solutions d'amidon, en tant qu'agent de collage des papiers recyclés, comme décrit dans l'article de Pengje Peng, Xiaofan Zhou& Jinxia MA « Water glass compound starch used as surface sizing agent to improve the strength of linerboard » -Bioresources 6 (4) 4158-4167. Cependant, le traitement au silicate de sodium étant plus cher que

l'amidon, cette voie ne semblait pas présenter d'intérêt économique viable.

[0019] Par ailleurs, afin de réduire les prix de revient de fabrication des papiers, il a, d'autre part, été envisagé d'introduire, dans les papiers d'emballage destinés à la production de carton ondulé, des charges minérales moins onéreuses que les fibres papetières.

[0020] L'introduction de charges minérales dans le papier a conduit à une diminution des caractéristiques mécaniques et, en particulier, à une diminution de la résistance à la compression. En forte concentration, les charges minérales ont causé des problèmes de poudrage sur machine à papier et sur les machines de transformation. Il est en effet généralement admis que l'incorporation de fortes quantités de charges minérales dans le papier diminue les forces de liaison entre fibres et entre fibres et charges minérales, diminuant ainsi de manière drastique la résistance mécanique du matériau. En particulier, l'article « A new analysis of filler effects on paper strength » (Journal of pulp and paper science VOL. 28 N°8 August 2002) L.Li, A. Collis et R. Pelton apportent les conclusions suivantes :

- les charges minérales diminuent les caractéristiques mécaniques du papier, et certaines charges sont plus dommageables que les autres ;
- pour une charge donnée, les charges ayant les granulométries les plus fines sont les plus dommageables ;
- la distribution des charges est rarement uniforme dans l'épaisseur du papier ;
- la répartition granulométrique des charges dans le papier n'est pas identique à la répartition des charges de la dispersion de charges utilisée, à cause des problèmes de floculation.

[0021] Dans l'article « Developing a new paradigm for linerboard fillers » (TAPPI JOURNAL March 2008), Yulin Zhao, Dongho Kim, David White *et al.* précisent qu'augmenter la quantité de charges minérales diminue les caractéristiques mécaniques du papier. Dans l'article « The structure and strength of flocs of precipitated calcium carbonate incluced by various polymers used in papermaking » (14th Fundamental Research Symposium, Oxford September 2009), Roger Gaudreault, Nicolas Di Cesare, Theo G.M van den Ven et David A. Weitz rappellent et confirment que les charges minérales diminuent les caractéristiques mécaniques du papier en diminuant les surfaces de liaison fibre-fibre.

[0022] Plusieurs approches ont été explorées pour augmenter les quantités de charges minérales, sans succès. Notamment, la préfloculation des charges minérales sur les fibres du papier a été expérimentée, sans donner de résultats probants. Il a également été proposé de traiter chimiquement les charges minérales de manière à améliorer les liaisons charges minérales-liant et fibres-charges minérales de manière à éviter les zones de faiblesse qui altèrent les propriétés mécaniques du papier. D'autres solutions ont été proposées :

- Kuboshima K. utilise de l'acide acrylique ou de l'acétate de vinyle pour améliorer les liaisons chimiques entre les polymères et les charges minérales. « On functional fillers for papermaking » (High Performance Paper Soc.(21) 31-38 (1982) ;
- le brevet CA 2037525 décrit une méthode pour améliorer les liaisons fibres - charges minérales à l'aide d'épichlorhydrine et de polyamino-amide ou de polyamine ;
- la demande de brevet WO 00/59965 décrit des polymères sulfonés qui améliorent les liaisons entre les fibres et les charges minérales, en particulier lorsqu'ils sont utilisés avec de l'amidon ;
- l'utilisation d'alcoxysilanes pour le traitement des charges minérales est également connue.

[0023] Tous ces tracements sont cependant coûteux et ne peuvent être envisagés dans la fabrication de papiers recyclés à usage d'emballage.

[0024] On peut également citer les documents US 4,376,674 et US 1,676,727 qui relèvent, néanmoins, d'un objectif tout autre, qui est de fournir des matériaux fibreux et compositions de traitement pour obtenir une résistance à l'eau sous sa forme liquide. Le document US 4,376,674 décrit une méthode pour fabriquer des panneaux de particules ininflammables en traitant la surface de panneaux fibreux à l'aide d'une dispersion aqueuse de silicates de sodium et de carbonate de calcium, dont la surface est dure, ininflammable et résistante à l'eau liquide. L'invention décrite dans ce document concerne un procédé de fabrication de panneaux isolants de fibres de bois ayant un couchage de surface résistant au feu et à l'eau Pour cela, un couchage en surface est prévu ; le traitement appliqué est très épais (243 à 585 g/m^2), les réactions réalisées à des températures élevées (150-200°C) à des débits faibles pour des temps de séchage longs : 45 minutes, pour obtenir les caractéristiques souhaitées. Il est précisé colonne 3, ligne 33 à 36 qu'une trop grande pénétration de la dispersion et une rétention de surface des composants de la dispersion insuffisante, sont contraires aux objectifs du brevet US 4,376,674. Le document US 1,676,727 décrit quant à lui, des produits lamifiés résistant à l'eau constitués de plusieurs couches unies entre elles au cours d'un processus discontinu avec des temps de réaction d'une solution alcaline de silicate de sodium et de carbonate de calcium longs de 2 à 3 jours. Cette dispersion de carbonate de calcium et de silicate de sodium est alors utilisée comme adhésif, et reste en surface des différentes couches à lier entre elles, comme illustré sur la figure unique.

[0025] L'analyse de toutes ces technologies et des solutions antérieures proposées confirme que le problème de traitement des papiers ou cartons, ou plus généralement des matériaux fibreux en feuille, en vue de l'amélioration de leurs caractéristiques mécaniques n'est pas résolu de manière satisfaisante, dans des conditions économiques acceptables et ce en particulier dans le cas de papiers constitués de fibres 100% recyclées destinés à fabriquer des cartons ondulés pour des emballages utilisés en milieu humide. En effet, pour ces applications, les exigences techniques sont élevées en termes de résistance à la compression, tout d'abord, à l'état sec, et pour certaines applications sous forte hygrométrie. De plus, les papiers traités doivent pouvoir être assemblés avec des colles amylacées classiques, être repulpables et recyclables. Les traitements avec des cires et paraffines de l'art antérieur posent, par exemple, des problèmes de recyclage rédhibitoires.

[0026] De plus, les conditions économiques acceptables pour les marchés concernés sont très limitées, ce qui exclut un certain nombre de technologies trop coûteuses, comme les traitements hors machine à papier, l'utilisation de copolymères synthétiques, de cires et paraffines en forte concentration, de charges minérales préalablement traitées en surface.

[0027] Dans ce contexte, un des objectifs de la présente invention est de fournir un procédé et des compositions de traitement de matériaux fibreux en feuille, et en particulier du papier ou cartons, et des matériaux fibreux, du type papier ou carton, notamment à usage d'emballage, qui soient acceptables sur le plan économique et qui répondent aux critères suivants :

- résistance mécanique, et plus particulièrement à la compression satisfaisante à l'état sec et, même pour certaines compositions au moins, dans des atmosphères humides,
- aptitude au collage avec des colles amylacées dans des conditions industrielles standard,
- repulpabilité,
- recyclabilité,
- et, au moins pour certaines variantes de mise en oeuvre, aptitude au contact alimentaire (contact sec et non gras).

[0028] L'invention propose des compositions pour le traitement d'un matériau fibreux en feuille, afin d'en améliorer la résistance mécanique à l'état sec, et pour certaines d'entre elles, également à l'état humide, de préférence, par imprégnation en presse encolleuse et le procédé de fabrication en continu du matériau fibreux en feuille associé. Dans le cadre de l'invention, par résistance à l'état humide, on entend, de manière classique, la résistance dans des conditions de forte hygrométrie, c'est-à-dire dans une atmosphère chargée en vapeur d'eau. Les compositions selon l'invention sont adaptées pour être directement appliquées sur une feuille de matériau fibreux déjà constituée dans sa forme finie ou au cours de sa formation, lors d'un procédé de fabrication en continu.

[0029] La présente invention concerne un matériau fibreux en feuilles, correspondant à une feuille de papier ou carton, traité par imprégnation en profondeur dans l'épaisseur dudit matériau fibreux avec une composition aqueuse comprenant :

- au moins un silicate de métal alcalin, et de préférence un silicate de Na, K ou Li ou d'un mélange de ces métaux alcalins,
- au moins une charge minérale,

le rapport massique entre la charge minérale et le silicate alcalin dans l'extrait sec de la composition étant de 0,25 à 4, et de préférence de 0,3 à 3 et préférentiellement de 0,5 à 1,5.

[0030] De manière avantageuse, la charge minérale est capable de libérer des ions métalliques multivalents pouvant se substituer aux ions alcalins du silicate et ainsi former des précipités de silicates insolubles dans l'eau et, de préférence, choisie parmi l'oxyde de zinc, le carbonate de zinc, le carbonate de baryum, le sulfate de baryum, le sulfate de calcium, le carbonate de béryllium, le carbonate de strontium et le carbonate de calcium, le carbonate de calcium étant préféré pour obtenir une amélioration des propriétés mécaniques à l'état humide.

[0031] De manière préférée, la charge minérale utilisée dans le cadre de l'invention, présente une granulométrie moyenne D50 comprise dans la gamme allant de 20 nm à 20 microns, de préférence comprise dans la gamme allant de 100 nm à 10 microns.

[0032] De manière avantageuse, dans les compositions aqueuses préférées dans le cadre de l'invention, la masse de silicate(s) alcalins et de charge(s) minérale(s) représente de 20 à 100% de l'extrait sec, de préférence de 50 à 100% de l'extrait sec, et préférentiellement de 70 à 100% de l'extrait sec. Dans certains modes de réalisation selon l'invention, les compositions aqueuses pourront contenir une masse de silicate(s) alcalins et de charge(s) minérale(s) représentant de 90 à 100% de l'extrait sec, de préférence de 95 à 100%.

[0033] Les compositions dans le cadre de l'invention peuvent comprendre un agent insolubilisant du silicate, autre que la ou les charge(s) minérale(s) présente(s). Ceci permet encore d'améliorer les propriétés de résistance mécanique à l'état humide. L'agent insolubilisant du silicate autre qu'une charge minérale peut être choisi parmi les acides organi-

ques, les acides minéraux, les sels d'acides minéraux ou organiques, les produits organiques ou minéraux libérateurs de protons, les esters, les carbonates organiques et les sels de métal multivalent. En particulier, dans l'extrait sec des compositions, le rapport massique entre l'agent insolubilisant du silicate autre qu'une charge minérale et le silicate est de 0,01 à 0,1, et de préférence de 0,03 à 0,05.

[0034] Dans le cadre de l'invention, le silicate de métal alcalin est, de préférence, choisi parmi les silicates de formule $(M_2O)_xSiO_2$ où M est Na, K ou Li ou un mélange de ces métaux alcalins, et x est le rapport molaire entre SiO_2 et M_2O et appartient avantageusement à la gamme allant de 0,5 à 4. De manière préférée, le rapport molaire x du silicate alcalin est supérieur à 2,5 et est, de préférence, supérieur à 3.

[0035] Les compositions peuvent comprendre, en outre, un agent plastifiant. L'agent plastifiant est, par exemple, choisi parmi la glycérine, le saccharose, les polyéthylène glycols, ou, de préférence, les copolymères en émulsion tels que les émulsions de styrène butadiène carboxylé ou non, de styrène butadiène acrylonitrile, ou de styrène acrylique. En particulier, dans l'extrait sec des compositions, le rapport massique entre l'agent plastifiant et le silicate est de 0,01 à 0,06, et de préférence de 0,02 à 0,04.

[0036] De manière avantageuse, les compositions ne contiennent ni cire, ni paraffine.

[0037] Dans, les compositions, l'extrait sec pourra représenter de 10 à 75 % de la masse totale de la composition, et de préférence de 20 à 50%.

[0038] L'invention concerne également l'utilisation d'une composition, telle que décrite dans le cadre de l'invention, dans la fabrication d'un matériau fibreux en feuille (en particulier, un papier ou carton), par imprégnation en profondeur dans l'épaisseur dudit matériau fibreux en feuille avec ladite composition, pour renforcer les propriétés de résistance mécanique à l'état sec et éventuellement à l'état humide du matériau fibreux obtenu. Il convient néanmoins de souligner que les matériaux fibreux obtenus dans le cadre de l'invention n'ont pas vocation à être résistants à l'eau sous sa forme liquide en tant que telle. Dans les cas où une amélioration des propriétés de résistance mécanique à l'état humide est souhaitée, il s'agit des propriétés dans des ambiances atmosphériques humides, avec souvent des reprises d'eau importantes, telles qu'on peut les rencontrer dans des chambres froides des circuits agro-alimentaires.

[0039] Dans le cadre de l'invention, l'imprégnation du matériau fibreux avec la composition aqueuse, est réalisée en profondeur dans l'épaisseur du matériau. On réalise donc une imprégnation à coeur, s'étendant, de préférence, sur toute l'épaisseur du matériau. On obtient ainsi une répartition des différents composants de la composition : charge(s) minérale(s) et silicate(s) alcalin(s) sélectionnés... dans toute l'épaisseur du matériau fibreux. La ou les charges minérales et le ou les silicates alcalins présents sont ainsi répartis de manière homogène dans l'épaisseur du matériau fibreux et se trouvent présents, non seulement en surface, mais également à coeur de ce dernier. L'invention concerne également un procédé de traitement d'un matériau fibreux en feuille, réalisé en continu sur au moins l'une des faces du matériau fibreux en feuille avec une composition aqueuse telle que définie dans le cadre de l'invention. En particulier, le traitement est réalisé sur chacune des faces du matériau fibreux en feuille et dans sa masse. Le traitement, est, de préférence, intégré à un procédé de fabrication en continu d'un matériau fibreux en feuille et est appliqué sur ce dernier en défilement, dans un état fini ou en cours de conception. Le traitement est, de préférence, réalisé par imprégnation, préférentiellement en presse encolleuse. Selon l'invention, de manière totalement inattendue, contrairement aux procédés traditionnels par presse encolleuse proposés dans l'art antérieur, un traitement à coeur avec une composition à base de charge minérale ne conduit pas à un affaiblissement des propriétés de résistance mécaniques du réseau fibreux, mais, au contraire, les renforce.

[0040] Le matériau fibreux, est, le plus souvent dans le cadre de l'invention, constitué de fibres de cellulose vierges ou recyclées.

[0041] L'invention concerne également les matériaux fibreux en feuille traités avec l'une des compositions aqueuses selon invention, et notamment traités pour obtenir une masse sèche de composition déposée appartenant à la gamme allant de 3 g/m^2 à 35 g/m^2, et notamment appartenant à la gamme allant de 8 g/m^2 à 25 g/m^2, ainsi que les matériaux fibreux en feuille obtenus selon un procédé défini dans le cadre de l'invention. De tels matériaux fibreux peuvent se trouver notamment sous la forme d'une feuille de papier ou carton, éventuellement sous forme d'article manufacturé.

[0042] Enfin, l'invention a pour objet les cartons ondulés constitués, au moins en partie, d'un papier tel que défini dans le cadre de l'invention.

[0043] Le but est donc de proposer des solutions permettant d'améliorer la résistance mécanique de matériaux fibreux en feuille, du type papier ou carton. Un tel objectif est atteint grâce aux matériaux fibreux tels que définis à la revendication 1. De tels matériaux choisis parmi les feuilles de papier ou carton sont traités dans leur épaisseur, par imprégnation à coeur, avec une composition aqueuse comprenant un mélange, dans des proportions adéquates, de silicate de métal alcalin et d'une charge minérale, permettant d'amener la résistance à la compression. Un tel traitement peut être appliqué sur presse encolleuse et est compatible avec des procédés industrielles rapides, avec des temps de séchage courts et produisant à des débits élevés.

[0044] Dans le cadre de l'invention, la charge minérale présente en forte concentration, permet, d'une part, de réduire le coût des matériaux fibreux obtenus avec une telle composition, en comparaison notamment aux traitements antérieurs avec des compositions à l'amidon et, d'autre part, lorsque la charge minérale est réactive vis-à-vis du silicate, de renforcer

la cohésion des silicates, et de les insolubiliser en solution aqueuse. En effet, les silicates sont très sensibles à l'eau, et nécessitent, de préférence, l'utilisation d'agents insolubilisants qui, dans le cadre de l'nvention, sont au moins partiellement constitués par la charge minérale incorporée à la composition.

[0045] Chacun des constituants pouvant être présents dans la composition aqueuse appliquée par imprégnation, et donc dans le matériau fibreux obtenu après traitement avec une telle composition, vont maintenant être décrits de manière détaillée.

Silicates de métal alcalin

[0046] Les silicates alcalins jouent le rôle de liant pour les fibres constitutives du papier et conditionnent l'obtention de bonnes propriétés en termes de résistance mécanique.

[0047] Les silicates de métal alcalin solubles dans l'eau, notamment de formule $(M_2O)_xSiO_2$ où M est Na, K, Li ou un mélange de ces métaux alcalins, peuvent être fabriqués par fusion de mélanges en proportions variables de carbonate de sodium, de potassium ou de lithium et de sable pur. Cette fusion est classiquement effectuée dans un four à une température d'environ 1400°C. Après refroidissement de la coulée, on obtient un silicate vitreux sous la forme de verre limpide. Les silicates liquides sont obtenus par dissolution des silicates vitreux dans l'eau en autoclave. De tels silicates sont disponibles commercialement, notamment sous la forme de solution aqueuse.

[0048] En fonction du rapport molaire x, les silicates de métal alcalin de formule $(M_2O)_xSiO_2$ où M est Na, K, Li ou un mélange de ces métaux alcalins, présentent des propriétés différentes. On utilisera de préférence, un silicate alcalin présentant un rapport molaire variant généralement de 0,5 à 4. Les silicates alcalins sont le plus souvent disponibles sous la forme de solution aqueuse présentant un extrait sec de 25 à 65 % en masse. Les silicates alcalins ayant les rapports molaires les plus faibles ont généralement un pouvoir mouillant plus élevé, mais sont plus difficiles à sécher et ralentissent les vitesses de production, ceux qui ont un rapport molaire plus élevé ont un pouvoir liant plus élevé et sont plus faciles à sécher.

[0049] Dans le cadre de l'invention, il a été trouvé avantageux d'utiliser des silicates de métal alcalin ayant un rapport molaire supérieur à 2,5 et, de référence, supérieur à 3. C'est en effet ce type de silicate qui permet d'avoir le meilleur pouvoir liant qui permet la meilleure cohésion du matelas fibreux, et qui est le plus facile à sécher, permettant ainsi des gains de productivité et, pour les applications en milieu humide, la meilleure résistante à l'état humide.

[0050] Tous les silicates de métal alcalin peuvent être utilisés dans la composition de l'invention, mais le silicate de sodium étant le plus courant et le plus économique, c'est celui qui est préféré.

Charges minérales

[0051] Une charge minérale est caractérisée par une quasi-insolubilité ou une très faible solubilité dans l'eau, notamment inférieure à 0,1 g/l dans l'eau à 20°C. L'utilisation de charges minérales a pour but d'abaisser les coûts. Les charges minérales couramment utilisées dans l'industrie du papier sont, notamment :

- trihydrate d'alumine
- Kaolin
- $CaCO_3$
- Mica
- Talc
- Montmorillonite
- Bentonite
- Attapulgite
- ...

[0052] On distingue parmi ces charges minérales ou pigments, ceux qui réagissent avec les silicates, en libérant en milieu aqueux un ion métallique multivalent qui va s'échanger avec l'ion du métal alcalin du silicate pour former un précipité insoluble dans l'eau, dites charges minérales « réactives » vis-à-vis des silicates (comme le silicate de sodium, ou nommés agents insolubilisants des silicates qui sont, notamment :

- ZnO
- $ZnCO_3$
- $BaCO_3$
- $BaSO_4$
- $CaSO_4$
- $BeCO_3$

- $SrCO_3$
- $CaCO_3$, notamment du $CaCO_3$ finement broyé (GCC) ou du $CaCO_3$ précipité (PCC).

[0053] Ces charges minérales sont quasi-insolubles ou très faiblement solubles dans l'eau. Elles vont donc réagir très lentement avec les silicates de sodium, potassium ou lithium présents dans la composition qui sont initialement insolubles dans l'eau, pour former un précipité insoluble dans l'eau. La réaction étant très lente car contrôlée par la libération des ions métalliques multivalents, il n'apparaît pas de trouble pouvant aller jusqu'à gélification ou prise en masse de la composition pendant au moins 24 heures sans agitation à 20°C. Le plus souvent une gélification ou prise en masse de la composition intervient entre 24 et 72 heures lorsque la composition est laissée sans agitation à 20°C. Dans le cas de l'utilisation d'une charge minérale du type oxyde ou carbonate de Zn, Ca,..., le sodium, lithium ou potassium du silicate est substitué par l'ion métallique polyvalent libéré par la charge minérale, formant ainsi un complexe de silicate alors insoluble. Dans tous les cas, du fait de la très faible solubilité de la charge minérale en milieu aqueux, la cinétique de réaction est très lente, ce qui rend compatible l'utilisation de la composition dans un procédé de traitement industriel d'un matériau fibreux en feuille.

[0054] Ces charges minérales sont donc qualifiées de réactives avec les silicates de métal alcalin, notamment dans l'eau et à 20°C, avec des vitesses de réaction qui sont dépendantes des conditions de température, de pH, de concentration et de granulométrie.

[0055] La composition, telle que décrite dans le cadre de l'invention comporte au moins une telle charge minérale, et en particulier une charge minérale dite réactive, en quantité relative par rapport aux silicates supérieure à 25 % en masse, et de préférence supérieure ou égale à 50 %. La présence d'une telle quantité de charge minérale permet, d'une part, de réduire le coût de la composition, la quantité de silicate étant moindre. D'autre part, la présence de ces charges minérales n'affecte pas les propriétés mécaniques à l'état sec conférées par la présence des silicates et, de surcroît, l'utilisation de charges minérales dites réactives permet d'améliorer la résistance mécanique à la compression à l'état humide, en insolubilisant les silicates. C'est, en particulier, le cas lorsque le ZnO, le carbonate de zinc ou, de préférence, de calcium est utilisé. La ou les charges minérales présentes dans la composition, telles que le $CaCO_3$ joue(nt) un double rôle de renfort de cohésion et d'insolubilisant du ou des silicates présent(s). De manière avantageuse, dans le cadre de l'invention, les charges minérales présentes telles que ZnO, $ZnCO_3$, $CaCO_3$ n'ont subi aucun enrobage préalable, par exemple avec des alcoxysilanes comme c'était le cas dans certaines techniques de l'art antérieur.

[0056] De manière tout à fait inattendue, il a été découvert que l'introduction de telles quantités de charges minérales, comme le carbonate de calcium broyé de faible granulométrie, ou le carbonate de calcium précipité, en association avec des silicates alcalins n'altérait pas les caractéristiques mécaniques des papiers et permettait de conserver l'effet bénéfique apporté par le silicate de métal alcalin, au regard des propriétés mécaniques du papier obtenu. Un tel effet n'était nullement prévisible, notamment au vu des travaux de Yuhin Zho, Dongho Kim et al. (« Developing a new paradigm for linerboard fillers » TAPPI Journal March 2008 *supra*) qui ont constaté que l'ajout de charges minérales non traitées en surface, dans des papiers de couverture destinés à l'emballage en carton ondulé, afin d'abaisser les prix de revient entraînait une perte significative des caractéristiques mécaniques.

[0057] Les charges minérales réactives en dispersion dans l'eau, comme le ZnO, le $ZnCO_3$ ou le $CaCO_3$ sont très peu solubles dans l'eau et réagissent lentement avec les silicates. Les compositions, telles que définies dans le cadre de l'invention, sont, de ce fait, très stables avec une viscosité peu évolutive dans le temps, la réaction de gélification étant très lente en solution. Parmi ces charges minérales réactives, c'est le $CaCO_3$ qui est préféré à cause de son innocuité, de sa grande disponibilité et de son faible coût et de ses capacités optimales d'insolubilisation à température ambiante.

[0058] A titre d'exemple, la composition peut comprendre, en tant que charge minérale, du carbonate de calcium, du kaolin ou un mélange de ces deux charges minérales.

[0059] Il a également été constaté qu'en sélectionnant une charge minérale réactive de granulométrie fine et régulière, il était encore possible d'améliorer les caractéristiques mécaniques des papiers traités avec une composition telle que définie dans le cadre de invention, même sous une forte hygrométrie. En effet, même avec une faible granulométrie, les charges minérales utilisées sont très peu solubles et libèrent progressivement des cations dans le temps, ce qui permet d'éviter la gélification de la composition pendant un temps assez long et conduit à une homogénéité de l'insolubilisation des silicates et donc à des papiers plus homogènes et, donc, aux propriétés plus satisfaisantes.

[0060] Aussi, de manière avantageuse, la ou les charges minérales, telle(s) que notamment ZnO, ou le carbonate de calcium, présente(s) dans la composition, a (ont) une granulométrie contrôlée appartenant à la gamme allant de 20 nm à 20 microns. Il a notamment été trouvé avantageux d'utiliser du carbonate de calcium finement broyé (GCC) de granulométrie moyenne D50 appartenant à la gamme allant de 0,4 à 10 microns ou du carbonate de calcium précipité (PCC) de granulométrie appartenant à la gamme allant de 20 à 500 nm. La granulométrie moyenne D50 peut être mesurée par diffraction laser selon la norme ISO 13320:2009, notamment avec un appareil Beckman Coulter LS 13320. La granulométrie moyenne D50 est la valeur en microns ou nm pour laquelle 50 % en nombre de la distribution des diamètres des particules est en-dessous de cette valeur et 50 % en nombre de la distribution est au-dessus de cette valeur.

[0061] L'effet de défloculation, bien connu des silicates, permet, par ailleurs, dans le cadre de l'invention, d'obtenir une très bonne dispersion des charges minérales dans la masse du papier traité.

[0062] Dans le cadre de l'invention, la composition peut également contenir des charges minérales ou pigments, dits inertes vis-à-vis des silicates, comme :

- trihydrate d'alumine
- Kaolin
- Mica
- Talc
- Montmorillonite
- Bentonite
- Attapulgite
- le quartz,
- TiO_2, et/ou
- Fe_2O_3.

[0063] De manière avantageuse, on utilisera dans les compositions le couple silicate (et en particulier silicate de sodium)/carbonate de calcium ou le couple silicate (et en particulier silicate de sodium)/kaolin.

Les agents insolubilisants autres qu'une charge minérale

[0064] Dans le cadre de l'invention, la composition peut comporter un ou plusieurs agents insolubilisants des silicates, autres que les charges minérales dites réactives vis-à-vis des silicates. Ces agents insolubilisants réagissent, notamment en solution aqueuse, avec les silicates pour former un précipité insoluble dans l'eau et entraînent une précipitation du silicate selon une cinétique de réaction plus rapide que les charges minérales : la cinétique de réaction est telle, qu'un trouble de la solution serait observé dès les premières minutes ou heures après le mélange des ingrédients si ces derniers étaient introduits dans des quantités aussi importantes que les charges minérales.

[0065] De manière connue, les silicates alcalins peuvent être rendus insolubles dans l'eau par deux types de réaction ;

a) par une réaction de gélation -polymérisation par abaissement du pH de la solution de silicate en dessous de pH10,7. La manière la plus simple d'abaisser le pH est d'utiliser un ou plusieurs acides organiques ou minéraux, mais les réactions sont très rapides. Un grand nombre d'autres produits peut également être envisagé, afin de mieux pouvoir contrôler le temps de gélification. Il s'agit notamment de produits organiques ou minéraux libérateurs de protons, comme les sels d'acides organiques ou minéraux, les esters (réagissent par hydrolyse pour former l'acide carboxylique correspondant), certains carbonates organiques....
A titre d'exemples d'agents insolubilisants autres qu'une charge minérale (nommés égaiement dans la suite de la description agent insolubilisants additionnels du silicate) pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer :

- HCl
- H_2SO_4
- HNO_3
- la triacétine
- la diacétine
- la monoacétine
- le bicarbonate de sodium
- l'acide citrique
- l'acide formique
- l'acide acétique
- l'acide propionique
- NaH_2PO_4
- $NH_4H_2PO_4$
- CO_2
- l'éthylène carbonate
- le propylène carbonate
- ...

Lorsque les solutions de silicates sont acidifiées, de l'acide orthosilicique $Si(OH)_4$ est libéré, qui finit par polymériser pour former un précipité.

b) par précipitation à l'aide de sels de métal multivalent en solution aqueuse.

Les silicates solubles réagissent presque instantanément avec des cations métalliques multivalents pour former le silicate métallique correspondant insoluble. Les ions métalliques qui réagissent avec les silicates incluent Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}....

On peut citer à titre d'exemples non limitatifs les sels de métal multivalent suivants :

- $CaCl_2$
- $MgSO_4$
- $Al_2(SO_4)_3$
- $CaSO_4$
- ....

Les réactions entre les silicates de métal alcalin et les sels métalliques multivalents sont généralement très rapides.

[0066] Aussi, le problème posé lors de leur utilisation dans des compositions de traitement sur machine à papier est de contrôler le temps de gélification des compostions lorsque les agents insolubilisants sont introduits. La cinétique de gélification dépend de nombreux paramètres :

- la nature des insolubilisants,
- le rapport molaire du silicate alcalin (notamment SiO_2/Na_2O dans le cas du silicate de sodium), étant donné que quand le rapport molaire augmente le degré de polymérisation augmente,
- la concentration des différents constituants,
- les taux de cisaillement du processus d'enduction,
- la température,
- le pH.

[0067] Les insolubilisants comme $CaCl_2$ ou des sels des acides minéraux en général, entraînent une réaction immédiate avec les silicates de métal alcalin. De tels agents insolubilisants s'ils étaient utilisés seuls ne pourraient être appliqués sur le papier que dans un procédé en deux étapes avec introduction des insolubilisants avant ou après l'application des silicates. Avec un tel procédé en deux étapes, lorsque les silicates seraient appliqués à l'aide d'une presse encolleuse, le procédé conduirait à des papiers non homogènes dans la masse à cause de l'hétérogénéité de l'insolubilisation, ce qui est inapproprié.

[0068] C'est pourquoi dans le cadre de l'invention, l'agent insolubilisant du silicate additionnel choisi parmi les acides minéraux ou organiques, les sels d'acides minéraux ou organiques, les substances organiques ou minérales libératrices de protons, les esters, les carbonates organiques et les sels de métal multivalent est optionnel et agit éventuellement en complément des charges minérales.

[0069] Cet agent insolubilisant additionnel est, avantageusement, présent en faible quantité. De préférence, le pourcentage massique de l'agent insolubilisant additionnel par rapport au silicate dans la composition est compris dans la gamme allant de 0,01 à 0,1 et de préférence dans la gamme allant de 0,03 à 0,05, de manière à contrôler le temps de gélification. En effet, l'utilisation de charges minérales réactives telles que l'oxyde de zinc, le carbonate de zinc, ou le carbonate de calcium, en tant qu'agent insolubilisant principal du silicate permettent d'augmenter très sensiblement les temps de gélification.

Les agents plastifiants

[0070] Les papiers imprégnés de silicate(s) gagnent en rigidité et peuvent être cassants selon la concentration utilisée en silicate(s). Afin d'augmenter la souplesse du papier obtenu après traitement avec la composition selon l'invention, cette dernière contiendra, de préférence, au moins un agent plastifiant.

[0071] Des plastifiants comme la glycérine, le saccharose, les polyéthylènes glycols peuvent être utilisés. Néanmoins, ces produits étant très solubles dans l'eau, il a été trouvé avantageux d'utiliser des copolymères en émulsion tels que :

- des styrènes butadiènes carboxylés ou non,
- du styrène butadiène acrylonitrile,
- des styrènes acryliques.

[0072] De manière préférée, dans les compositions selon l'invention, entre l'agent plastifiant et le silicate dans l'extrait sec de la composition est de 0,01 à 0,06, et de préférence de 0,02 à 0,04.

[0073] Les cires et paraffines migrent dans les silicates et sont difficilement utilisables comme plastifiants, car cela poserait des problèmes de collage sur onduleuse lors de la fabrication de carton ondulé. Aussi, de manière préférée, la composition ne contiendra ni cire, ni paraffine.

[0074] Dans le cadre de l'invention, sans que cela ne soit limitatif, il peut être avantageux d'ajouter à une composition aqueuse :

- un ou plusieurs liants naturels natifs ou transformés, tels que l'amidon (en particulier, l'amidon de maïs, de blé, de pomme de terre, de manioc ...), la carboxyméthyl cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, les gommes de guar ou de carouble, le soja ou la caséine et/ou
- un ou plusieurs liants de synthèse tels que les acétates de polyvinyles plus ou moins hydrolysés, les latex synthétiques comme des copolymères styrène butadiène, styrène butadiène carboxyles, styrène-acryliques, ou styrène butadiène acryliques et/ou
- un ou plusieurs agents hydrofuges du papier tels que des silanes, siloxanes, pour l'obtention de matériaux fibreux résistants à l'eau (liquide) et/ou
- un ou plusieurs dispersants comme le polyacrylate de sodium et/ou
- un ou plusieurs agents biocides et/ou
- un ou plusieurs agents antimousses et/ou
- un ou plusieurs colorants ou pigments et/ou
- un ou plusieurs agents antistatiques et /ou
- .....

ces différents additifs étant classiquement utilisés dans l'industrie papetière.

[0075] Dans le cadre de l'invention, la composition est préparée, par incorporation des différents constituants dans l'eau. De préférence, le silicate est introduit dans la composition avant la ou les charges minérales. De manière avantageuse, la composition est soumise à une agitation par tout dispositif, notamment mécanique, approprié, de manière à obtenir un mélange homogène.

[0076] Dans le cadre de l'invention, il a été constaté que contrairement à ce que l'on observe avec des compositions à l'amidon où l'extrait sec des compositions est limité à environ 10%, la viscosité des compositions réalisées avec des silicates alcalins et des charges minérales reste faible même avec des extraits secs beaucoup plus élevés. En particulier, les compositions selon l'invention peuvent présenter un extrait sec de 10 à 60 % et/ou une viscosité Brookfield de 10 à 100 mPa.s, notamment mesurée à 50°C et sous une agitation de 100 tours/mn. La viscosité Brookfield peut, par exemple, être déterminée selon la norme ISO 1652.

[0077] Avec une telle viscosité et/ou extrait sec, il est possible d'augmenter sensiblement les masses de composition déposées sur les supports fibreux lors des traitements d'imprégnation et d'augmenter progressivement les propriétés mécaniques, et plus particulièrement la résistance à la compression.

[0078] Il a été démontré, dans le cadre de l'invention, que l'utilisation conjointe de silicates alcalins et de charges minérales, et en particulier de charges minérales réactives, éventuellement en combinaison avec un ou plusieurs agents insolubilisants additionnels, comme produit de traitement du papier, en remplacement des traitements à l'amidon utilisés actuellement, présentait les avantages suivants :

- amélioration de la résistance à la compression à sec en augmentant les poids déposés,
- dans certains cas, amélioration de la résistance à la compression à l'état humide, en particulier dans le cas de l'utilisation de charge(s) minérale(s) réactives vis-à-vis des silicates, et en particulier du carbonate de calcium,
- avantage économique,
- diminution de la consommation énergétique.

[0079] De plus, dans le cadre de l'invention, les compositions sont compatibles pour le traitement de papiers destinés à la fabrication de carton d'emballage à usage alimentaire notamment. En effet, même si certains agents insolubilisants peuvent présenter un risque sanitaire (borax, métaborates, glyoxal, ...), d'autres comme l'acide citrique, le bicarbonate de sodium, NH_2PO_4... sont parfaitement inoffensifs aux concentrations d'emploi et seront préférés, notamment, pour les applications alimentaires.

[0080] Les silicates alcalins et les charges minérales, comme le $CaCO_3$, utilisés dans le cadre de l'invention sont des substances classées comme non dangereuses au sens de la réglementation européenne (Règlement CLP 1272-2008), le $CaCO_3$ est exempté d'enregistrement REACH (Article 2). Les silicates alcalins et le $CaCO_3$ sont des substances pouvant entrer dans la fabrication de matériaux aptes au contact alimentaire sec et non gras. Ils sont classés dans la catégorie GRAS (generally recognised as safe) par la FDA (Food and Drug Administration).

[0081] Selon un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation d'une composition aqueuse définie dans le cadre de l'invention pour réaliser, des papiers ayant une résistance mécanique améliorée.

Procédé de mise en oeuvre de la composition

[0082] Dans le cadre de l'invention, la composition peut être appliquée sur différents supports fibreux en feuille, de type papier ou carton, à différent stade de leur procédé de fabrication et selon différentes techniques.

[0083] En partie humide d'une ligne de fabrication de papier ou de carton, en plusieurs plis par exemple, la composition peut être appliquée entre deux plis ou mélangée à la pâte constitutive d'un ou plusieurs jets.

[0084] En sècherie ou hors machine à papier, la composition pourra être appliquée en surface sur l'une ou les deux faces des papiers et cartons.

[0085] La composition, qui est principalement, mais pas exclusivement, destinée au traitement du papier peut être appliquée directement sur machine à papier, après la partie humide de la machine par tout procédé connu dans l'industrie du papier tel que l'application sur la presse encolleuse, l'enduction par pulvérisation, par rouleaux gravés ou non, par barres Champion, par barres de Mayer, par lame d'air ou autres systèmes connus par l'homme de l'art. Le traitement en presse-encolleuse est privilégié car il permet une meilleure répartition des charges dans la masse du papier.

[0086] Les compositions, et en particulier celles comportant des silicates et des carbonates, ont de plus des durées de vie sous forme liquide de plusieurs jours, et une viscosité faible à forte concentration, ce qui rend leur utilisation très aisée dans un procédé de traitement, et permet l'application de ces compositions à l'aide d'une presse encolleuse traditionnelle (size-press selon la terminologie anglo-saxonne).

[0087] La composition peut être appliquée lors d'une étape d'un procédé de fabrication d'un matériau fibreux en feuille, qui peut être notamment une feuille de papier, soit sur le matériau fini, soit directement au cours de sa fabrication. Le matériau fibreux en feuille est alors en défilement et l'application de la composition est réalisée et est suivie d'une étape de séchage, qui peut correspondre ou non à la dernière étape de séchage. Des vitesses de défilement rapides sont compatibles avec l'application d'une composition aqueuse comprenant un mélange silicate de métal alcalin/charge minérale envisagée dans le cadre de l'invention. Le plus souvent, une autre étape préalable de séchage est présente avant l'application de la composition. En particulier, la composition sera appliquée sur une feuille de papier présentant un taux d'humidité de 5 à 14 %, de préférence de 8 à 10%.

[0088] Une application par les faces, notamment, en presse encolleuse, permet une imprégnation homogène des compositions décrites dans toute l'épaisseur du matériau fibreux en feuille, et en particulier de la feuille de papier.

[0089] Lors de l'application de la composition, les paramètres suivants, seuls ou en combinaison, seront, de préférence, utilisés :

- vitesse de défilement de la feuille de 100 à 1500 m/mn,
- température de la composition appliquée de 40 à 70°C,
- température de la feuille au moment de l'application de 80 à 105°C,
- après application de la composition, séchage à une température inférieure ou égale à 140 °C pendant une durée inférieure à une minute, et de préférence appartenant à la gamme allant de 100 à 120°C.

[0090] Le support fibreux peut être formé de fibres vierges, de fibres exclusivement issues de papiers et/ou cartons recyclés ou d'un mélange de telles fibres. Le support fibreux peut aussi contenir des fibres issues de plantes annuelles, des hémicelluloses, galactomannanes, CMC etc.....

[0091] Bien que cela ne constitue pas l'application préférée dans le cadre de l'invention, la feuille peut comprendre une part faible, voire pas du tout de fibres recyclées.

[0092] Les papiers traités avec les compositions selon l'invention montrent une bonne aptitude au repulpage et au recyclage.

[0093] Les exemples de composition suivants sont donnés à titre d'exemple, et ne limitent pas le champ de l'invention décrite dans les revendications.

Exemple 1 :

[0094] La composition concentrée suivante a été préparée par mélange à froid des substances ou préparations suivantes à l'aide d'un mélangeur tournant à 1500t/mn.

Eau	464 litres
Silicate de sodium 340-3840 (Sté Silmaco) Extrait sec = 38%	456 Kgs

(suite)

Densité =1,38	
Rapport molaire x=3,4	
pH (1%)= 11	
Latex styrène butadiène carboxylé autoréticulabte	
VL 10703 (Sté Synthomer)	10 litres
Extrait sec =50%	
Tg=58°C	
pH=8,5 Norme ISO 976	
Viscosité :(Brookfteld LVF 60t/mn) Norme ISO 1652	200 mPa.s
Agent insolubilisant: $CaCO_3$	70 Kgs
Le $CaCO_3$ utilisé est l'HYDROCARB 90 (SOCIETE OMYA)	
Diamètre moyen D50 0,7 microns, Extrait sec 75% et densité= 1,89	
Soit : 30% en poids sec par rapport au poids de silicate sec	
Total	1.000 kgs
Extrait sec de la composition= 23 %	
pH=11 Norme ISO 976	
Viscosité de la composition : 30 mPa.s Norme ISO 1652	

[0095] Cette composition est très stable, on n'observe pas de gélification du bain pendant plus de 24 heures, et il n'y a pas de variation de viscosité pendant cette période.

[0096] Cette composition a été appliquée directement sur machine à papier au moyen d'une presse encolleuse traditionnelle sur un papier de couverture de 136g/m^2 à base de 100% de fibres recyclées.
Masse déposée = 14g/m^2 sec
Masse final du papier 150g/m^2
Humidité finale du papier : 8%

[0097] La vitesse de la machine à papier était de 500m/mn, le temps de séchage de la composition d'environ 20 secondes et la température du papier à la sortie du séchoir était de 105°C.

[0098] Les silicates alcalins, moins rétenteurs d'eau que les amidons utilisés traditionnellement, ont permis un gain énergétique d'environ 10%.

[0099] Les caractéristiques mécaniques du papier ont été mesurées, et en particulier la résistance à la compression SCT, selon la norme ISO 9895.

[0100] Ces mesures ont été effectuées après conditionnement des éprouvettes à 23°C et 50% humidité relative, et après étuvage à 25°C et 85% d'humidité relative pendant 24 heures.

[0101] La qualité du traitement est évaluée en fonction des mesures initiales de résistance à la compression pour les applications en milieu sec et par le rapport des mesures effectuées à 50% d'humidité relative et à 85% d'humidité relative pour les applications en milieu humide.

[0102] Ce rapport est exprimé en pourcentage par le rapport de résilience.

[0103] Ces mesures ont été comparées avec un support papier de qualité identique traité en presse encolleuse à l'amidon natif de mais utilisé seul. On constate une perte des caractéristiques mécaniques dans les conditions de forte humidité, moindre dans le cas de la composition contenant du carbonate de calcium. L'exemple 1 qui comporte une charge minérale réactive vis-à-vis du silicate qui se comporte comme un agent insolubilisant des silicates, présente de bonnes caractéristiques à l'état sec et à l'état humide (taux de résilience de 62%).

[0104] Les **Figures 1** et **2** sont des microphotographies correspondant à des vues d'ensemble au microscope électronique à transmission (MEB) en mode composition de la coupe transversale du papier, avec respectivement un grossissement de x200 et x1000. Ces micrographies montrent que l'on retrouve des charges de très petites tailles dans toute l'épaisseur du papier et dans toutes les zones.

Exemples 2 à 3 - Influence de la nature de ragent insolubilisant

[0105] Des compositions identiques ont été préparées en remplaçant le carbonate de calcium de l'exemple 1 par de l'oxyde de zinc ZnO finement broyé dans l'exemple 2 selon l'invention, par de l'acide citrique dans l'exemple comparatif 1, et par du kaolin de granulométrie inférieure à 2 microns dans l'exemple 3 selon l'invention, avec les mêmes proportions d'agents insolubilisants que dans l'exemple 1 (30% en poids sec par rapport au poids sec du silicate), sauf l'exemple comparatif 1 qui ne comporte que 5% d'acide citrique en rapport pondéral par rapport au silicate.

[0106] Les compositions avec l'oxyde de zinc (exemple 2) et le kaolin (exemple 3) sont également très stables et l'on n'observe pas de gélification du silicate pendant 24 heures. Les caractéristiques mécaniques à l'état sec sont bonnes dans tous les cas. Par contre, les taux de résilience (rapport de la résistance à la compression dans les deux atmosphères 85% HR et 50% HR) sont meilleurs avec le carbonate de calcium et l'oxyde de zinc (62 et 60 % respectivement) qu'avec le kaolin. Mais dans tous les cas, les caractéristiques mécaniques à l'état humide sont supérieures à celles obtenues avec de l'amidon, mais ne sont pas optimales dans le cas du kaolin notamment.

[0107] Les papiers traités avec la composition avec l'acide citrique de l'exemple comparatif 1 conservent leurs propriétés à l'état humide (taux de résilience de 60%), mais la composition utilisée commence à gélifier au bout de 30 minutes, avec une viscosité qui augmente rapidement, ce qui rend le procédé très difficile à gérer sur machine à papier. L'utilisation d'insolubilisants des silicates de sodium tels que des addes faibles ou des esters organiques libérateurs d'acide, comme la diacétine ou la triacétine par exemple, conduit à des compositions qui gélifient rapidement, avec des temps de gélification qui varient entre 10mn et une heure selon les concentrations utilisées. Afin de pouvoir utiliser ces agents insolubilisant sur machine à papier dans de bonnes conditions de marche industrielle, il est nécessaire de n'utiliser ces produits qu'en faibles concentrations pour conserver une viscosité stable. Malheureusement dans ces conditions leur pouvoir d'insolubilisation des silicates est limité et pas suffisant

[0108] Ces compositions ont été appliquées en presse-encolleuse sur machine à papier dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, sur un papier de même grammage.

[0109] Le traitement avec ces compositions a été comparé, en termes de résistance à la compression avec un papier de même grammage traité de manière traditionnelle avec de l'amidon natif maïs.

[0110] L'ensemble des résultats sont présentés **TABLEAU 1 :**

TABLEAU 1

Exemples	Composition	Grammage papier g/m^2	Masse déposée g/m^2	SCT 23°C 50% HR KN/m	SCT 23°C 85%HR KN/m	Taux de résilience % (SCT 85%HR/ SCT 50%HR)
1	silicate de Na +$CaCO_3$	150	14	4,2	2,8	62%
2	silicate de Na+ZnO	150	12	3,8	2,3	60%
Comparatif 1	silicate de Na + acide citrique	150	11	3,5	2,1	60%
3	silicates de Na+kaolin	150	11	3,5	1,9	55%
Comparatif 2	Amidon	150	6	3,1	1,7	55%

[0111] Ces différents essais montrent que les silicates alcalins sont plus hygroscopiques que les amidons couramment utilisés, et nécessitent de préférence l'utilisation d'un agent insolubilisant Les agents insolubilisants les plus efficaces sont généralement les plus rapides et un temps de gélifIcation court impliquerait un procédé en deux étapes car, en cas de gélification rapide, la viscosité de la composition utilisées en presse encolleuse évolue rapidement et le procédé devient incontrôlable et incompatible avec une exploitation industrielle. Un traitement en deux étapes avec introduction des agents insolubilisants avant ou après l'application des silicates conduit à une insolubilisation hétérogène avec perte des caractéristiques à l'état humide. Le gain de résistance à l'état sec est indépendant de la nature de l'agent insolubilisant car ce dernier n'a de fonction que de rendre la structure de silicate insensible à l'eau.

[0112] Seuls le $CaCO_3$, le ZnO et l'acide citrique ont un effet d'insolubilisation du silicate.

[0113] Avec un rapport massique de seulement 5% d'insolubilisant par rapport au silicate, l'acide citrique a un effet d'insolubilisant mais avec un temps de gélification d'environ 30 minutes, le procédé est difficile à gérer sur machine à papier.

Exemple 4 :

[0114] La composition suivante a été préparée par mélange des substances ou préparations suivantes à l'aide d'un mélangeur tournant à 1500t/mn.

Eau	227 litres
Amidon de blé partiellement hydrolysé, préparé à une concentration de 17%	294 litres
Soit : 20% en poids sec par rapport à l'extrait sec de la composition	
Silicate de sodium 340-3840 (Sté Silmaco)	410 Kgs
Extrait sec = 38%	
Densité =1,38	
Rapport molaire x=3,4	
pH (1%)= 11	
Soit : 60% en poids sec par rapport à l'extrait sec de la composition	
Agent insolubilisant $CaCO_3$	70 Kgs
Le $CaCO_3$ utilisé est l'HYDROCARB 90 (SOCIETE OMYA) Diamètre moyen D50 0,7 microns, Extrait sec 75% et densité= 1,89	
Soit : 20% en poids sec par rapport à l'extrait sec de la composition	
Total	1.000kgs
Extrait sec de la composition= 25%	
pH=11 Norme ISO 976	
Viscosité de la composition : 50 mPa.s Norme ISO 1652	

[0115] Cette composition a été appliquée directement sur une machine à papier au moyen d'une presse encolleuse traditionnelle sur un papier de cannelure de 134g/m^2 à base de 100% de fibres recyclées.
Masse déposée = 16g/m^2 sec
Masse final du papier 150g/m^2
Humidité finale du papier : 8%

[0116] La vitesse de la machine à papier était de 800m/mn, le temps de séchage de la composition d'environ 10 secondes et la température du papier à la sortie du séchoir était de 105°C.

[0117] Les caractéristiques mécaniques du papier ont été mesurées, et en particulier la résistance à la compression SCT, selon la norme ISO 9895.

[0118] Ces mesures ont été effectuées après conditionnement des éprouvettes à 23°C et 50% humidité relative

[0119] Ces mesures ont été comparées avec un support papier de qualité identique traité en presse encolleuse à l'amidon natif de blé utilisé seul.

[0120] On constate une amélioration des caractéristiques mécaniques de près de 20% en milieu sec, tout en constatant simultanément des gains énergétiques de près de 15%.

[0121] L'ensemble des résultats sont présentés **TABLEAU 2** :

TABLEAU 2

Exemples	Composition	Grammage papier g/m2	Masse déposée g/m2	SCT 23°C 50% HR KN/m
4	Amidon + silicates de Na + $CaCO_3$	150	16	3,7
Comparatif	Amidon	150	6	2,6

Exemple 5 - Influence de la granulométrie des charges minérales,

[0122] Des compositions de traitement du papier, selon l'invention ont été préparées avec des charges minérales réactives finement broyées, de très faible granulométrie. Ces charges minérales jouent également le rôle d'agent insolubilisant pour les silicates. Différentes formes de $CaCO_3$ en dispersion aqueuse (slurry) ont été étudiées, et plus particulièrement le $CaCO_3$ broyé (GCC) Hydrocarb 90 de la société Omya de granulométrie médiane de 0,7 micron, le $CaCO_3$ broyé (GCC) Setacarb 85 OG de la société Omya de granulométrie moyenne D50 0,4 micron, et le $CaCO_3$ précipité de la société Solvay SOCAL 31 de granulométrie moyenne D50 comprise entre 50 et 100 nm. Un ratio en sec $CaCO_3$/silicate de sodium de 1/1 a été utilisé.

[0123] Il a été constaté que la réactivité dépendait de la granulométrie : plus la granulométrie est fine et plus la charge minérale est réactive. Cependant l'Hydrocarb 90, de granulométrie moins fine que les autres $CaCO_3$, reste le moins cher, c'est donc celui qui a été étudié dans la suite.

Exemples 6 à 9 - Influence du ratio $CaCO_3$/silicate

[0124] Les compositions ont été préparées dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Le **TABLEAU 3** présente les différentes compositions étudiées.

TABLEAU 3

	Exemple comparatif 3	Exemple Comparatif 4	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8
Eau	368 litres	399 litres	446 litres	523 litres	601 litres
silicates de Na 340-3840 (Silmaco) rapport molaire x=3,4 Extrait sec=36,5%	622 kgs	560 kgs	466 kgs	311 kgs	155 kgs
$CaCO_3$ broyé Hydrocarb 90 diam moyen 0,7 micron d=1,89 Extrait sec =75%	0 kgs	31 kgs	78 kgs	156 kgs	234 kgs
Latex styrène - butadiène VL 10703 (Synthomer) Tg=58 Extrait sec =50%	10 litres	10 litres	10 litres	10 litres	10 litres
Total	1.000kgs	1,000 kgs	1.000kgs	1.000kgs	1.000kgs
Extrait sec de la composition	24,1%	23,25%	24,0%	24,2%	24,1%

[0125] Ces exemples correspondent aux rapports pondéraux suivants (silicate sec sur carbonate de calcium sec).

- Exemple comparatif 3 100% silicate
- Exemple comparatif 4 90% silicate -10 % $CaCO_3$ (rapport massique $CaCO_3$/silicate de 0,11)
- Exemple 6 75% silicates ~ 25 % $CaCO_3$ (rapport massique $CaCO_3$/silicate de 0,33)
- Exemple 7 50 % silicate ~ 50% $CaCO_3$ (rapport massique $CaCO_3$/silicate de 1)
- Exemple 8 25% silicate - 75% $CaCO_3$ (rapport massique $CaCO_3$/silicate de 3).

[0126] Ces compositions ont été appliquées sur machine à papier à l'aide d'une presse-encolleuse sur un papier constitué de 100% de fibres recyclées d'un grammage final de 120 g/m^2, et les papiers ainsi fabriqués ont été comparés avec un papier 100% recyclé de même grammage et de même composition traité avec de l'amidon.

[0127] L'ensemble des résultats sont présentés **TABLEAU 4 :**

TABLEAU 4

Exemples	Composition	Grammage papier g/m^2	Masse déposée g/m^2	SCT 20°C 50% HR kN/m	SCT 23°C 85% HR kN/m	Taux de résilience % (SCT 85%HR/ SCT 50%HR)
Exemple comparatif 3	100% silicate	120	13	2,7	1,5	54
Exemple comparatif 4	90 %silicate 10% $CaCO_3$	120	13	2,7	1,5	58
Exemple 6	75%silicate 25% $CaCO_3$	120	13	2,6	1,6	62
Exemple 7	50 %silicate 50% $CaCO_3$	120	13	2,7	1,6	62
Exemple 8	25% silicate 75 %$CaCO_3$	120	13	2,4	1,5	63
Exemple comparatif 5	Amidon de maïs	120	6	2,1	1,3	58
Exemple comparatif 6	Amidon de maïs	150	6	2,7	1,5	57
Exemple 9	50% silicate	120	6	2,2	1,3	62

(suite)

Exemples	Composition	Grammage papier g/m^2	Masse déposée g/m^2	SCT 20°C 50% HR kN/m	SCT 23°C 85% HR kN/m	Taux de résilience % (SCT 85%HR/ SCT 50%HR)
	50%$CaCO_3$					

[0128] Dans l'exemple comparatif 5, un papier de 120g/m^2 a été traité avec un poids déposé d'amidon de 6g/m^2, et il est industriellement difficile d'obtenir un poids déposé supérieur, à cause de la trop grande viscosité des solutions amylacées à des concentrations supérieures à 12% d'extrait sec. Une solution amylacée ayant une viscosité supérieure à 60mPa.s est en effet très difficilement utilisable en presse encolleuse du fait de l'instabilité induite du processus d'enduction amenant des irrégularités d'imprégnation et des incidents de production.

[0129] Les compositions de silicates et de carbonates restent fluide même à forte concentration (viscosité Brookfield norme ISO 1652 de 30 mPa.s à 25% d'extrait sec, dans les exemples 6 à 8 par exemple).

[0130] Les caractéristiques mécaniques, et en particulier la résistance à la compression, sont proportionnelles à la quantités de liant (amidon ou silicate) imprégné dans le papier par la presse-encolleuse.

[0131] Avec des extraits secs en silicates deux fois plus importants dans le cas des exemples 6 et 7, que les extraits secs des compositions amylacées de l'exemple comparatif 5, il est possible d'obtenir des poids déposés de silicates de 13g/m^2 après séchage, alors que dans le cas de l'amidon, dans les même conditions, il est difficile d'obtenir des poids déposés supérieurs à 6g/m^2 avec un papier de 120g/m^2.

[0132] La résistance à la compression SCT passe alors de 2,1 kN/m (exemple comparatif 5 amidon) à 2,7 kN/m (exemple 7 Silicate-$CaCO_3$ 50%-50%), soit un gain de résistance à la compression de 25% à l'état sec.

[0133] Dans l'exemple comparatif 6, l'amidon permet d'obtenir une résistance à la compression à sec (50%HR) de 2,7kN/m, avec un papier de 150g/m^2. L'amidon substitué en quantité quasi équivalente par un silicate alcalin conduit à un papier ayant la même résistance à la compression à l'état sec. Par ailleurs, le taux de résilience d'un papier enduit avec de l'amidon est au niveau de 57%, alors que dans l'exemple comparatif 3, le silicate seul permet d'atteindre un taux de résilience de 54%. Le gain énergétique constaté pour le séchage des papiers traités exclusivement avec des silicates ne compense pas le surcoût dû à l'utilisation des silicates, et la résistance à l'état humide n'est pas améliorée dans cette configuration. Dans le cadre de l'invention, il a été constaté que l'ajout de charge minérale qui permet de réduire le coût de la composition, n'entraînait pas, de manière tout à fait inattendue, la perte de résistance à la compression des papiers traités avec des compositions contenant des silicates de métal alcalin, même à des concentrations importantes de charges minérales. Par ailleurs, l'utilisation de charges minérales en quantités croissantes a permis de constater les faits suivants :

- en augmentant progressivement le taux de charges minérales réactives de 20 à 50% en poids sec, avec diminution du poids sec de silicate, on ne constate aucune perdition des propriétés de résistance à la compression (exemple comparatif 4 et exemples 6 et 7). Ce n'est qu'à partir d'un taux de charges de 75% (exemple 8) en poids sec par rapport à la matière sèche Silicate+ Carbonate de calcium que l'on constate un abaissement de la résistance à la compression. La résistance à la compression est proportionnelle au poids de liant déposé dans le papier (amidon ou silicate), les charges minérales n'ayant strictement aucun pouvoir liant. En effet, dans l'exemple comparatif 4, en traitant un papier 100% recyclé de 120g/m^2 traité avec un poids déposé sec de 13g/m^2 et et un taux de charges de 10% par rapport à la matière sèche silicate +carbonate de calcium, le poids déposé de liant est de 11,7 g/m^2 de liant, alors que dans l'exemple 7 pour un même poids déposé, et un taux de charges de 50% par rapport à la matière sèche silicate +carbonate de calcium, le poids déposé de liant n'est plus que de 6,5 g/m^2. Or, de manière tout à fait inattendue, la résistance à la compression SCT (2,7 kN/m) est restée inchangée, malgré une baisse de presque 50% de liant dans le papier. La composition silicate/$CaCO_3$ constitue ainsi un matériau composite minéral à haute performance qui permet d'améliorer très sensiblement la résistance à la compression dans des conditions économiques avantageuses, du fait du faible coût du $CaCO_3$ relativement au silicate.
- La résilience augmente progressivement pour se stabiliser à partir d'un taux de charges en poids sec de 25%, correspondant à un rapport en poids sec $CaCO_3$/silicate de 0,33 (exemple 5). Cela démontre l'effet d'insolubilisation du silicate par les charges minérales réactives, malgré la très faible solubilité de ces charges minérales.

[0134] Avec un taux de charges minérales en poids sec de 50% pour 50% en poids sec de silicate, le prix de revient de ces compositions est inférieur aux compositions d'amidon traditionnellement utilisées. Or, l'utilisation de ces compositions apporte un gain énergétique d'environ 10% lors du séchage du papier, et une meilleure résistance à la compression en milieu humide.

[0135] Les conclusions suivantes peuvent être apportées :

- pour un poids sec déposé d'une composition comportant en poids sec de 50% de silicate et 50% de carbonate de calcium, comparé à un même dépôt d'une composition à base d'amidon, on constate des valeurs de résistance à la compression à l'état sec comparables (exemple comparatif 5 et exemple 9 avec 6g/m^2 de poids déposé sur un papier de 120g/m^2). La résistance à l'état humide des papiers traités avec des compositions comportant 50% de charges minérales réactives en poids sec par rapport au poids sec de silicate est toutefois très supérieure aux papiers traités avec de l'amidon (exemple 9 : résilience 62%- exemple comparatif 5 : résilience 58%).
- Pour un poids sec déposé d'une composition comportant en poids sec 50% de silicate et 50% de carbonate de calcium d'environ le double du poids sec déposé avec une composition à base d'amidon, on constate des valeurs de résistante à la compression très supérieures. Dans l'exemple 7, un papier de 120g/m^2 a été traité avec un dépôt de 13g/m^2 d'une composition comportant 50% de $CaCO_3$ et 50% de silicate en poids sec ; la résistance à la compression SCT mesurée est 2,7 kN/m et la résilience est de 62%. Ces valeurs ont été comparées avec celles qui sont obtenues pour un papier de 150g/m^2 traité avec un dépôt de 6g/m^2 d'une composition à l'amidon (exemple comparatif 6) qui donne une résistance à la compression SCT de 2,7 kN/met et une résilience de 57%.

[0136] On peut ainsi, remplacer avantageusement un papier traditionnel de 150g/m^2 traité à l'amidon, par un papier de 120 g/m^2 traité avec une composition comportant 50% de silicate et 50% de $CaCO_3$; les deux papiers ayant une résistance à la compression comparable à l'état sec. Le papier traité avec la composition au silicate a toutefois une meilleure résistance à la compression à l'état humide (résilience de 62% pour l'exemple 7 et résilience de 57% pour l'exemple comparatif 6).

[0137] D'autre part, ces essais démontrent que l'utilisation de charges minérales permet de renforcer la cohésion des silicates alcalins. En effet, il apparaît qu'il n'y a pas de perte des caractéristiques mécaniques, malgré des taux de charges minérales très élevés jusqu'à plus de 50% de charges.

[0138] Sans vouloir être lié à une quelconque théorie scientifique, il apparaît dans les exemples ci-dessus que le $CaCO_3$ utilisé a un double rôle de renfort de la cohésion des silicates, mais aussi d'insolubilisant des silicates alcalins comme le démontre l'augmentation de la résilience qui passe de 54% à 62% par l'adjonction de $CaCO_3$.

[0139] L'effet connu de défloculation des pigments des silicates a permis, par ailleurs, d'obtenir une très bonne dispersion des charges minérales dans la masse du papier, observée par microscopie électronique à balayage de la coupe transversale du papier.

Exemple 10 :

[0140] Une composition a été préparée en ajoutant à la composition de l'exemple 7 3% de triacétine en poids sec par rapport au poids sec du silicate de sodium utilisé, et cette composition a été comparée avec un papier constitués de fibres vierges (pâte mi-chimique) sans amidon, ni silicates (exemple comparatif 7).

[0141] Le temps de gélification était d'environ une heure.

[0142] Les résultats obtenus sont présentés **TABLEAU 5 :**

TABLEAU 5

Exemples	Composition	Grammage papier g/m^2	Masse déposée g/m^2	SCT 20°C 50% HR kN/m	SCT 23°C 85% HR kN/m	Résilience %
Exemple 10	50% silicate 50%$CaCO_3$ 3% triacétine	150	14	4,2	2,65	64 %
Exemple comparatif 7	papier mi-chimique scandinave	150	0	4,2	2,8	67 %

[0143] Ces résultats montrent que l'utilisation additionnelle d'insolubilisants appropriés, soit sous forme acide qui abaisse le pH en dessous de 10,7, soit sous forme de sels multivalents ou d'esters organiques, permet encore d'améliorer la résistance à la compression à l'état humide. Comme le démontre l'exemple 10 qui décrit une composition identique à la composition de l'exemple 7 à laquelle on a rajouté 3% de triacétine en poids sec par rapport au poids sec de silicate : l'ajout de triacétine permet de passer d'une résilience de 62% à 64 %.

[0144] Cela démontre que malgré les quantités très importantes de charges minérales réactives utilisées, l'insolubilisation des silicates n'est que partielle et peut encore être améliorée par l'adjonction d'un second insolubilisant acide

ou libérateur d'acide comme la diacétine ou la triacétine.

Exemple 11- Préparation de cartons ondulés

[0145] Les papiers ainsi traités avec les compositions selon l'invention ont été transformés en carton ondulé sur onduleuse dans des conditions normales, avec des colles amylacées traditionnelles sans perte d'adhérence entre les différentes supports.

Revendications

1. Matériau fibreux en feuille correspondant à une feuille de papier ou carton, éventuellement sous la forme d'un article manufacturé, **caractérisé en ce qu'**il est traité par imprégnation en profondeur dans l'épaisseur dudit matériau fibreux avec une composition aqueuse comprenant :

    - au moins un silicate de métal alcalin, et de préférence un silicate de Na, K ou Li ou d'un mélange de ces métaux alcalins,
    - au moins une charge minérale,

    le rapport massique entre la charge minérale et le silicate alcalin dans l'extrait sec de la composition étant de 0,25 à 4, et de préférence de 0,3 à 3 et préférentiellement de 0,5 à 1,5.

2. Matériau fibreux en feuille selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la charge minérale est capable de libérer des ions métalliques multivalents qui vont se substituer aux ions alcalins du silicate pour former des précipités de silicates insolubles dans l'eau, et est, de préférence, choisie parmi l'oxyde de zinc, le carbonate de zinc, le carbonate de baryum, le sulfate de baryum, le sulfate de calcium, le carbonate de béryllium, le carbonate de strontium et le carbonate de calcium, le carbonate de calcium étant préféré.

3. Matériau fibreux en feuille selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la composition, comprend, en tant que charge minérale, du carbonate de calcium, du kaolin ou un mélange de ces deux charges minérales.

4. Matériau fibreux en feuille selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** la charge minérale présente une granulométrie moyenne D50 comprise dans la gamme allant de 20 nm à 20 microns, de préférence comprise dans la gamme allant de 100 nm à 10 microns.

5. Matériau fibreux en feuille selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** la composition aqueuse comprend, en outre, au moins un composé agissant comme co-liants, de préférence choisi parmi l'amidon, la carboxyméthyl cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, les gommes de guar, les gommes de carouble, le soja, la caséine, les acétates de polyvinyles plus ou moins hydrolysés, et les latex synthétiques comme des copolymères styrène butadiène, styrène butadiène carboxylés, styrène-acryliques ou styrène butadiène acryliques.

6. Matériau fibreux en feuille selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** la masse de silicate(s) alcalins et de charge(s) minérale(s) représente de 20 à 100%, et de préférence de 50 à 100%, et préférentiellement de 70 à 100%, de l'extrait sec de la composition.

7. Matériau fibreux en feuille selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce qu'**elles comprennent un agent insolubilisant du silicate, autre qu'une charge minérale.

8. Matériau fibreux en feuille selon la revendication 7 **caractérisé en ce que** l'agent insolubilisant du silicate autre qu'une charge minérale est choisi parmi les acides organiques ou minéraux, les sels d'acides minéraux ou organiques, les substances organiques ou minérales libératrices de protons, les esters, les carbonates organiques et les sels de métal multivalent.

9. Matériau fibreux en feuille selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** le rapport massique entre l'agent insolubilisant du silicate autre qu'une charge minérale et le silicate dans l'extrait sec de la composition est de 0,01 à 0,1, et de préférence de 0,03 à 0,05.

10. Matériau fibreux en feuille selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** le silicate de métal

alcalin est choisi parmi les silicates de formule $(M_2O)_xSiO_2$ où M est Na, K ou Li ou un mélange de ces métaux alcalins, et x est le rapport molaire entre SiO_2 et M_2O et appartient avantageusement à la gamme allant de 0,5 à 4.

11. Matériau fibreux en feuille selon la revendication 10 **caractérisé en ce que** le rapport molaire x du silicate alcalin est supérieur à 2,5 et est, de préférence, supérieur à 3.

12. Matériau fibreux en feuille selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce qu'**elles comprennent en outre un agent plastifiant.

13. Matériau fibreux en feuille selon la revendication 12 **caractérisé en ce que** l'agent plastifiant est choisi parmi la glycérine, le saccharose, les polyéthylène glycols, ou, de préférence, les copolymères en émulsion tels que les émulsions de styrène butadiène carboxylé ou non, de styrène butadiène acrylonitrile, ou de styrène acrylique.

14. Matériau fibreux en feuille selon la revendication 12 ou 13, **caractérisé en ce que** le rapport massique entre l'agent plastifiant et le silicate dans l'extrait sec de la composition est de 0,01 à 0,06, et de préférence de 0,02 à 0,04.

15. Matériau fibreux en feuille selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** la composition aqueuse ne contient ni cire, ni paraffine.

16. Matériau fibreux en feuille selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** l'extrait sec représente de 10 à 75 %, et de préférence de 20 à 50%, en masse de la masse totale de la composition.

17. Matériau fibreux en feuille selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce qu'**il est constitué de fibres de cellulose vierges ou recyclées.

18. Matériau fibreux en feuille selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce qu'**il est traité avec la composition aqueuse pour obtenir une masse sèche de composition déposée appartenant à la gamme allant de 3 g/m^2 à 35 g/m^2, et notamment à la gamme allant de 8 g/m^2 à 25 g/m^2.

19. Carton ondulé constitué, au moins en partie, d'un matériau fibreux tel que défini à l'une des revendications précédentes.

20. Utilisation d'une composition aqueuse comprenant :

- au moins un silicate de métal alcalin, et de préférence un silicate de Na, K ou Li ou d'un mélange de ces métaux alcalins,
- au moins une charge minérale,

le rapport massique entre la charge minérale et le silicate alcalin dans l'extrait sec de la composition étant de 0,25 à 4, et de préférence de 0,3 à 3 et préférentiellement de 0,5 à 1,5,
dans la fabrication d'un matériau fibreux en feuille correspondant à une feuille de papier ou carton, par imprégnation en profondeur dans l'épaisseur dudit matériau fibreux en feuille avec ladite composition, pour renforcer les propriétés de résistance mécanique à l'état sec et éventuellement à l'état humide du matériau fibreux obtenu.

21. Procédé de traitement d'un matériau fibreux en feuille correspondant à une feuille de papier ou carton, **caractérisé en ce que** le traitement est réalisé en continu sur chacune des faces du matériau fibreux en feuille et dans sa masse, par imprégnation en profondeur dans l'épaisseur dudit matériau fibreux en feuille, avec une composition aqueuse comprenant :

- au moins un silicate de métal alcalin, et de préférence un silicate de Na, K ou Li ou d'un mélange de ces métaux alcalins,
- au moins une charge minérale,

le rapport massique entre la charge minérale et le silicate alcalin dans l'extrait sec de la composition étant de 0,25 à 4, et de préférence de 0,3 à 3 et préférentiellement de 0,5 à 1,5.

22. Procédé selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** la charge minérale est capable de libérer des ions métalliques multivalents qui vont se substituer aux ions alcalins du silicate pour former des précipités de silicates

insolubles dans l'eau, et est, de préférence, choisie parmi l'oxyde de zinc, le carbonate de zinc, le carbonate de baryum, le sulfate de baryum, le sulfate de calcium, le carbonate de béryllium, le carbonate de strontium et le carbonate de calcium, le carbonate de calcium étant préféré.

23. Procédé selon la revendication 21 ou 22, **caractérisé en ce que** la composition, comprend, en tant que charge minérale, du carbonate de calcium, du kaolin ou un mélange de ces deux charges minérales.

24. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, **caractérisé en ce que** la charge minérale présente une granulométrie moyenne D50 comprise dans la gamme allant de 20 nm à 20 microns, de préférence comprise dans la gamme allant de 100 nm à 10 microns.

25. Procédé selon l'une des revendications 21 à 24, **caractérisé en ce que** la composition aqueuse comprend, en outre, au moins un composé agissant comme co-liants, de préférence choisi parmi l'amidon, la carboxyméthyl cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, les gommes de guar, les gommes de carouble, le soja, la caséine, les acétates de polyvinyles plus ou moins hydrolysés, et les latex synthétiques comme des copolymères styrène butadiène, styrène butadiène carboxylés, styrène-acryliques ou styrène butadiène acryliques.

26. Procédé selon l'une des revendications 21 à 25, **caractérisé en ce que** la masse de silicate(s) alcalins et de charge(s) minérale(s) représente de 20 à 100%, et de préférence de 50 à 100%, et préférentiellement de 70 à 100%, de l'extrait sec de la composition.

27. Procédé selon l'une des revendications 21 à 26, **caractérisé en ce qu'**elles comprennent un agent insolubilisant du silicate, autre qu'une charge minérale.

28. Procédé selon la revendication 27, **caractérisé en ce que** l'agent insolubilisant du silicate autre qu'une charge minérale est choisi parmi les acides organiques ou minéraux, les sels d'acides minéraux ou organiques, les substances organiques ou minérales libératrices de protons, les esters, les carbonates organiques et les sels de métal multivalent.

29. Procédé selon la revendication 27 ou 28, **caractérisé en ce que** le rapport massique entre l'agent insolubilisant du silicate autre qu'une charge minérale et le silicate dans l'extrait sec de la composition est de 0,01 à 0,1, et de préférence de 0,03 à 0,05.

30. Procédé selon l'une des revendications 21 à 29, **caractérisé en ce que** le silicate de métal alcalin est choisi parmi les silicates de formule $(M_2O)_xSiO_2$ où M est Na, K ou Li ou un mélange de ces métaux alcalins, et x est le rapport molaire entre SiO_2 et M_2O et appartient avantageusement à la gamme allant de 0,5 à 4.

31. Procédé selon la revendication 30, **caractérisé en ce que** le rapport molaire x du silicate alcalin est supérieur à 2,5 et est, de préférence, supérieur à 3.

32. Procédé selon l'une des revendications 21 à 31, **caractérisé en ce qu'**elles comprennent en outre un agent plastifiant.

33. Procédé selon la revendication 32, **caractérisé en ce que** l'agent plastifiant est choisi parmi la glycérine, le saccharose, les polyéthylène glycols, ou, de préférence, les copolymères en émulsion tels que les émulsions de styrène butadiène carboxylé ou non, de styrène butadiène acrylonitrile, ou de styrène acrylique.

34. Procédé selon la revendication 32 ou 33, **caractérisé en ce que** le rapport massique entre l'agent plastifiant et le silicate dans l'extrait sec de la composition est de 0,01 à 0,06, et de préférence de 0,02 à 0,04.

35. Procédé selon l'une des revendications 21 à 34, **caractérisé en ce que** la composition aqueuse ne contient ni cire, ni paraffine.

36. Procédé selon l'une des revendications 21 à 35, **caractérisé en ce que** l'extrait sec représente de 10 à 75 %, et de préférence de 20 à 50%, en masse de la masse totale de la composition.

37. Procédé selon l'une des revendications 21 à 36, **caractérisé en ce qu'**il est constitué de fibres de cellulose vierges ou recyclées.

38. Procédé selon l'une des revendications 21 à 37, **caractérisé en ce qu'**il est traité avec la composition aqueuse pour obtenir une masse sèche de composition déposée appartenant à la gamme allant de 3 g/m^2 à 35 g/m^2, et notamment à la gamme allant de 8 g/m^2 à 25 g/m^2.

39. Procédé selon l'une des revendications 21 à 38, **caractérisé en ce que** le traitement est intégré à un procédé de fabrication en continu d'un matériau fibreux en feuille et est appliqué sur ce dernier en défilement, dans un état fini ou en cours de fabrication.

40. Procédé selon l'une des revendications 21 à 39, **caractérisé en ce que** le traitement est réalisé par imprégnation en presse encolleuse.

41. Procédé selon l'une des revendications 21 à 40, **caractérisé en ce que** le traitement est réalisé avec la composition aqueuse pour obtenir une masse sèche de composition déposée appartenant à la gamme allant de 3 g/m^2 à 35 g/m^2, et notamment à la gamme allant de 8 g/m^2 à 25 g/m^2.

Patentansprüche

1. Bahnförmiges Fasermaterial, das einer Papier- oder Kartonbahn entspricht, eventuell in Form eines Fertigungsproduktes, **dadurch gekennzeichnet, dass** es durch Tiefenimprägnierung in der Dicke des Fasermaterials mit einer wässrigen Zusammensetzung behandelt wird, die umfasst:

- wenigstens ein Alkalimetall-Silikat und vorzugsweise ein Silikat von Na, K oder Li oder einem Gemisch dieser Alkalimetalle,
- wenigstens einen mineralischen Füllstoff,

wobei das Massenverhältnis zwischen dem mineralischen Füllstoff und dem Alkalisilikat in dem Trockenextrakt der Zusammensetzung 0,25 bis 4 und vorzugsweise 0,3 bis 3 und bevorzugt 0,5 bis 1,5 beträgt.

2. Bahnförmiges Fasermaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mineralische Füllstoff geeignet ist, mehrwertige Metallionen freizusetzen, welche die Alkaliionen des Silikats ersetzen, um Niederschläge von Silikaten, die in Wasser unlöslich sind, zu bilden, und vorzugsweise aus Zinkoxid, Zinkcarbonat, Bariumcarbonat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Berylliumcarbonat, Strontiumcarbonat und Calciumcarbonat ausgewählt ist, wobei Calciumcarbonat bevorzugt ist.

3. Bahnförmiges Fasermaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung als mineralischen Füllstoff Calciumcarbonat, Kaolin oder ein Gemisch aus diesen beiden mineralischen Füllstoffen umfasst.

4. Bahnförmiges Fasermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mineralische Füllstoff eine mittlere Korngröße D50 im Bereich von 20 nm bis 20 Mikron, vorzugsweise im Bereich von 100 nm bis 10 Mikron aufweist.

5. Bahnförmiges Fasermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung ferner wenigstens eine Verbindung umfasst, die als Co-Bindemittel wirkt, vorzugsweise aus Stärke, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Guar-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Soja, Casein, mehr oder weniger hydrolysierten Polyvinylacetaten und synthetischem Latex, wie Butadien-Styrol-, carboxylierten Butadien-Styrol-, Acryl-Styrol- oder Acryl-Butadien-Styrol-Copolymeren ausgewählt ist.

6. Bahnförmiges Fasermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Masse von Alkali-Silikat(en) und mineralischem (mineralischen) Füllstoff(en) 20 bis 100 % und vorzugsweise 50 bis 100 % und bevorzugt 70 bis 100 % des Trockenextraktes der Zusammensetzung ausmacht.

7. Bahnförmiges Fasermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein anderes Mittel zum Unlöslichmachen des Silikats als einen mineralischen Füllstoff umfassen.

8. Bahnförmiges Fasermaterial nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das andere Mittel zum Unlöslichmachen des Silikats als ein mineralischer Füllstoff aus den organischen oder mineralischen Säuren, den Salzen von mineralischen oder organischen Säuren, den Protonen-freisetzenden organischen oder mineralischen Sub-

stanzen, den Estern, den organischen Carbonaten und den mehrwertigen Metallsalzen ausgewählt ist.

9. Bahnförmiges Fasermaterial nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Massenverhältnis zwischen dem anderen Mittel zum Unlöslichmachen des Silikats als ein mineralischer Füllstoff und dem Silikat in dem Trockenextrakt der Zusammensetzung 0,01 bis 0,1 und vorzugsweise 0,03 bis 0,05 beträgt.

10. Bahnförmiges Fasermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkalimetall-Silikat aus den Silikaten der Formel $(M_2O)_xSiO_2$ ausgewählt ist, worin M Na, K oder Li oder ein Gemisch aus diesen Alkalimetallen ist und worin x das molare Verhältnis zwischen SiO_2 und M_2O ist und vorteilhafterweise zu dem Bereich von 0,5 bis 4 gehört.

11. Bahnförmiges Fasermaterial nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis x des Alkalisilikats größer als 2,5 ist und vorzugsweise größer als 3 ist.

12. Bahnförmiges Fasermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ferner ein Weichmachungsmittel umfassen.

13. Bahnförmiges Fasermaterial nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Weichmachungsmittel aus Glycerin, Saccharose, den Polyethylenglykolen oder vorzugsweise den Emulsionscopolymeren, wie den carboxylierten oder nicht carboxylierten Butadien-Styrol-, Acrylnitril-Butadien-Styrol- oder Acryl-Styrol-Emulsionen, ausgewählt ist.

14. Bahnförmiges Fasermaterial nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Massenverhältnis zwischen dem Weichmachungsmittel und dem Silikat in dem Trockenextrakt der Zusammensetzung 0,01 bis 0,06 und vorzugsweise 0,02 bis 0,04 beträgt.

15. Bahnförmiges Fasermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung weder Wachs noch Paraffin enthält.

16. Bahnförmiges Fasermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Trockenextrakt 10 bis 75 Masse-% und vorzugsweise 20 bis 50 Masse-% der Gesamtmasse der Zusammensetzung ausmacht.

17. Bahnförmiges Fasermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es von frischen oder recycelten Cellulosefasern gebildet ist.

18. Bahnförmiges Fasermaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mit der wässrigen Zusammensetzung behandelt wird, um eine Trockenmasse von abgeschiedener Zusammensetzung, die zu dem Bereich von 3 g/m^2 bis 35 g/m^2 und insbesondere zu dem Bereich von 8 g/m^2 bis 25 g/m^2 gehört, zu erhalten.

19. Wellpappe, die wenigstens teilweise von einem Fasermaterial, wie es in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert ist, gebildet ist.

20. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung, die umfasst:

- wenigstens ein Alkalimetall-Silikat und vorzugsweise ein Silikat von Na, K oder Li oder einem Gemisch dieser Alkalimetalle,
- wenigstens einen mineralischen Füllstoff,

wobei das Massenverhältnis zwischen dem mineralischen Füllstoff und dem Alkalisilikat in dem Trockenextrakt der Zusammensetzung 0,25 bis 4 und vorzugsweise 0,3 bis 3 und bevorzugt 0,5 bis 1,5 beträgt,
bei der Herstellung eines bahnförmigen Fasermaterials, das einer Papier- oder Kartonbahn entspricht, durch Tiefenimprägnierung in der Dicke des bahnförmigen Fasermaterials mit der Zusammensetzung, um die mechanischen Widerstandseigenschaften in trockenem Zustand und eventuell in feuchtem Zustand des erhaltenen Fasermaterials zu verstärken.

21. Verfahren zur Behandlung eines bahnförmigen Fasermaterials, das einer Papier- oder Kartonbahn entspricht, **da-**

durch gekennzeichnet, dass die Behandlung fortlaufend auf einer jeden der Seiten des bahnförmigen Fasermaterials und in seiner Masse durch Tiefenimprägnierung in der Dicke des bahnförmigen Fasermaterials mit einer wässrigen Zusammensetzung durchgeführt wird, die umfasst:

- wenigstens ein Alkalimetall-Silikat und vorzugsweise ein Silikat von Na, K oder Li oder einem Gemisch dieser Alkalimetalle,
- wenigstens einen mineralischen Füllstoff,

wobei das Massenverhältnis zwischen dem mineralischen Füllstoff und dem Alkalisilikat in dem Trockenextrakt der Zusammensetzung 0,25 bis 4 und vorzugsweise 0,3 bis 3 und bevorzugt 0,5 bis 1,5 beträgt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mineralische Füllstoff geeignet ist, mehrwertige Metallionen freizusetzen, welche die Alkaliionen des Silikats ersetzen, um Niederschläge von Silikaten, die in Wasser unlöslich sind, zu bilden, und vorzugsweise aus Zinkoxid, Zinkcarbonat, Bariumcarbonat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Berylliumcarbonat, Strontiumcarbonat und Calciumcarbonat ausgewählt ist, wobei Calciumcarbonat bevorzugt ist.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung als mineralischen Füllstoff Calciumcarbonat, Kaolin oder ein Gemisch aus diesen beiden mineralischen Füllstoffen umfasst.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mineralische Füllstoff eine mittlere Korngröße D50 im Bereich von 20 nm bis 20 Mikron, vorzugsweise im Bereich von 100 nm bis 10 Mikron aufweist.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung ferner wenigstens eine Verbindung umfasst, die als Co-Bindemittel wirkt, vorzugsweise aus Stärke, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Guar-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Soja, Casein, mehr oder weniger hydrolysierten Polyvinylacetaten und synthetischem Latex, wie Butadien-Styrol-, carboxylierten Butadien-Styrol-, Acryl-Styrol- oder Acryl-Butadien-Styrol-Copolymeren ausgewählt ist.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Masse von Alkali-Silikat(en) und mineralischem (mineralischen) Füllstoff(en) 20 bis 100% und vorzugsweise 50 bis 100% und bevorzugt 70 bis 100% des Trockenextraktes der Zusammensetzung ausmacht.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein anderes Mittel zum Unlöslichmachen des Silikats als einen mineralischen Füllstoff umfassen.

28. Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** das andere Mittel zum Unlöslichmachen des Silikats als ein mineralischer Füllstoff aus den organischen oder mineralischen Säuren, den Salzen von mineralischen oder organischen Säuren, den Protonen-freisetzenden organischen oder mineralischen Substanzen, den Estern, den organischen Carbonaten und den mehrwertigen Metallsalzen ausgewählt ist.

29. Verfahren nach Anspruch 27 oder 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Massenverhältnis zwischen dem anderen Mittel zum Unlöslichmachen des Silikats als ein mineralischer Füllstoff und dem Silikat in dem Trockenextrakt der Zusammensetzung 0,01 bis 0,1 und vorzugsweise 0,03 bis 0,05 beträgt.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 29, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkalimetall-Silikat aus den Silikaten der Formel $(M_2O)_xSiO_2$ ausgewählt ist, worin M Na, K oder Li oder ein Gemisch aus diesen Alkalimetallen ist und worin x das molare Verhältnis zwischen SiO_2 und M_2O ist und vorteilhafterweise zu dem Bereich von 0,5 bis 4 gehört.

31. Verfahren nach Anspruch 30, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis x des Alkalisilikats größer als 2,5 ist und vorzugsweise größer als 3 ist.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 31, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ferner ein Weichmachungsmittel umfassen.

33. Verfahren nach Anspruch 32, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Weichmachungsmittel aus Glycerin, Saccha-

rose, den Polyethylenglykolen oder vorzugsweise den Emulsionscopolymeren, wie den carboxylierten oder nicht carboxylierten Butadien-Styrol-, Acrylnitril-Butadien-Styrol- oder Acryl-Styrol-Emulsionen, ausgewählt ist.

34. Verfahren nach Anspruch 32 oder 33, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Massenverhältnis zwischen dem Weichmachungsmittel und dem Silikat in dem Trockenextrakt der Zusammensetzung 0,01 bis 0,06 und vorzugsweise 0,02 bis 0,04 beträgt.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 34, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung weder Wachs noch Paraffin enthält.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 35, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Trockenextrakt 10 bis 75 Masse-% und vorzugsweise 20 bis 50 Masse-% der Gesamtmasse der Zusammensetzung ausmacht.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 36, **dadurch gekennzeichnet, dass** es von frischen oder recycelten Cellulosefasern gebildet ist.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 37, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mit der wässrigen Zusammensetzung behandelt wird, um eine Trockenmasse von abgeschiedener Zusammensetzung, die zu dem Bereich von 3 g/m^2 bis 35 g/m^2 und insbesondere zu dem Bereich von 8 g/m^2 bis 25 g/m^2 gehört, zu erhalten.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 38, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung in ein Verfahren zur fortlaufenden Herstellung eines bahnförmigen Fasermaterials integriert und auf letzteres im Vorbeilauf in einem Endzustand oder in der Herstellung angewandt wird.

40. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 39, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung durch Imprägnieren in der Leimpresse durchgeführt wird.

41. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 40, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung mit der wässrigen Zusammensetzung durchgeführt wird, um eine Trockenmasse von abgeschiedener Zusammensetzung, die zu dem Bereich von 3 g/m^2 bis 35 g/m^2 und insbesondere zu dem Bereich von 8 g/m^2 bis 25 g/m^2 gehört, zu erhalten.

Claims

1. A fibrous material in sheet form corresponding to a paper or cardboard sheet, optionally as a manufactured article, **characterized in that** it is treated by a deep impregnation in the thickness of said fibrous material with an aqueous composition comprising:

- at least one alkaline metal silicate, and preferably a silicate of Na, K or Li or of a mixture of these alkaline metals,
- at least one mineral filler,

the mass ratio between the mineral filler and the alkaline silicate in the dry extract of the composition being from 0.25 to 4, and preferably from 0.3 to 3 and preferentially from 0.5 to 1.5.

2. Fibrous material in sheet form according to claim 1 **characterized in that** the mineral filler is capable of releasing multivalent metal ions which will substitute the alkaline ions of the silicate in order to form precipitates of silicates insoluble in water, and is, preferably selected among zinc oxide, zinc carbonate, barium carbonate, barium sulfate, calcium sulfate, beryllium carbonate, strontium carbonate and calcium carbonate, calcium carbonate being preferred.

3. Fibrous material in sheet form according to claim 1 **characterized in that** the composition comprises, as mineral filler, calcium carbonate, kaolin or a mixture of both of these mineral fillers.

4. Fibrous material in sheet form according to one of the preceding claims **characterized in that** the mineral filler has an average grain size D50 comprised in the range from 20 nm to 20 microns, preferably comprised in the range from 100 nm to 10 microns.

5. Fibrous material in sheet form according to one of the preceding claims **characterized in that** the aqueous composition further comprises at least one compound acting as co-binders, preferably chosen among starch, carboxyme-

thyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, guar gums, carob gums, soya, casein, more or less hydrolyzed polyvinyl acetates, and synthetic latex like styrene butadiene, carboxylated styrene butadiene, styrene-acrylic or acrylic styrene butadiene copolymers.

6. Fibrous material in sheet form according to one of the preceding claims **characterized in that** the mass of alkaline silicate(s) and of mineral filler(s) represents from 20 to 100%, and preferably from 50 to 100%, and preferentially from 70 to 100%, of the dry extract of the composition.

7. Fibrous material in sheet form according to one of the preceding claims **characterized in that** they comprise a silicate-insolubilizing agent, other than a mineral filler.

8. The fibrous material in sheet form according to claim 7 **characterized in that** the silicate-insolubilizing agent other than a mineral filler is chosen among organic or mineral acids, salts of mineral or organic acids, organic or mineral substances releasing protons, esters, organic carbonates and multivalent metal salts.

9. Fibrous material in sheet form according to claim 7 or 8 **characterized in that** the mass ratio between the silicate-insolubilizing agent other than a mineral filler and the silicate in the dry extract of the composition is from 0.01 to 0.1, and preferably from 0.03 to 0.05.

10. Fibrous material in sheet form according to one of the preceding claims **characterized in that** the alkaline metal silicate is chosen among silicates of formula $(M_2O)_xSiO_2$ wherein M is Na, K or Li or a mixture of these alkaline metals, and x is the molar ratio between SiO_2 and M_2O and advantageously belongs to the range from 0.5 to 4.

11. Fibrous material in sheet form according to claim 10 **characterized in that** the molar ratio x of the alkaline silicate is greater than 2.5 and is preferably greater than 3.

12. Fibrous material in sheet form according to one of the preceding claims **characterized in that** they further comprise a plasticizer.

13. Fibrous material in sheet form according to claim 12, **characterized in that** the plasticizer is chosen among glycerol, sucrose, polyethylene glycols, or preferably emulsion of copolymers such as emulsions of carboxylated or not styrene butadiene, of styrene butadiene acrylonitrile or acrylic styrene.

14. Fibrous material in sheet form according to claim 12 or 13 **characterized in that** the mass ratio between the plasticizer and the silicate in the dry extract of the composition is from 0.01 to 0.06, and preferably from 0.02 to 0.04.

15. Fibrous material in sheet form according to one of the preceding claims **characterized in that** the aqueous composition neither contains wax nor paraffin.

16. Fibrous material in sheet form according to one of the preceding claims **characterized in that** the dry extract represents from 10 to 75%, and preferably from 20 to 50%, by mass of the total mass of the composition.

17. Fibrous material in sheet form according to one of the preceding claims **characterized in that** it consists of virgin or recycled cellulose fibers.

18. Fibrous material in sheet form according to one of the preceding claims **characterized in that** it is treated with the aqueous composition for obtaining a dry mass of deposited composition belonging to the range from 3 g/m^2 to 35 g/m^2, and notably to the range from 8 g/m^2 to 25 g/m^2.

19. Corrugated cardboard at least partly consisting of a fibrous material as defined in one of the preceding claims.

20. Use of an aqueous composition comprising:

- at least one alkaline metal silicate, and preferably a silicate of Na, K or Li or of a mixture of these alkaline metals,
- at least one mineral filler,

the mass ratio between the mineral filler and the alkaline silicate in the dry extract of the composition being from 0.25 to 4, and preferably from 0.3 to 3 and preferentially from 0.5 to 1.5,

in the making of a fibrous material in sheet form corresponding to a paper or cardboard sheet, by deep impregnation in the thickness of said fibrous material in sheet form with said composition, for reinforcing the mechanical strength properties in dry condition and optionally in humid condition of the obtained fibrous material.

21. Process of treatment of a fibrous material in sheet form corresponding to a paper or cardboard sheet, **characterized in that** the treatment is carried out continuously on each faces of the fibrous material in sheet form and in its mass, by deep impregnation in the thickness of said fibrous material in sheet form, with an aqueous composition comprising:

- at least one alkaline metal silicate, and preferably a silicate of Na, K or Li or of a mixture of these alkaline metals,
- at least one mineral filler,

the mass ratio between the mineral filler and the alkaline silicate in the dry extract of the composition being from 0.25 to 4, and preferably from 0.3 to 3 and preferentially from 0.5 to 1.5.

22. Process according to claim 21, **characterized in that** the mineral filler is capable of releasing multivalent metal ions which will substitute the alkaline ions of the silicate in order to form precipitates of silicates insoluble in water, and is, preferably selected among zinc oxide, zinc carbonate, barium carbonate, barium sulfate, calcium sulfate, beryllium carbonate, strontium carbonate and calcium carbonate, calcium carbonate being preferred.

23. Process according to claim 21 or 22, **characterized in that** the composition comprises, as mineral filler, calcium carbonate, kaolin or a mixture of both of these mineral fillers.

24. Process according to one of claims 21 to 23, **characterized in that** the mineral filler has an average grain size D50 comprised in the range from 20 nm to 20 microns, preferably comprised in the range from 100 nm to 10 microns.

25. Process according to one of claims 21 to 24, **characterized in that** the aqueous composition further comprises at least one compound acting as co-binders, preferably chosen among starch, carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, guar gums, carob gums, soya, casein, more or less hydrolyzed polyvinyl acetates, and synthetic latex like styrene butadiene, carboxylated styrene butadiene, styrene-acrylic or acrylic styrene butadiene copolymers.

26. Process according to one of claims 21 to 25, **characterized in that** the mass of alkaline silicate(s) and of mineral filler(s) represents from 20 to 100%, and preferably from 50 to 100%, and preferentially from 70 to 100%, of the dry extract of the composition.

27. Process according to one of claims 21 to 26, **characterized in that** they comprise a silicate-insolubilizing agent, other than a mineral filler.

28. Process according to claim 27, **characterized in that** the silicate-insolubilizing agent other than a mineral filler is chosen among organic or mineral acids, salts of mineral or organic acids, organic or mineral substances releasing protons, esters, organic carbonates and multivalent metal salts.

29. Process according to claim 27 or 28, **characterized in that** the mass ratio between the silicate-insolubilizing agent other than a mineral filler and the silicate in the dry extract of the composition is from 0.01 to 0.1, and preferably from 0.03 to 0.05.

30. Process according to one of claims 21 to 29, **characterized in that** the alkaline metal silicate is chosen among silicates of formula $(M_2O)_xSiO_2$ wherein M is Na, K or Li or a mixture of these alkaline metals, and x is the molar ratio between SiO_2 and M_2O and advantageously belongs to the range from 0.5 to 4.

31. Process according to claim 30, **characterized in that** the molar ratio x of the alkaline silicate is greater than 2.5 and is preferably greater than 3.

32. Process according to one of claims 21 to 31, **characterized in that** they further comprise a plasticizer.

33. Process according to claim 32, **characterized in that** the plasticizer is chosen among glycerol, sucrose, polyethylene glycols, or preferably emulsion of copolymers such as emulsions of carboxylated or not styrene butadiene, of styrene butadiene acrylonitrile or acrylic styrene.

34. Process according to claim 32 or 33, **characterized in that** the mass ratio between the plasticizer and the silicate in the dry extract of the composition is from 0.01 to 0.06, and preferably from 0.02 to 0.04.

35. Process according to one of claims 21 to 34, **characterized in that** the aqueous composition neither contains wax nor paraffin.

36. Process according to one of claims 21 to 35, **characterized in that** the dry extract represents from 10 to 75%, and preferably from 20 to 50%, by mass of the total mass of the composition.

37. Process according to one of claims 21 to 36, **characterized in that** it consists of virgin or recycled cellulose fibers.

38. Process according to one of claims 21 to 37, **characterized in that** it is treated with the aqueous composition for obtaining a dry mass of deposited composition belonging to the range from 3 g/m^2 to 35 g/m^2, and notably to the range from 8 g/m^2 to 25 g/m^2.

39. Process according to one of claims 21 to 38, **characterized in that** the treatment is integrated to a continuous manufacturing process of a fibrous material in sheet form and is applied on the latter when running, in a finished condition or during manufacturing.

40. Process according to one of claim 21 to 39, **characterized in that** the treatment is achieved by impregnation in a size press.

41. Process according to one of claims 21 to 40, **characterized in that** the treatment is achieved with the aqueous composition in order to obtain a dry mass of deposited composition belonging to the range from 3 g/m^2 to 35 g/m^2, and notably to the range from 8 g/m^2 to 25 g/m^2.

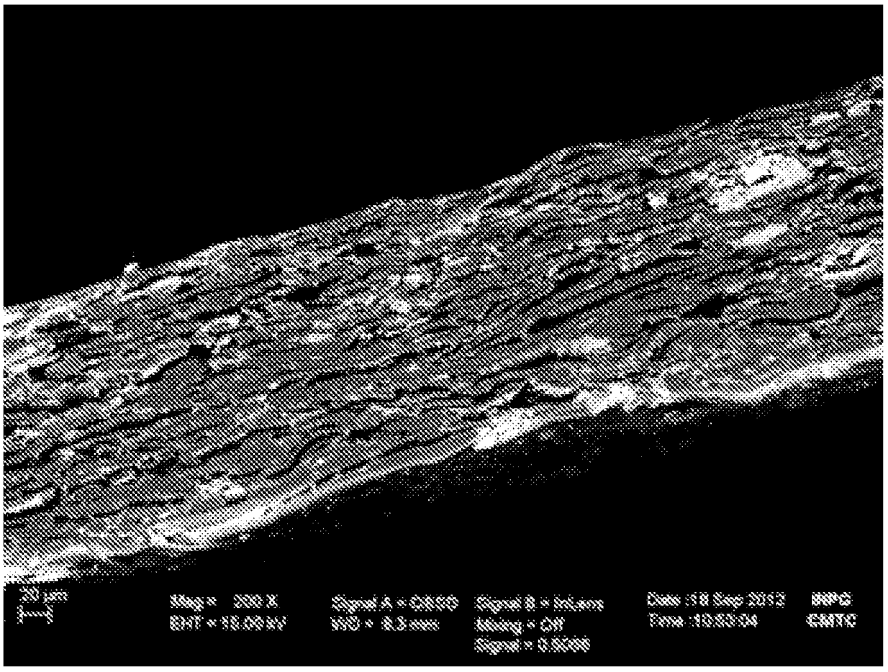


FIG.1

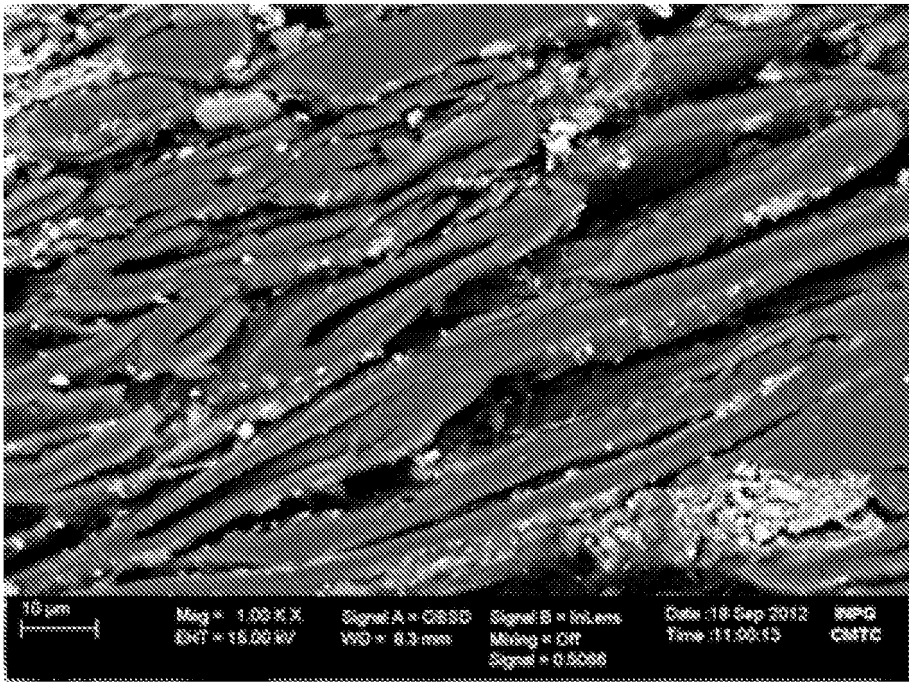


FIG.2

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 3308006 A **[0011]**
- US 4117199 A **[0011]**
- US 5658971 A **[0011]**
- JP 311856 A **[0011]**
- US 5750237 A **[0011]**
- US 6066379 A **[0011]**
- US 6794016 B **[0012]**
- WO 8910448 A **[0018]**
- US 20070208125 A **[0018]**
- US 5358554 A **[0018]**
- GB 1423253 A **[0018]**
- CA 2037525 **[0022]**
- WO 0059965 A **[0022]**
- US 4376674 A **[0024]**
- US 1676727 A **[0024]**

Littérature non-brevet citée dans la description

- **PENGJE PENG ; XIAOFAN ZHOU ; JINXIA MA.** Water glass compound starch used as surface sizing agent to improve the strength of linerboard. *Bioresources,* vol. 6 (4), 4158-4167 **[0018]**
- **L.LI, A. COLLIS ; R. PELTON.** A new analysis of filler effects on paper strength. *Journal of pulp and paper science,* Août 2002, vol. 28 (8 **[0020]**
- **YULIN ZHAO ; DONGHO KIM ; DAVID WHITE.** Developing a new paradigm for linerboard fillers. *TAPPI JOURNAL,* Mars 2008 **[0021]**
- **ROGER GAUDREAULT ; NICOLAS DI CESARE ; THEO G.M VAN DEN VEN ; DAVID A. WEITZ.** The structure and strength of flocs of precipitated calcium carbonate incluced by various polymers used in papermaking. *14th Fundamental Research Symposium,* Septembre 2009 **[0021]**
- On functional fillers for papermaking. *High Performance Paper Soc.,* 1982, vol. 21, 31-38 **[0022]**
- **YUHIN ZHO ; DONGHO KIM et al.** Developing a new paradigm for linerboard fillers. *TAPPI Journal,* Mars 2008 **[0056]**