



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.<sup>3</sup>: D 21 H 3/64  
C 08 L 101/00  
C 08 F 6/16

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

630 677

<p>⑰ Numéro de la demande: 4334/78</p> <p>⑳ Date de dépôt: 21.04.1978</p> <p>㉓ Priorité(s): 22.04.1977 FR 77 12159</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 30.06.1982</p> <p>㉕ Fascicule du brevet publié le: 30.06.1982</p>	<p>㉗ Titulaire(s): Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)</p> <p>㉘ Inventeur(s): Jean-Claude Daniel, Fontenay-sous-Bois (FR) Jacques Grossoleil, Paris (FR) Robert Rouillet, Lyon (FR)</p> <p>㉙ Mandataire: Kirker &amp; Cie, Genève</p>
--	---

⑤④ **Liant à base d'un latex aqueux d'un polymère synthétique, pour la préparation de compositions aqueuses pour couchage de papiers et de cartons pour impression.**

⑤⑦ On décrit un liant à base d'un latex, utilisable pour le couchage des papiers et cartons.

La teneur du latex en composés hydrosolubles dissous dans la phase aqueuse est inférieure à 0,5 %, en poids par rapport au polymère.

Il conduit à des papiers et cartons couchés présentant une résistance à l'arrachage sec et une résistance à l'arrache humide améliorées.

On prépare ce liant en soumettant un latex, obtenu par polymérisation en émulsion, à une ultrafiltration à travers une membrane semi-perméable, de façon à en abaisser suffisamment la teneur en composés hydrosolubles dissous dans la phase aqueuse.

## REVENDEICATIONS

1. Liant à base d'un latex aqueux d'un polymère synthétique pour la préparation de compositions aqueuses pour couchage de papiers et cartons pour impression, caractérisé par le fait que la teneur du latex en composés hydrosolubles dissous dans la phase aqueuse est inférieure à 0,5% en poids par rapport au polymère.

2. Liant selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère est choisi dans le groupe formé par les copolymères de butadiène et de styrène, les copolymères de butadiène et de styrène carboxylés, les polyacétates de vinyle, les polyacétates de vinyle carboxylés, les copolymères d'acétate de vinyle et d'acrylate d'alkyle, les copolymères d'acétate de vinyle et d'acrylate d'alkyle carboxylés.

3. Procédé de préparation du liant selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on traite par ultrafiltration à travers une membrane semi-perméable, un latex du dit polymère synthétique préparé par polymérisation en émulsion aqueuse, pour en abaisser suffisamment la teneur en composés hydrosolubles dissous dans la phase aqueuse.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la membrane a un seuil de coupure compris entre 5000 et 100 000, exprimé en valeur de la masse moléculaire de protéines étalons en milieu tamponné neutre.

5. Procédé selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisé par le fait qu'au cours de l'ultrafiltration, on maintient la teneur pondérale du latex en matière sèche sensiblement constante par ajout d'eau désionisée.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'on maintient la teneur pondérale du latex en matière sèche entre 5 et 70%, de préférence entre 45 et 55%.

7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé par le fait qu'à la fin de l'ultrafiltration, on concentre le latex.

8. Utilisation du liant selon la revendication 1, pour le couchage de papiers et cartons.

La présente invention vise un liant à base d'un latex aqueux d'un polymère synthétique pour la préparation de compositions aqueuses pour couchage de papiers et cartons pour impression.

On sait que les compositions aqueuses pour couchage de papiers et cartons contiennent en principe des pigments et des liants. Le pigment le plus couramment utilisé est l'argile minérale. On peut également utiliser, en faible proportion par rapport à l'argile minérale, d'autres pigments tels que du carbonate de calcium, de l'oxyde de titane, de l'hydrargillite, du talc, du sulfate de baryum. Ces pigments sont mis en dispersion dans l'eau, généralement en milieu alcalin et en présence d'agents dispersants dont les plus importants sont le pyrophosphate tétrascdique, l'hexaméthaphosphate de sodium, les polyacrylates de bas poids moléculaire, à des taux compris entre 0,2 et 0,5% en poids par rapport aux pigments. Ces pigments sont fixés au papier ou au carton par l'intermédiaire de liants. On utilise généralement comme liants un latex aqueux d'un polymère synthétique tel qu'un copolymère de butadiène et de styrène, un copolymère de butadiène et de styrène carboxylé, un polymère acrylique ou un polymère d'acétate de vinyle, employé soit seul, soit en mélange avec des liants naturels tels qu'amidons, protéines, caséine ou synthétiques tels que les alcools polyvinyliques. Il est également possible d'associer aux latex des produits capables d'améliorer les propriétés de rétention d'eau des compositions de couchage tels que des carboxyméthylcelluloses ou des alginate.

Les compositions de couchage peuvent contenir enfin d'autres ingrédients divers tels que notamment des agents de réticulation, des agents antimousses, des agents glissants, des azurants optiques, des colorants.

Le couchage des papiers et cartons à l'aide des compositions aqueuses est réalisé au moyen d'une machine à coucher selon

diverses techniques mettant en œuvre divers dispositifs parmi lesquels on peut citer ceux connus industriellement sous les appellations suivantes: la lame d'air, la size-press, la coucheuse Champion, la coucheuse Massey, la racla traînante. Après couchage le papier ou le carton subit une opération de séchage.

Les propriétés que doivent posséder les papiers et cartons couchés diffèrent selon le mode d'impression auquel ils sont destinés, dont les deux principaux sont l'impression en héliogravure et l'impression offset. La résistance à l'arrachage sec, représentative de la tenue de la couche sur le support, doit être d'autant meilleure que l'encre d'impression est plus visqueuse. Par ailleurs, en impression offset, quadrichromique on est amené à imprimer la deuxième, la troisième ou quatrième couleur à un endroit préalablement mouillé. Il import donc, pour éviter les phénomènes d'arrachage à l'état humide qui se traduisent par un encrassement du blanchet et des presses offset, que le papier ou le carton possède une résistance à l'arrachage humide suffisante. Pour obtenir les niveaux de résistances à l'arrachage sec et à l'arrachage humide requis par le procédé d'impression on a intérêt à utiliser le minimum de liant car de façon générale plus le taux de liant utilisé est élevé plus les propriétés optiques, blancheur et brillance, apportées spécifiquement par le pigment, sont dégradées.

Parmi les latex de polymère synthétique utilisés comme liants ceux qui présentent le pouvoir liant le plus élevé sont donc les plus intéressants car, comme ils peuvent être utilisée au taux le plus faible pour obtenir le niveau de résistance à l'arrachage sec requis par le mode d'impression, ils permettent d'obtenir le maximum de blancheur et de brillance.

Le liant selon l'invention est à base d'un latex aqueux d'un polymère synthétique dont la teneur en composés hydrosolubles dissous dans la phase aqueuse est inférieure à 0,5%, en poids par rapport au polymère.

Les composés hydrosolubles comprennent essentiellement des sels constitués par exemple, par des résidus catalytiques, des agents tensio-actifs, et des composés macromoléculaires tels que, par exemple, des composés carboxylés.

La titulaire a en effet trouvé que, toutes choses égales par ailleurs, les latex dont la teneur en composés hydrosolubles dissous dans la phase aqueuse est suffisamment faible présentent un pouvoir liant amélioré.

Comme polymères synthétiques utilisables sous forme de latex selon l'invention on peut citer les copolymères de butadiène et de styrène, les copolymères de butadiène et de styrène carboxylés, les polyacétates de vinyle, les polyacétates de vinyle carboxylés, les copolymères d'acétate de vinyle et d'acrylate d'alkyle, les copolymères d'acétate de vinyle et d'acrylate d'alkyle carboxylés. L'évaluation de la teneur du latex en composés hydrosolubles dissous dans la phase aqueuse se fait à l'aide de la méthode décrite ci-après qui utilise les propriétés des membranes semi-perméables à seuil de coupure élevé qui laissent passer les composés de faible masse moléculaire et, le cas échéant, les composés macromoléculaires carboxylés et retiennent les particules de polymère:

On soumet le latex à examiner, de teneur pondérale en matière sèche connue  $t_1$ , exprimée en pourcentage, à une opération d'ultrafiltration par passage dans un module d'ultrafiltration de laboratoire muni d'une membrane semi-perméable commercialisée commercialisée par la titulaire sous l'appellation de «Iris 3538» On détermine la teneur pondérale en matière sèche de la première goutte de perméat recueillie  $t_p$ , exprimée en pourcentage, qui est égale à celle de la phase aqueuse du latex.

La teneur du latex en composés hydrosolubles dissous dans la phase aqueuse  $t_s$ , exprimée en pourcentage, en poids par rapport au polymère, est donnée par la formule:

$$t_s = \frac{t_p (100 - t_1)}{t_1}$$

L'obtention d'un latex utilisable comme liant selon l'invention se fait généralement à partir d'un latex d'un polymère synthétique connu pour être utilisable pour la préparation de compositions aqueuses pour couchage de papiers et cartons pour impression et préparé par tout procédé connu en soi de polymérisation en émulsion aqueuse, en éliminant de ce dernier une quantité suffisante desdits composés hydrosolubles. Cette élimination peut être réalisée, par exemple, par ultrafiltration à travers une membrane semi-perméable. Au cours de l'ultrafiltration les composés dissous dans la phase aqueuse passent à travers la membrane dans le perméat tandis que se produisent une désorption et une élimination progressives des composés hydrosolubles adsorbés à la surface des particules du latex. L'opération d'ultrafiltration peut être effectuée sur une installation classique telle que celle que l'on rencontre dans l'industrie.

Une telle installation est représentée par la figure de la planche unique de dessin ci-jointe qui en est une vue en coupe verticale. Elle comprend essentiellement un bac 1 contenant le latex à traiter, un bac 2 contenant de l'eau désionisée, un ultrafiltre 3 et une pompe 4. Le bac 2 en charge sur le bac 1 assure l'alimentation en eau désionisée de ce dernier à travers la conduite 5 et la vanne automatique 6, actionnée au moyen du flotteur 7, assure le maintien à niveau constant du bain contenu dans le bac 1. La pompe 4 assure l'écoulement du latex à travers la conduite 8 vers l'ultrafiltre 3. Par la conduite 9 sur laquelle est monté le débitmètre 10 le concentrat délivré par l'ultrafiltre 3 est recyclé dans le bac 1. Un serpentín 11 à circulation de fluide échangeur de chaleur immergé dans le latex contenu dans le bac 1 permet d'en assurer son maintien à température constante. La conduite 12 sert à la mise en régime de l'installation.

L'installation comprend également les vannes d'arrêt 13, 14, 15, 16 et 17 et les manomètres 18 et 19.

La mise en régime de l'installation et le déroulement du procédé s'effectuent comme suit: la vanne 14 étant fermée et la vanne 13 ouverte on met en marche la pompe 4 puis on ouvre les vannes 14 et 15 et ferme la vanne 13. Par approximations successives on règle l'ouverture des vannes 14 et 15 de façon à obtenir le débit de latex souhaité sous la pression voulue, la différence des pressions indiquées par les manomètres 18 et 19 représentant la perte de charge dans l'ultrafiltre 3.

Pour une bonne mise en œuvre de la technique d'ultrafiltration il est avantageux selon l'invention de respecter les conditions suivantes:

- la membrane semi-perméable doit avoir un seuil de coupure élevé, généralement compris entre 5000 et 100 000, exprimé en valeur de la masse moléculaire de protéines étalons en milieu tamponné neutre,

- la vitesse de passage du latex sur la membrane doit être supérieure à 0,5 m/s et de préférence comprise entre 1 et 2 m/s pour éviter le colmatage de celle-ci tout en limitant la perte de charge dans l'ultrafiltre et le cisaillement auquel est soumis le latex,

- la différence des pressions régnant de chaque côté de la membrane doit être comprise entre 0,1 et 6 bars et de préférence entre 1,5 et 3 bars,

- la température du latex doit être comprise entre 0 et 100 °C et de préférence entre 0 et 50 °C,

- le débit de perméat diminuant quand la teneur pondérale

du latex en matière sèche augmente il est préférable de réaliser l'ultrafiltration à teneur pondérale sensiblement constante et généralement comprise entre 5 et 70% et de préférence entre 45 et 55%, éventuellement après dilution dans le cas notamment où la viscosité du latex est très élevée,

- l'arrêt de l'installation doit être suivi d'un cycle de rinçage à l'eau pure suffisant pour éviter le colmatage irréversible et donc la destruction de la membrane.

Dans le cas où le latex présente une stabilité mécanique insuffisante pour supporter le traitement d'ultrafiltration sans donner lieu à la formation d'agglomérats on peut opérer en amenant au préalable le latex à un pH alcalin de valeur comprise généralement entre 7,5 et 9,5. A la fin de l'ultrafiltration le latex peut être concentré, si besoin est, jusqu'à une teneur en matière sèche convenable pour l'utilisation prévue.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

#### Exemples 1 à 14:

Les exemples 1, 3, 5, 7, 9, 11 et 13 sont donnés à titre comparatif. Les exemples 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 14 sont selon l'invention.

On prépare des compositions aqueuses de couchage et applique sur un papier, à l'aide d'une coucheuse à lame d'air, une couche de 20 g/m<sup>2</sup> exprimée en matière sèche, de chacune desdites compositions. On utilise un papier de 54 g/m<sup>2</sup> dans les exemples 1 à 6 et de 70 g/m<sup>2</sup> dans les exemples 7 à 14. Le papier ainsi couché est séché dans un four tunnel à la température de 100 °C puis subit un calandrage consistant en quatre passages successifs entre deux cylindres sous une force de 80 kg/cm.

Après séchage et calandrage le papier couché est conditionné à la température de 20 °C dans une atmosphère à 65 % d'humidité relative puis examiné au point de vue résistance à l'arrachage sec et résistance à l'arrachage humide à l'aide des méthodes suivantes:

Résistance à l'arrachage sec: Elle est déterminée à l'aide de l'appareil IGT conçu par l'«Institut von Grafische Technik» dans lequel on met en contact le papier avec une molette encreuse dont on règle la pression sur le papier à une valeur choisie et dont la vitesse croît jusqu'à ce qu'on observe un début d'arrachage de la couche enduite. La résistance à l'arrachage sec est déterminée par la valeur de la vitesse correspondant au début d'arrachage. On utilise l'encre «3805» à tirant gradué vendue par les Etablissements Lorilleux Lefranc.

Résistance à l'arrachage humide: Elle est également déterminée à l'aide de l'appareil IGT mais l'encrage est effectué avec un échantillon de papier couché sur lequel on a au préalable déposé un mince film d'eau. La résistance à l'arrachage humide est déterminée visuellement par comparaison avec d'autres échantillons. On utilise l'encre «3801» vendue par les Etablissements Lorilleux Lefranc. Les résultats sont exprimés par une note allant de 0 à 10, la note 0 correspondant à un papier présentant une très mauvaise résistance et la note 10 à un papier présentant une excellente résistance.

Le tableau 1 ci-après indique pour chaque exemple la référence des latex aqueux utilisés comme liants, la nature du polymère dont ils sont composés et leur teneur en composés hydrosolubles dissous dans la phase aqueuse, en poids par rapport au polymère.

Tableau I

	Référence	Nature du polymère	Teneur en composés hydrosolubles en poids par rapport au polymère (%)
Exemples 1, 3 et 5	A	Copolymère de butadiène et de styrène carboxylé contenant en poids 43% de butadiène, 53% de styrène et 4% d'acides carboxyliques éthyléniques	4,7
Exemples 2, 4 et 6	B	Copolymère de butadiène et de styrène carboxylé contenant en poids 43% de butadiène, 53% de styrène et 4% d'acides carboxyliques éthyléniques	0,3
Exemples 7 et 9	C	Polyacétate de vinyle carboxylé contenant en poids 98% d'acétate de vinyle et 2% d'acide carboxylique éthylénique	2,24
Exemples 8 et 10	D	Polyacétate de vinyle carboxylé contenant en poids 98% d'acétate de vinyle et 2% d'acide carboxylique éthylénique	0,48
Exemples 11 et 13	E	Copolymère d'acétate de vinyle et d'acrylate de 2-éthyle-hexyle carboxylé contenant en poids 88% d'acétate de vinyle, 10% d'acrylate de 2-éthyle-hexyle et 2% d'acide carboxylique éthylénique	1,83
Exemples 12 et 14	F	Copolymère d'acétate de vinyle et d'acrylate de 2-éthyle-hexyle carboxylé contenant en poids 88% d'acétate de vinyle, 10% d'acrylate de 2-éthyle-hexyle et 2% d'acide carboxylique éthylénique	0,08

Les latex B, D et F utilisés dans les exemples selon l'invention ont été obtenus respectivement à partir des latex A, C et E à 50% en poids de matière sèche utilisés dans les exemples comparatifs, en faisant subir à ces derniers le traitement d'ultrafiltration explicité ci-après. Ce traitement est appliqué sur le latex tel quel dans le cas des exemples 2, 4 et 6 sur le latex amené au préalable à une teneur pondérale en matière sèche de 30% et à un pH de 8 par addition d'une solution aqueuse ammoniacale dans le cas des exemples 8, 10, 12 et 14.

L'ultrafiltration est réalisée dans une installation développant une surface d'ultrafiltration de 0,7 m<sup>2</sup>, équipée d'une membrane dont le seuil de coupure est de 20 000 commercialisée par la demanderesse sous l'appellation de «Iris 3538», et alimentée par une pompe pouvant débiter 6 m<sup>3</sup>/h sous une pression de 3 bars. Pendant l'ultrafiltration la teneur du latex en matière sèche est maintenue constante au moyen d'eau désionisée.

Le tableau 2 ci-après indique pour chaque exemple selon l'invention la durée d'ultrafiltration.

Tableau 2

	Durée d'ultrafiltration (heures)
Exemples 2, 4 et 6	9
Exemples 8 et 10	8
Exemples 12 et 14	13

A la fin de l'ultrafiltration les latex D et F sont concentrés jusqu'à leur teneur initiale de 50% en poids de matière sèche. Après vidange l'installation est abondamment rincée à l'eau. On constate que le colmatage de la membrane est nul.

Les tableaux 3 et 4 ci-après indiquent la nature et la teneur pondérale des constituants solides des compositions de couchage correspondant à chacun des exemples. Ils indiquent également la teneur pondérale en matière sèche à laquelle sont ajustées les compositions de couchage amenées à un pH de 8,5 par addition d'ammoniaque.

*Tableau 3*

Exemple	1	2	3	4	5	6
Kaolin	100	100	100	100	100	100
Hexamétaphosphate de sodium	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Carboxyméthylcellulose	0,3	0,3	–	–	–	–
Amidon	–	–	6	6	–	–
Alcool polyvinylique	–	–	–	–	2	2
Latex A	12	–	8	–	10	–
Latex B	–	12	–	8	–	10
Teneur pondérale en matière sèche (%)	48	48	48	48	52	52

*Tableau 4*

Exemple	7	8	9	10	11	12	13	14
Kaolin	100	100	100	100	100	100	100	100
Pyrophosphate de sodium	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Alcool polyvinylique	1	1	2	2	1	1	2	2
Latex C	12		10					
Latex D		12		10				
Latex E					12		10	
Latex F						12		10
Teneur pondérale en matière sèche (%)	50	50	50	50	50	50	50	50

Les tableaux 5 et 6 ci-après indiquent les résultats obtenus pour chaque exemple.

*Tableau 5*

Exemple	1	2	3	4	5	6
Résistance à l'arrachage sec (cm/s)	67	71	50	61	62	63
Résistance à l'arrachage humide	4	7	4	6	5	6

*Tableau 6*

Exemple	7	8	9	10	11	12	13	14
Résistance à l'arrachage sec (cm/s)	42	43	42	43	42	45	52	53
Résistance à l'arrachage humide	3	5,5	5	6	5,5	7	8	9

On voit que les latex B, D et F utilisés comme liants selon l'invention conduisent à des papiers couchés présentant une résistance à l'arrachage sec et une résistance à l'arrachage humide supérieures à celles obtenues avec les papiers couchés à l'aide des compositions aqueuses contenant les latex A, C et E.

