

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 19.626

N° 1.449.719

Classification internationale :

D 21 h

**Composition pour le couchage du papier.**

Société dite : NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 4 juin 1965, à 15^h 2^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 11 juillet 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 34 du 19 août 1966.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 5 juin 1964, sous le n° 373.070, aux noms de MM. Emil Daniel MAZZARELLA et Edward DALTON.)

La présente invention se rapporte à des compositions perfectionnées et résistantes à l'eau pour le couchage du papier. Elle concerne plus particulièrement de nouveaux liants destinés à être utilisés dans ces compositions.

Le but principal de la présente invention est de réaliser de nouveaux liants destinés à être utilisés dans des compositions pigmentées pour le couchage du papier, dans lesquelles la présence de ces liants se traduit par un degré exceptionnellement élevé de résistance à l'eau de la part des couches obtenues. Divers autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront de la description donnée ci-dessous.

Il est bien connu dans la technique que le couchage du papier est très fréquemment un moyen pour améliorer sa réceptivité vis-à-vis des encres d'imprimerie, ses caractéristiques optiques et son aspect général, aussi bien que pour lui donner diverses autres propriétés désirées. Les constituants principaux d'une composition pour le couchage du papier sont ordinairement un pigment tel que le kaolin, et un liant qui sert à lier les particules de pigment les unes aux autres aussi bien qu'à les faire adhérer à la surface du papier.

On a longtemps utilisé divers types d'amidons comme liants dans ces couches pigmentées pour le papier. Leur choix pour cette application était dicté par leur faible prix de revient, leur bonne couleur, leur facilité d'application et leur absence d'odeur, en même temps que leur faible tendance à mousser et à donner lieu à des déchets, comparativement aux liants protéiniques tels que la caséine.

Depuis peu, on constate un accroissement de la demande en papier couché et en carton présentant une plus grande résistance à l'eau. Ces papiers résistant à l'eau sont exigés pour l'impression en offset, pour les boîtes et étiquettes pour produits alimentaires congelés et pour un grand nombre

d'autres applications dans lesquelles la couche est susceptible d'entrer en contact avec l'eau ou avec une atmosphère humide.

Ceci a suscité un grand nombre de tentatives pour modifier les amidons afin d'apporter une amélioration de leur résistance à l'eau. C'est ainsi que, par exemple, le brevet des États-Unis d'Amérique n° 2.549.177 du 17 avril 1951 décrit un mode d'apprêtage superficiel du papier au moyen d'une composition d'enduction dépourvue de pigment, dont le liant est un amidon insolubilisé, c'est-à-dire réticulé résultant de la réaction entre l'amidon et le glyoxal. Lorsqu'on utilise l'amidon dans ce procédé d'apprêtage superficiel, on dépose un film plus ou moins continu sur la surface du papier pour coller les fibres superficielles à la masse du papier et pour former un film sur cette surface de la feuille. Le but de l'apprêtage superficiel est de réduire la pénétration des huiles, graisses, fluides d'impression etc., et d'améliorer la résistance de la surface à l'arrachage et à l'écorchage. Au contraire, dans le couchage du papier, on dépose une couche de particules de pigment sur la surface du papier, principalement pour que cette couche reçoive l'impression par la suite et la quantité de liant adhésif est maintenue à un minimum pour conserver à la couche de pigment sa réceptivité à l'encre et également pour éviter une réduction du brillant des particules de pigments.

Toutefois, dans le brevet canadien n° 658.091 du 19 février 1963 ce principe consistant à utiliser un amidon insolubilisé de la façon décrite dans le brevet cité ci-dessus a été adapté à l'utilisation dans une composition de couchage pigmentée. Néanmoins, même en utilisant ces amidons insolubilisés de la technique antérieure, les couches pigmentées résultantes laissent encore beaucoup à désirer, en ce qui concerne leur degré de résistance à l'eau, aussi bien en ce qui concerne la concentration rela-

tivement élevée des réactifs insolubilisants qui étaient ordinairement nécessaires pour la préparation de ces amidons insolubilisés.

Dans le brevet français n° 1.292.956 déposé le 10 août 1960, au nom de la demanderesse, est décrite une nouvelle classe de compositions de couchage pigmentées pour papier, dans laquelle le liant du système comprend un dérivé cationique de l'amidon. Ainsi qu'on l'a décrit dans le dernier brevet cité, l'utilisation de ces liants cationiques à base d'amidon n'a aucune relation avec la préparation des couches résistantes à l'eau mais elle est plutôt considérée comme constituant un moyen pour réduire la teneur en matière solides des compositions de couchage pigmentées ce moyen permettant à son tour de diminuer à la fois le poids de base et le poids de couche des papiers ainsi enduits, tout en servant également à améliorer la résistance à l'arrachage des couches résultantes.

Toutefois, la demanderesse a découvert qu'en employant des dérivés cationiques insolubilisés de l'amidon comme liants pour les compositions de couchage pigmentées, il est possible de préparer des papiers couchés qui présentent un degré inhabituellement élevé de résistance à l'eau, en permettant ainsi d'employer les papiers couchés de cette façon dans toutes les applications dans lesquelles on risque de rencontrer de l'eau ou de l'humidité. En outre, le fait qu'il est nécessaire d'utiliser des concentrations relativement faibles en réactifs insolubilisants pour produire ces liants cationiques insolubilisés à base d'amidon présente une signification également grande dans le procédé suivant l'invention.

En bref, les nouveaux produits suivants l'invention comprennent des compositions de couchage pigmentées pour papiers contenant, comme liant un dérivé cationique de l'amidon en même temps qu'un réactif insolubilisant qui sert à insolubiliser ou à réticuler ce dernier dérivé cationique de l'amidon. Etant donné qu'il n'existe aucune propriété reconnaissable inhérente aux dérivés cationiques de l'amidon qui pourrait avoir conduit quelqu'un à les envisager pour les utiliser comme liants pour la préparation de couches résistantes à l'eau, il est effectivement surprenant et inattendu de constater que leur utilisation, lorsqu'ils sont insolubilisés se traduit par des couches pigmentées pour papiers dont la résistance à l'eau est supérieure à celle qu'on obtient en utilisant comme liants soit des amidons normaux, c'est-à-dire non cationiques, soit des amidons normaux qui ont été insolubilisés de la même façon.

La demanderesse a constaté que ces dérivés cationiques de l'amidon peuvent être utilisés pour remplacer partiellement ou totalement l'amidon ordinaire habituellement utilisé comme liant dans les compositions de couches pigmentées pour papier.

Ces dérivés peuvent également être utilisés en combinaison (ou en remplacement total), avec d'autres liants, comme par exemple des résines synthétiques, la caséine et équivalents.

Les dérivés cationiques de l'amidon peuvent être préparés, par exemple, en faisant réagir l'amidon, ordinairement par une réaction d'éthérisation ou d'estérification, avec un réactif qui introduise dans l'amidon un groupe cationique contenant de l'azote, du soufre ou du phosphore. Des exemples de ces groupes sont les amines (tertiaires et quaternaires) et les groupes sulfonium et phosphonium. Le dérivé cationique de l'amidon qui est préféré par la demanderesse sont les tert-amino alkyl éthers qui résultent de la réaction de l'amidon, dans des conditions alcalines, avec un époxyde de dialkylaminoalkyle ou un halogénure de dialkylaminoalkyle ou bien les composés correspondants contenant des groupes aryles en supplément des groupes alkyles. La production de ces produits est décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.813.093, du 12 novembre 1957.

Bien que la demanderesse préfère les tert-aminoalkyléthers de l'amidon, il est possible d'employer les tert-aminoalkyléthers de l'amidon qui contiennent également des groupes hydroxyalkyles, par exemple hydroxyéthyle, hydroxypropyle, etc., ou des groupes esters, par exemple des groupes acétates, sulfates, phosphates, etc. Ces dérivés difonctionnels peuvent être préparés en soumettant l'amidon à une hydroxyalkylation ou à une estérification en même temps qu'à la réaction d'aminoalkylation nécessaire, dans un traitement dans lequel les deux réactions peuvent être conduites simultanément ou dans n'importe quel ordre désiré.

Ainsi qu'on l'a indiqué plus haut, les dérivés sulfonium et phosphonium de l'amidon sont également cationiques et, par conséquent appropriés pour les besoins de la présente invention. La préparation des dérivés sulfonium de l'amidon est décrite dans le brevet français n° 1.254.776 du 22 avril 1960 et elle consiste essentiellement à faire réagir l'amidon, dans un milieu aqueux alcalin avec un sel de bétahalogénoalkylsulfonium, un sel de vinylsulfonium ou un sel d'époxyalkylsulfonium. La préparation des dérivés phosphonium de l'amidon est décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.077.469, du 12 février 1963 et elle consiste essentiellement à faire réagir l'amidon, en milieu alcalin, avec un sel de bétahalogénoalkylphosphonium. D'autres dérivés de l'amidon qui sont appropriés seront évidents pour l'homme de l'art étant donné que la présente invention peut utiliser n'importe quel dérivé de l'amidon qui a été rendu cationique par l'introduction d'un groupement chargé d'électricité positive dans la molécule d'amidon.

Pour revenir à la classe des dérivés cationiques de l'amidon contenant des groupes amines, les sui-

vants sont des réactifs représentatifs qui peuvent être mis en réaction avec l'amidon pour former les dérivés de ce type : le chlorure de bêta - diéthylaminoéthyle ; le chlorure de bêta - diméthylaminoéthyle ; le 3 - diéthylamino - 1,2 - époxypropane ; le 3-dibutylamino - 1,2 - époxypropane ; l'hydrobromure de 2 - bromo - 5 - diéthylaminopentane ; la N - (2,4-époxypropyl) - pipéridine ; la N,N - (2,3 époxypropyl)méthylaniline. Les divers halogénures (par exemple les chlorures, bromures etc.) peuvent être interchangeés entre eux. Dans les réactifs cités ci-dessus, dans lesquels les amines libres ont été indiquées (par exemple le chlorure de bêta - diéthylaminoéthyle) on peut également utiliser l'hydrochlorure ou d'autres sels de ces réactifs (par exemple le chlorure hydrochlorure de bêta-diéthylaminoéthyle). En fait, on préfère habituellement utiliser les sels, du fait que ces composés tendent à être moins toxiques et à être plus faciles à manipuler. Le groupement hydrochlorure ne participe pas à la réaction avec l'amidon. On voit que, en dehors des types alkyles, aryles et aralkyles, les réactifs peuvent également comprendre les types qui contiennent des groupes cycliques. Par conséquent, lorsque l'on se réfère dans le présent mémoire aux groupements alkyles, aryles ou aralkyles, il va de soi que les réactifs cycliques sont équivalents à ces types. Il y a également lieu de mentionner que les produits amidon-amines peuvent être ensuite traités par des procédés connus de façon à obtenir le sel d'ammonium quaternaire, ou bien on peut obtenir directement le sel d'ammonium quaternaire à partir de l'amidon brut en traitant cet amidon avec le produit de la réaction d'une épihalohydrine et d'une amine tertiaire ou d'un sel d'amine tertiaire. Dans chaque cas, le dérivé de l'amidon résultant est naturellement également cationique et approprié pour être utilisé suivant l'invention.

Le terme de « amidon » désigne n'importe quelle substance amyliacée telle que l'amidon non traité, aussi bien qu'un amidon qui a été traité par des moyens chimiques ou autres pour produire des dérivés oxydés, dextrinisés, hydrolysés, estérifiés ou étherifiés de l'amidon, pourvu que le produit soit encore de nature essentiellement amyliacée et contienne encore des groupes hydroxyles capable de réagir avec des réactifs servant à introduire des groupes cationiques. Les amidons peuvent être dérivés de n'importe quelle source végétale, y compris le maïs, le maïs à haute teneur en amylose, le maïs cirieux, le sorgho, le manioc, la pomme de terre, le blé, le riz et le sagou.

Il est bien connu que l'amidon est, à l'état naturel, sous la forme de grains distinct, qui en présence d'eau et de chaleur ou de certains produits chimiques (tels que les bases fortes) subit une gélatinisation. Le phénomène de la gélatinisation consiste

dans un gonflement, une rupture et une désintégration des granules d'amidon de sorte que ces granules se dispersent dans l'eau pour former une dispersion homogène colloïdale hydratée. Lorsqu'on le mélange ensuite à l'eau, l'amidon qui a été ainsi gélatinisé et séché se disperse sans qu'il soit nécessaire de le chauffer. Au contraire, l'amidon gélatinisé se sépare rapidement par décantation d'une suspension dans l'eau, à moins que l'on ne lui fournisse une quantité de chaleur suffisante pour gélatiniser et disperser les granules (ce que l'on appelle cuire l'amidon pour en former une dispersion utilisable). Les dérivés cationiques de l'amidon peuvent être préparés soit sous la forme non gélatinisée soit sous la forme gélatinisée et ces deux formes sont appropriées pour la présente invention. Afin de produire des dérivés de l'amidon sous la forme non gélatinisée, il est naturellement nécessaire d'éviter pendant la réaction ces conditions de chaleur et d'alcalinité qui provoqueraient une gélatinisation de l'amidon, ou bien, suivant une variante, d'ajouter à la masse réactionnelle un retardateur de gélatinisation connu tel que le sulfate de sodium. Le produit ainsi préparé peut être filtré et lavé puisqu'il se trouve sous sa forme granulaire initiale. D'autre part, on peut préparer un dérivé d'amidon gélatinisé en permettant la gélatinisation de la masse réactionnelle, par utilisation d'une quantité suffisante de chaleur et/ou de base. Cette masse gélatinisée peut éventuellement être séchée, par exemple par passage sur des tambours chauffés. Suivant une variante, le dérivé de l'amidon peut être préparé sous la forme gélatinisée, filtré et lavé si nécessaire, remis en suspension dans l'eau et passé sur des tambours suffisamment chauffés pour gélatiniser et sécher le produit à base d'amidon, qui se trouvera donc sous la forme dite soluble dans l'eau froide.

Ainsi qu'on l'a indiqué, l'amidon cationique peut être utilisé dans les compositions pour le couchage du papier en supplément du liant classique, ou bien en remplacement partiel ou total de ce liant. L'amidon cationique ayant une charge positive et le pigment minéral inerte et la fibre du papier ayant une charge négative, on obtient autre chose qu'un simple mélange mais, plutôt, un produit de réaction lié par des liaisons électrochimiques. On aurait pu s'attendre à ce que, en raison de la différence de charge électrique, l'amidon cationique puisse provoquer une agglomération des pigments et peut être même une coagulation des pigments à l'extérieur de la composition. En fait, ceci se produit lorsque l'amidon comporte une trop grande quantité de substituants constitués par des groupes cationiques mais le fait surprenant est que, lorsque l'amidon cationique est un amidon dans lequel le nombre des groupes cationiques substituants n'est pas supérieur à 1 pour 10 unités d'anhydroglucose de

l'amidon, c'est-à-dire lorsque le degré de substitution ou D.S. du dérivé n'est pas supérieur à 0,10, la composition amidon-pigment résultante est stable, homogène et très efficace.

La demanderesse a toutefois constaté que l'addition des réactifs insolubilisants accroît notablement la tendance à l'agglomération et à la coagulation que l'on constate lorsque des amidons cationiques sont mélangés à des pigments, ce qui se traduit par la formation d'une masse qu'il n'est pas possible de travailler. Toutefois, on a remarqué ensuite, que si l'amidon cationique est un amidon ayant un D.S. non supérieur à 0,06, c'est-à-dire un amidon n'ayant pas plus de 0,6 groupes cationiques substituants par ensemble de 10 unités d'anhydroglucose de l'amidon, la composition résultante est à nouveau stable et efficace dans des conditions dans lesquelles les réactifs insolubilisants sont incorporés dans la formule, comme c'est le cas dans le procédé suivant l'invention.

En ce qui concerne les réactifs insolubilisants qui sont utilisés pour préparer les amidons cationiques insolubilisés comprenant les liants pour les compositions de couchage du papier suivant l'invention, ces réactifs comprennent, par exemple : (A) les aldéhydes telles que la formaldéhyde, la paraformaldéhyde, le glyoxal, la glutaraldéhyde et l'acroléine etc., et l'amidon dialdéhyde, qui contient des radicaux aldéhydes comme substituants fixés sur la molécule d'amidon, en permettant à cet amidon de participer à un grand nombre de ces mêmes réactions, y compris l'insolubilisation de l'amidon dans lesquelles on peut utiliser des aldéhydes ordinaires : (B) des sels des métaux polyvalents tels que l'oxyde de zinc, le chlorure d'aluminium, le chlorure chromique, le pyroantimonate de potassium, le chlorure de zirconium et le titanate de baryum, etc.; (C) les résines thermodurcissables contenant plusieurs groupes méthylols tels que les résines urée-formaldéhydes, les résines malamine-formaldéhydes, les résines phénol - formaldéhydes, les résines cétone-formaldéhydes et les résines résorcinol - formaldéhydes etc. (D) des polymères solubles dans l'eau tels que les copolymères styrène-anhydride maléique et les polymères de l'éthylèneimine et de la propylèneimine etc.; et (E) les résines polyamides telles que les condensats polyamidamine - épichlorhydrine, etc.

On peut également utiliser diverses combinaisons de plusieurs quelconques des réactifs décrits plus haut, aussi bien que les mélanges d'urée et de formaldéhyde que l'on trouve dans le commerce. Il y a lieu de remarquer que les aldéhydes, en particulier le glyoxal, sont les insolubilisants préférés pour l'utilisation dans le procédé suivant l'invention.

Les pigments minéraux inertes qui peuvent être utilisés dans les nouvelles compositions de couchage du papier suivant l'invention peuvent être choisis

parmi n'importe lesquelles des matières pigmentaires que l'on emploie ordinairement dans le couchage du papier. C'est ainsi que l'on peut employer des pigments bien connus comme le kaolin, le carbonate de calcium et le dioxyde de titane. Ces derniers pigments, ainsi que n'importe quels autres dont la présence sera considérée comme avantageuse par l'homme de l'art, peuvent être utilisés seuls ou en combinaison entre eux.

La préparation pratique des compositions de couchage du papier est, naturellement, un procédé bien connu de l'homme de l'art. En général, cette préparation comprend une phase de formation de ce qu'on appelle la « barbotine de kaolin », qui est simplement un mélange d'eau et de kaolin ou d'un autre pigment minéral inerte choisi. Dans cette barbotine de kaolin, on inclut fréquemment un agent dispersant tel que l'hexamétaphosphate de sodium, le polyphosphate trisodique, le pyrophosphate tétra-sodique ou les sels correspondants du potassium. En outre, la barbotine peut également contenir une matière alcaline telle que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde d'ammonium, ou divers autres sels alcalins ou hydroxydes de métaux alcalins. L'agent dispersant, avec la matière alcaline, sert à assurer la dispersion optimum du pigment. En outre, la matière alcaline sert fréquemment à ajuster le pH de la barbotine de kaolin. Divers autres additifs tels que des agents antimoussants et des antiseptiques peuvent être éventuellement incorporés à la barbotine de kaolin si cela est considéré comme avantageux par l'homme de l'art.

Si le dérivé cationique de l'amidon est sous la forme non gélatinisée, comme c'est généralement le cas, on le « cuit » tout d'abord dans l'eau c'est-à-dire qu'on le chauffe à une température supérieure au point de gélatinisation de l'amidon et cet empois d'amidon est ensuite ajouté à la barbotine de kaolin. Par contre, si le dérivé cationique d'amidon est un type de dérivé pré-gélatinisé, soluble dans l'eau froide, on peut le disperser dans l'eau froide et ajouter la dispersion résultante à la barbotine de kaolin ou, suivant un mode de mise en oeuvre moins avantageux, on peut ajouter directement l'amidon sec soluble dans l'eau à la barbotine de kaolin et le disperser par une agitation suffisante.

Finalement, on ajoute et on mélange le réactif insolubilisant choisi à la barbotine de kaolin contenant le dérivé cationique de l'amidon. Bien que le réactif insolubilisant soit habituellement ajouté en dernier, il est possible de préparer ces compositions de couchage en combinant les divers constituants de ces compositions, dans n'importe quel ordre de succession particulier dont l'utilisation sera considérée comme avantageuse par l'homme de l'art.

Les proportions des divers ingrédients et des nou-

velles compositions de couchage suivant l'invention seront naturellement sujettes à de nombreuses variations, suivant la nature particulière du dérivé cationique de l'amidon, du réactif insolubilisant et du pigment minéral inerte que l'on emploie, suivant le procédé utilisé pour appliquer la couche, aussi bien que suivant les propriétés que l'on désire obtenir dans le papier couché résultant. Toutefois, en général, la barbotine de kaolin peut contenir entre environ 30 et environ 75 % en poids de pigment minéral inerte. Si l'on inclut un dispersant et une matière alcaline, ces matières doivent être présentes respectivement dans une concentration comprise entre environ 0,2 et 0,4 % et entre 0,05 et 0,2 % en poids du pigment. L'empois d'amidon doit ordinairement avoir une teneur en matières solides comprise entre 5 et 50 % en poids.

Lorsque le dérivé cationique de l'amidon et le réactif insolubilisant sont mélangés à la barbotine de kaolin, la composition de couchage finale doit ordinairement contenir entre environ 3 et 100 % du dérivé cationique de l'amidon, entre 0,2 ou moins et 0,4 % de dispersant et entre 0,05 et 0,2 % de substance alcaline, chacun de ces derniers pourcentages étant calculé sur le poids du pigment minéral inerte contenu dans le mélange. En ce qui concerne la concentration du réactif insolubilisant, cette concentration doit être comprise entre environ 2 et environ 30 % en poids de la quantité du dérivé cationique de l'amidon qui est présent dans la formule. La teneur totale en matières solides de ces compositions de couchage doit être comprise entre environ 20 et environ 65 % en poids. La gamme des valeurs avantageuses du pH de la composition finale dépend de la nature du réactif insolubilisant particulier employé. Toutefois, en général le pH sera de l'ordre d'environ 5 à 10, l'intervalle préféré étant environ 6 à 9.

On peut utiliser un dérivé cationique de l'amidon dans toute proportion voulue pour remplacer une partie ou la totalité d'un liant à base d'amidon normal, c'est-à-dire non cationique, dans une composition pigmentée pour le couchage du papier. En général, la demanderesse a constaté qu'il est avantageux d'employer au moins environ 3 % en poids de l'amidon cationique, calculé sur le poids du pigment naturel inerte, pour obtenir les améliorations voulues de la résistance à l'eau du papier couché résultant. Dans ces compositions de couchage ayant une haute teneur totale en matières solides, c'est-à-dire une teneur totale en matières solides supérieure à environ 40 % en poids, la quantité préférée de dérivés cationiques de l'amidon doit être de l'ordre d'environ 3 à 30 % du poids du pigment. D'un autre côté, dans les compositions de couchage ayant une faible teneur totale en matières solides, c'est-à-dire une teneur comprise dans l'intervalle d'environ 20 à 40 % en poids de la quantité totale de

matières solides, l'intervalle préféré pour la proportion des dérivés cationiques de l'amidon doit être d'environ 10 à 100 % du poids du pigment contenu dans la composition. Dans les zones inférieures de chacun de ces derniers intervalles, l'amidon cationique doit ordinairement être utilisé en combinaison avec un autre liant tel qu'une résine thermostable, par exemple un acétate de polyvinyle ou bien le copolymère de butadiène et de styrène, etc., ou bien un amidon ordinaire qui peut être brut ou transformé. Il est inutile de dire que, en utilisant des quantités de plus en plus grandes du dérivé cationique de l'amidon, on finit par se rapprocher d'un point où l'on a constaté qu'il n'est plus nécessaire d'incorporer un autre liant.

L'application pratique des compositions de couchage du papier suivant l'invention sur un support de papier ou de carton peut s'effectuer par n'importe quels moyens qui seront considérés comme appropriés par l'homme de l'art. C'est ainsi qu'on peut utiliser les procédés de couchage à la lame d'air, au rouleau enducteur, à la tige enroulée d'un fil métallique, à la lame traînante et à la presse à apprêter, etc. Après leur application, les couches ainsi obtenues doivent être séchées et, à l'exception des couches qui contiennent des réactifs insolubilisants à base de polyaldéhydes, par exemple la glutaraldéhyde, le glyoxal et l'amidon dialdéhyde, etc., il est nécessaire de traiter le papier couché pour provoquer la réaction désirée entre le réactif insolubilisant et le dérivé cationique de l'amidon. C'est cette réaction qui insolubilise effectivement l'amidon cationique et qui rend par conséquent possible le haut degré de résistance à l'eau que présentent les couches résultantes. Pour traiter le papier couché ainsi obtenu, on peut simplement le stocker à la température ambiante pendant une période de temps comprise entre 1 et 7 jours ou bien, au contraire, on peut accélérer le traitement en chauffant le papier dans la partie sécherie de la machine à coucher.

Les exemples suivants illustreront encore la forme de réalisation de l'invention. Dans ces exemples, toutes les proportions sont indiquées par parties en poids sauf indication contraire.

Exemple 1. — Cet exemple illustre l'utilisation d'un certain nombre de différents réactifs insolubilisants dans la préparation des couches pour papiers résistantes à l'eau suivant l'invention.

Le procédé de base qu'on a utilisé pour préparer les diverses formules de couches décrites plus bas consistait à préparer initialement une barbotine de kaolin en dispersant 100,0 parties de kaolin dans 13,0 parties d'eau, à laquelle on avait préalablement ajouté 0,3 parties d'hexaméthaphosphate de sodium et 0,1 partie d'hydroxyde de sodium.

Le liant à base d'amidon cationique utilisé dans ces compositions était un diéthylaminoéthyl-éther

d'un amidon de maïs qui avait été préalablement transformé par un acide à un degré connu dans le commerce sous l'appellation de « fluidité 75 ». Ce dérivé à base d'amine tertiaire avait un D.S. de 0.04 et était préparé en faisant réagir la base d'amidon de maïs à fluidité 75 avec un chlorure hydrochlorure de béta-diéthylaminoéthyle, suivant les modalités décrites à l'exemple 1 du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.813.093 du 12 novembre 1957.

On a dispersé une fraction, comprenant 16,0 parties du dérivé d'amidon décrit ci-dessus dans 64,0 parties d'eau, la dispersion résultante étant ensuite cuite pendant 20 mn à une température de 91 °C. Ensuite, on a ajouté la dispersion d'amidon cuite à la barbotine de kaolin préparée précédemment, puis on a ajouté le réactif insolubilisant choisi pour terminer la préparation de la composition de couchage.

En utilisant une barre enroulée de fil de 4,1 mm, les diverses compositions de couchage préparées au moyen des modalités décrites ci-dessus ont été ensuite déposées respectivement sur des feuilles de papier offset normal ayant un poids de base de 21,3 kg par rame. Les feuilles couchées résultantes ont été séchées par chauffage dans une étuve réglée à 100 °C, pendant une période de 45 mn.

La résistance au frottement à l'état humide des feuilles qui avaient été ainsi revêtues d'une couche au moyen de compositions contenant diverses proportions des différents insolubilisants a été déterminée par l'utilisation de l'appareil comme sous l'appellation de « Taber Abrader », suivant la méthode d'essai RC-184 de la Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI), à l'exception du fait que, dans ce cas, on utilisait un rouleau revêtu de caoutchouc au lieu de la brosse utilisée par la méthode TAPPI. Cet essai de résistance au frottement à l'état humide sert à mesurer la résistance à l'arrachage de la couche par frottement lorsque cette dernière a été humidifiée. Le papier couché est soumis à un frottement dans des conditions déterminées de pression et d'humidité et on mesure indirectement la quantité de couche qui a été enlevée du papier par des moyens turbidométriques sur un photomètre. Dans cette série d'essais, l'appareil était utilisé avec une charge de 100,0 g et les feuilles passaient au total 20 cycles sur l'Abrader.

Le tableau suivant présente les résultats de ces essais de résistance au frottement à l'état humide. Les résultats sont exprimés sur une échelle numérique allant de 0 à 100, où 100 indique une résistance parfaite au frottement à l'état humide, les chiffres décroissant progressivement indiquant une résistance au frottement à l'état humide de plus en plus faible.

*Résultats des essais de résistance
aux frottements à l'état humide*

Insolubilisant utilisé dans la couche	Proportions d'insolubilisants sur le liant d'amidon cationique		
	2 %	15 %	30 %
Glyoxal	82	100	100
Résine malamine-formaldéhyde.....	31	100	100
Mélange monomère d'urée et de formaldéhyde	50	100	100
Copolymère de styrène et d'anhydride maléique soluble dans l'eau	6	96	100
Pyroantimonate de potassium.....	100	100	100
Condensat polyamidamine-épichlorhydrine.....	55	100	100

Lorsqu'on a répété le traitement décrit ci-dessus de préparation d'une couche en utilisant une composition exempte de réactifs insolubilisants, la résistance au frottement à l'état humide de la couche résultante avait une valeur de 2. Ce dernier traitement peut être considéré comme représentant un témoin pour cette série d'expériences.

Les chiffres indiqués plus haut montrent comment, en accroissement la concentration de l'insolubilisant, on améliore à son tour la résistance à l'eau des couches résultantes contenant des liants cationiques. Les résultats extrêmement faibles obtenus avec le témoin indique l'importance de la réaction d'insolubilisation sur les résultats donnés par les amidons cationiques utilisés comme liants.

Exemple 2. — Cet exemple illustre l'utilisation d'un certain nombre de différents types de dérivés cationiques de l'amidon comme liants dans les compositions de couchage suivant l'invention.

En utilisant les mêmes modalités que celles décrites à l'exemple 1 ci-dessus, on a préparé un certain nombre de compositions de couchage qui, dans ce cas, contenaient chacune 16,0 parties d'un différent liant à base d'amidon cationique, avec 1,6 partie, c'est-à-dire 10 % du liant, de glyoxal comme insolubilisant.

Les compositions de couchage résultantes étaient ensuite appliquées sur le même type de papier et par la même technique de couchage que décrit à l'exemple 1. Toutefois, dans ce cas, on séchait les couches résultantes pendant 2 mn à 100 °C. La résistance au frottement à l'état humide des feuilles ainsi revêtues a été déterminée en utilisant les mêmes modalités d'essai que décrit à l'exemple 1.

On a énuméré ci-dessous les dérivés cationiques

de l'amidon utilisés pour préparer les diverses compositions de couchage décrites ici.

Dérivé 1. — Il s'agit d'une amine tertiaire comprenant le diéthylaminoéthyléther d'amidon de maïs ayant un D.S. de 0,02 et préparé par la réaction de l'amidon de maïs sur le chlorure hydrochlorure de béta-diéthylaminoéthyle suivant les modalités de l'exemple du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.813.093 précité.

Dérivé 2. — Phosphonium éther de l'amidon de maïs, ayant un D.S. de 0,01 préparé en faisant réagir l'amidon de maïs avec le 2 - chloroéthyltributylphosphonium chlorure suivant les modalités de l'exemple 2 du brevet des Etats-Unis n° 3.077.469 précité.

Dérivé 3. — Ether de sulfonium d'amidon de maïs ayant un D.S. de 0,03, préparé en faisant réagir l'amidon de maïs avec le 2 - chloroéthylméthyléthyl sulfonium chlorure suivant les modalités de l'exemple 1 du brevet français n° 1.254.776 précité.

Dérivé 4. — Dérivé amine quaternaire d'amidon de maïs ayant un D.S. de 0,02, préparé en faisant réagir de l'amidon de maïs avec le chlorure hydrochlorure de bétadiéthylaminoéthyle, et en faisant réagir ensuite le produit résultant avec de l'iode de méthyle, suivant les modalités de l'exemple 4 du brevet des Etats-Unis n° 2.813.093 précité.

Le tableau ci-dessous présente les résultats des essais de résistance au frottement à l'état humide pour les couches contenant chacun des liants à base d'amidon cationique décrits ci-dessus. On a également présenté comme témoins les résultats obtenus avec des couches réalisées avec des échantillons additionnels de chacune des dernières compositions qui, dans ce cas, n'avaient pas été insolubilisées par réaction avec le glyoxal. A titre de témoin supplémentaire, on a préparé une composition en utilisant comme liant de l'amidon de maïs ordinaire, c'est-à-dire non dérivé.

Dérivé utilisé comme liant	Résistance aux frottements à l'état humide	
	Sans glyoxal	10 % de glyoxal par rapport au liant
1.....	2	98
2.....	2	99
3.....	2	100
4.....	2	96
Témoin : amidon de maïs ..	2	75

Les données ci-dessus indiquent à nouveau l'importance de la réaction de solubilisation pour l'ef-

ficacité des amidons cationiques utilisés comme liants pour le couchage du papier. En outre, les médiocres résultats obtenus avec l'amidon classique non cationique sont également représentés.

Il y a lieu de remarquer que l'on a préparé des compositions de couchage de papier d'une efficacité comparable en utilisant des liants à base d'amidon cationique dérivés d'une variété de base d'amidon comprenant les amidons de pomme de terre, de maïs à haute teneur en amylose, de manioc et de maïs cireux, et dont le D.S. variait entre environ 0,01 et 0,06.

En outre, on a préparé des compositions de couchage dans lesquelles le liant est constitué par un mélange de 80 parties d'un amidon de maïs traité à l'hypochlorite de sodium, c'est-à-dire, un amidon oxydé et 20 parties du diéthylaminoéther d'amidon de maïs décrit plus haut. On a remarqué que la résistance à l'eau de la couche résultante obtenue avec ce dernier mélange était sensiblement supérieure à celle d'une couche ne contenant que de l'amidon oxydé comme liant.

Exemple 3. — Cet exemple illustre les médiocres résultats que l'on obtient lorsque l'on utilise comme liant une variété de dérivés non cationiques de l'amidon dans des compositions de couchage comparables aux compositions contenant de l'amidon cationique suivant l'invention.

En utilisant les mêmes modalités que celles décrites à l'exemple 1 ci-dessus, on a préparé un certain nombre de compositions de couchage qui, dans ce cas, contenaient chacune 16 parties d'un différent liant à base d'amidon non cationique, avec 1,6 partie en poids c'est-à-dire 10 % du liant, de glyoxal utilisé comme insolubilisant.

Les compositions résultantes ont été ensuite déposées sur papier pour gobelet ayant un poids de base de 243 g/m² en utilisant une barre enroulée de fil de 0,9 mm et les couches résultantes ont été séchées à l'étuve pendant 2 mn à 100 °C. La résistance au frottement à l'état humide des feuilles ainsi couchées a été déterminée en utilisant les modalités décrites à l'exemple 1.

On a énuméré ci-dessous les dérivés non cationiques de l'amidon utilisés pour préparer les diverses couches décrites dans le présent exemple.

Dérivé n° 1. — Cyanoéthyléther d'amidon de maïs:

Dérivé n° 2. — Amidon de maïs oxydé préparé en faisant réagir l'amidon de maïs avec de l'hypochlorite de sodium.

Dérivé n° 3. — Hydroxyéthyléther d'amidon de maïs.

A titre de témoin, on a préparé une composition de couchage dans laquelle le liant était un dérivé cationique de la dextrine constitué par le diéthylaminoéthyléther d'une dextrine de pomme de terre ayant un D.S. de 0,02, préparé en faisant réagir une

dextrine de pomme de terre avec le chlorure hydrochlorure de bêta-diéthylaminoéthyle suivant les modalités de l'exemple 1 du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.813.093 précité.

Le tableau suivant présente les résultats des essais de résistance de frottement à l'état humide pour les couches contenant chacun des liants décrits ci-dessus.

Liant	Résistance au frottement
Dérivé n° 1.....	67
Dérivé n° 2.....	74
Dérivé n° 3.....	82
Témoin : dextrine cationique.....	100

Les chiffres donnés ci-dessus indiquent clairement l'importance qu'il y a à utiliser uniquement des dérivés cationiques de l'amidon dans les nouvelles compositions de couchage du papier suivant l'invention.

En résumé, cette invention met à la disposition de l'homme de l'art de nouvelles compositions pour le couchage du papier qui contiennent des amidons cationiques comme liants. L'utilisation de ces nouvelles compositions de couchage s'est révélée donner des couches qui présentent une résistance à l'eau nettement améliorée. Il est possible d'apporter diverses modifications aux proportions, modalités de mise en œuvre et matières sans pour cela sortir du domaine de l'invention.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Une composition pour le couchage du papier,

comprenant de l'eau, un pigment minéral inerte et un liant; au moins une partie de liant étant un amidon cationique insolubilisé dans une concentration d'au moins 3 % en poids du pigment minéral inerte.

2° Des formes de réalisation de la composition suivant 1°, présentant les particularités suivantes, considérées séparément ou en combinaisons :

a. Ledit amidon cationique est constitué par des éthers ou des esters d'amidon contenant des groupes amines tertiaires ou quaternaires, des groupes sulfonium ou des groupes phosphonium;

b. L'amidon cationique est un tert.-amino-alkyl-éther;

c. Le nombre des groupes substituants contenus dans l'amidon cationique n'est pas supérieur à 0,6 pour 10 unités anhydroglucoses de l'amidon;

d. Ledit amidon cationique insolubilisé est le produit de la réaction d'un amidon cationique d'un réactif insolubilisant constitué par une aldéhyde, un sel d'un métal polyvalent, une résine thermodurcissable contenant plusieurs groupes méthylols, un polymère vinylique soluble dans l'eau ou une résine polyamide;

e. Ledit amidon cationique a été insolubilisé par réaction avec le glyoxal;

f. Ledit amidon cationique insolubilisé contient un agent insolubilisant dans une concentration comprise entre 2 et 30 % en poids de l'amidon cationique;

3° Un papier couché qui est revêtu par un résidu séché dérivé d'une composition de couchage suivant 1° ou 2°.

Société dite :

NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION

Par procuration :

Cabinet BROT