

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 01498

(54) Procédé d'amélioration des propriétés physiques de produits de papier, papier ainsi traité, composition additive aqueuse à utiliser, procédé de production de produits de papier, produits de papier obtenus et procédé pour augmenter la résistance du papier à l'état humide.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). D 21-H 3/38; C 08 L 75/08; D 21 D 3/00.

(22) Date de dépôt..... 27 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA*, 28 janvier 1980, n° 116.287.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

(71) Déposant : Société dite : W.R. GRACE & CO., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Irving E. Isgur, William D. DeVecchio, John L. Ohlson et Norman J. Hayes.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé pour améliorer les propriétés de produits obtenus à partir de suspensions aqueuses de fibres de cellulose, de pâte de bois ou de fibres synthétiques ou leurs mélanges. En particulier, 5 la présente invention concerne un procédé pour augmenter la résistance à l'état humide du papier, du carton et autres produits préparés à partir de suspensions aqueuses des matières premières ci-dessus par des procédés comportant une mise en forme. Afin de simplifier la 10 description de l'invention, les produits finals de ces procédés seront généralement appelés ci-après papier.

On sait déjà que le papier a une propriété caractéristique qui le rend inadapté à de nombreuses applications, c'est-à-dire la résistance limitée de ses structures 15 fibreuses à l'action de l'eau et d'autres liquides. Les liaisons existantes entre les fibres formant le papier sont relâchées ou éliminées par gonflement, ainsi la résistance mécanique du papier, quand il est humide, est très considérablement réduite et le papier lui-même 20 est reconverti en sa pâte fibreuse et sans forme d'origine.

La grande consommation et la grande variété de produits de papier a créé une grande nécessité de continuer les efforts dans le domaine des additifs chimiques pouvant impartir diverses propriétés physiques aux produits de 25 papier. Parmi les additifs chimiques les plus importants pour améliorer la résistance, on peut citer les polymères cationiques synthétiques ou dérivés de l'amidon, les xanthates d'amidon réticulés par oxydation (brevet US n° 3 160 552), et le polyéthylèneiminouréthane d'amidon 30 (brevet US n° 3 436 305), obtenu par réaction de xanthate d'amidon avec de la polyéthylènimine. Il y a plusieurs facteurs de résistance, qui doivent être considérés pour obtenir des produits de papier. Ce sont la résistance à la traction à l'état humide et à l'état sec, la résistance 35 à l'éclatement à sec, la résistance à l'écrasement, le facteur de déchirement, l'endurance à la pliure et la résistance à l'accrochage. La plupart des additifs selon

l'art antérieur peuvent améliorer soit la résistance à l'état humide ou certaines de ces propriétés à sec, quelquefois aux dépens d'autres propriétés. Un problème qui se présente souvent est la faible rétention de l'additif, qui termine alors dans la liqueur blanche, créant un problème d'environnement.

De nombreuses substances sont placées dans la suspension aqueuse de fibres de pâte de papier dans une tentative pour produire un meilleur papier et de meilleurs produits de papier. Des produits chimiques sont fréquemment ajoutés à divers types de pâtes de papier pour produire un papier fini ayant de meilleures propriétés, comme une meilleure résistance à l'état humide et à l'état sec, et une meilleure résistance à la déchirure, de meilleures caractéristiques de surface et analogues. De même, des produits chimiques sont ajoutés aux pâtes de papier pour améliorer les caractéristiques de fabrication de la pâte tandis qu'elle est traitée d'une bouillie aqueuse en une feuille finie. Par exemple, des produits chimiques sont ajoutés pour améliorer la rétention de la charge et améliorer la réceptivité du papier à divers additifs, tous ces procédés ayant pour objectif principal la production de meilleur papier avec moins de déchet ou une meilleure utilisation de la matière première.

Ce serait une contribution valable à la technique si l'on pouvait produire un procédé de fabrication de papier et un ou plusieurs additifs, permettant de donner des produits de papier fini ayant de meilleures caractéristiques physiques et mécaniques, en pouvant les utiliser seuls ou en combinaison avec d'autres additifs connus de papier à de faibles doses économiques, et pouvant s'incorporer dans le papier et lui être intimement combiné pour donner un papier fini ayant de meilleures caractéristiques.

Un additif chimique pour pâte de papier serait également important, pouvant être utilisé dans les divers types de procédés de fabrication de papier comme, par

exemple, la formation mécanique de pâte , le traitement à la soude, le traitement au sulfite, le traitement au sulfate et un traitement semi-chimique. D'une autre utilité serait un additif pouvant être utilisé sur une large gamme de pH, qui serait relativement compatible avec d'autres additifs connus en papeterie, et qui se distribuerait uniformément dans toute la pâte afin que le papier fini contienne l'additif comme partie intégrante.

10 La présente invention est basée sur le concept que du papier et des produits de papier améliorés sont obtenus soit (1) en ajoutant à une bouillie de pâte aqueuse un nouveau sel d'amine de polymère de polyuréthane durcissable à chaud, en formant la pièce de papier et en la durcissant ou (2) en pulvérisant ou en imprégnant une pièce avant le stade de séchage dans l'opération de formation de papier avec un sel d'amine de polymère de polyuréthane durcissable à chaud dans un système aqueux.

15 Le nouveau sel d'amine de polymère de polyuréthane fait l'objet de la demande de brevet US n° 034 375 déposée le 30 Avril 1979.

20 Le sel d'amine de polymère de polyuréthane se compose essentiellement du produit réactionnel d'un prépolymère terminé par NCO bloqué par une oxime, réagissant avec une amine et réagissant ensuite avec un acide afin d'obtenir ainsi des sels d'amine de polymère de polyuréthane flottants et infiniment diluables dans l'eau.

25 Dans la présente description, le terme "flottant" indiquera l'état ou la condition des sels d'amine du produit réactionnel d'amine avec les prépolymères d'isocyanate bloqués à l'oxime dans un milieu aqueux. Il n'est pas toujours apparent si les polymères de polyuréthane dans l'eau sont un mélange microscopiquement hétérogène de deux ou plusieurs phases finement divisées, c'est-à-dire liquide dans liquide, et ainsi une dispersion ou si les polymères de polyuréthane sont partiellement ou totalement dissous dans la phase aqueuse et ainsi une solu-

tion.

On a observé les polymères de polyuréthane dans l'eau quand le produit résultant semble être optiquement limpide, indiquant une solution homogène. Dans cette situation, on pense que les molécules individuelles des polymères de polyuréthane ne sont pas liées ensemble. Par ailleurs, on a également observé des polymères de polyuréthane dans l'eau où le produit résultant est trouble, indiquant une dispersion. Ainsi, dans la présente description, le terme "flottant" signifie les nouveaux sels d'amine dans un système aqueux et peut être soit une solution homogène, une dispersion ou toutes combinaisons des deux.

Afin d'obtenir un produit final satisfaisant ayant des caractéristiques appropriées de formation de pellicules, on a reconnu que des réactifs ramifiés devaient être incorporés dans la préparation du polyuréthane flottant afin d'obtenir la réticulation souhaitée pour produire une structure polymérique tridimensionnelle lors du durcissement. Par conséquent, on comprendra, dans toute la description qui suit que soit le polyol, l'amine polyfonctionnelle, le prépolymère, une partie de chacun ou toute combinaison d'entre eux aura une fonctionnalité réactive supérieure à deux.

Le nouveau sel d'amine de polymère de polyuréthane est formé en quatre étapes de base. D'abord, on fait réagir un polyol avec un polyisocyanate pour préparer un prépolymère terminé par NCO. Le prépolymère est bloqué au moyen d'une oxime à la seconde étape. Troisièmement, on fait réagir le prépolymère terminé par NCO et bloqué par une oxime avec une ou plusieurs amines polyfonctionnelles choisies comme on le décrira ci-après. On fait réagir le produit réactionnel d'amine avec un acide. On a trouvé que pour obtenir un produit ayant des propriétés utiles, un réactif ayant une fonctionnalité supérieure à deux devait être utilisé dans la première et/ou la troisième étape. Ainsi, la fonctionnalité du prépolymère terminé par NCO plus la fonctionnalité de l'amine polyfonctionnelle

seront supérieures à quatre.

On a trouvé que le produit réactionnel des amines polyfonctionnelles avec le prépolymère terminé par NCO et bloqué à l'oxime avait tendance à augmenter en viscosité avec le temps jusqu'à ce qu'il se produise une gélification/prise complète du produit. Ainsi, selon un autre aspect de l'invention, on a découvert de façon inattendue que le temps de gélification et la viscosité de la dispersion du polymère de polyuréthane flottant pouvaient être contrôlés et/ou ajustés par addition d'une amine secondaire au produit réactionnel.

Le prépolymère terminé par NCO de polyoxyalcoylène polyol coiffé d'isocyanate ou le prépolymère d'uréthane utiles dans l'invention sont préparés par réaction de polyoxyalcoylène polyol avec un excès de polyisocyanate, par exemple du diisocyanate de toluène. Le polyol doit avoir un poids moléculaire compris entre environ 200 et environ 20 000, et de préférence entre environ 600 et 6 000. La fonctionnalité hydroxyle du polyol et la fonctionnalité correspondante d'isocyanate suivant la réaction est de 2 à environ 8. Quand la fonctionnalité d'isocyanate du prépolymère est de deux, la fonctionnalité du réactif d'amine de l'étape 3 doit être supérieure à deux. Quand la fonctionnalité d'isocyanate du prépolymère est supérieure à deux, la fonctionnalité du réactif d'amine à l'étape 3 peut n'atteindre que deux.

Le prépolymère terminé par NCO ou coiffé d'isocyanate préféré se compose d'un mélange de :

(1) Un polyoxyéthylène diol hydrophile coiffé d'isocyanate, ce diol ayant une teneur en oxyde d'éthylène d'au moins 40% en mole ; et

(2) Un polyol coiffé d'isocyanate ayant une fonctionnalité hydroxy de l'ordre de 3 à 8 avant d'être coiffé ; ce polyol coiffé d'isocyanate étant présent en une quantité comprise entre 2,9 et 50% en poids de (1) et (2).

Le polyoxyéthylène diol est le produit réactionnel d'oxydes d'alcoylène dont au moins 40% en mole sont de

l'oxyde d'éthylène, avec un initiateur tel que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le tétraméthylène glycol, l'hexaméthylène glycol ou leurs mélanges. De préférence, le poids moléculaire du diol est compris entre environ 400 et environ 6 000.

On peut citer, comme exemples de polyols appropriés (à coiffer de polyisocyanates) : (A) des polyols essentiellement linéaires formés, par exemple, par réaction d'oxyde d'éthylène avec de l'éthylène glycol comme initiateur.

Des mélanges d'oxyde d'éthylène avec d'autres oxydes d'alcoylène peuvent être employés tant que le pourcentage molaire d'oxyde d'éthylène est d'au moins 40%. Si les polyéthers linéaires sont des mélanges d'oxyde d'éthylène par exemple avec de l'oxyde de propylène, le polymère peut

être un copolymère statistique ou séquencé. Une seconde classe de polyols (B) contient ceux ayant une fonctionnalité hydroxy de 3 ou plus. Ces polyols sont couramment formés par réaction d'oxydes d'alcoylène avec un initiateur polyfonctionnel tel que du triméthylolpropane, du pentaérythritol et autres. Pour former le polyol B, l'oxyde d'alcoylène utilisé peut être de l'oxyde d'éthylène ou des mélanges d'oxyde d'éthylène avec d'autres oxydes d'alcoylène comme on l'a décrit ci-dessus. Les polyols utiles peuvent de plus être représentés par (C) des

polyols polyfonctionnels linéaires ou ramifiés représentés en A et en B ci-dessus avec un initiateur ou moyen de réticulation. On peut citer comme exemple spécifique de C, un mélange de polyéthylène glycol (poids moléculaire de l'ordre de 1000) avec du triméthylolpropane, du

triméthyloléthane ou du glycérol. On peut faire subséquentement réagir ce mélange avec du polyisocyanate en excès pour produire un prépolymère utile dans l'invention. Alternativement, on peut faire réagir les polyols linéaires ou ramifiés (comme du polyéthylène glycol) séparément

avec un polyisocyanate en excès. L'initiateur, tel que le triméthylolpropane, peut également réagir séparément avec le polyisocyanate. Subséquemment, les deux matériaux

coiffés peuvent être combinés pour former le prépolymère.

Le polyoxyalcoylène polyol est terminé ou coiffé par réaction avec un polyisocyanate. La réaction peut être effectuée dans une atmosphère inerte et dépourvue d'humidité par exemple sous une couverture d'azote, à la 5 pression atmosphérique avec une température comprise entre environ 0 et environ 120°C pendant environ 20 heures selon la température et le degré d'agitation. Cette réaction peut être également effectuée dans des conditions atmos- 10 phériques à condition que le produit ne soit pas exposé à un excès d'humidité.

Le coiffage du polyoxyalcoylène polyol peut être effectué en utilisant des quantités stœchiométriques des réactifs. Cependant, avantageusement, on utilise un 15 excès d'isocyanate pour assurer un coiffage complet du polyol. Ainsi, le rapport des groupes isocyanates aux groupes hydroxyles utilisés est compris entre environ 2 et environ 4 isocyanates pour un hydroxyle, et de préférence environ 2 et environ 2,5 isocyanate pour un 20 hydroxyle en rapport molaire.

Pour obtenir la résistance maximum, la résistance au solvant, la résistance à la chaleur et analogues, les produits réactionnels de polyoxyalcoylène polyol coiffé d'isocyanate sont formulés de façon à donner un 25 réseau de polymère réticulé.

Toute cétoxime est efficace. Parmi celles-ci, on peut citer l'acétone oxime, la butanone oxime, la cyclohexanone oxime et analogues. On pense qu'une oxime basée sur une cétone relativement volatile est préférable. 30 L'oxime tout à fait préférée est la butanone oxime, également couramment connue sous le nom de méthyl éthyl cétoxime. On peut utiliser des mélanges d'oximes. Les proportions de l'oxime utilisée peuvent être comprises entre environ 0,7 et environ 1,2 équivalents des groupes 35 isocyanates présents. Une gamme préférée est comprise entre 1,05 et 1,15 équivalents.

Pour préparer le prépolymère bloqué, l'oxime et le

prépolymère sont simplement mélangés à une température comprise entre 50 et 70°C pendant environ une demi-heure à une heure et demie. Un solvant n'est généralement pas nécessaire bien que l'on puisse employer des matériaux
5 tels que du butyl cellosolve acétate. D'autres solvants appropriés comprennent des matériaux qui ne sont réactifs ni avec le groupe oxime ni avec le groupe uréthane. En se basant sur les moles des groupes oxime et NCO réactifs, le rapport molaire NOH/NCO doit être compris entre environ
10 0,7 et environ 1,2 et de préférence entre environ 1,05 et environ 1,15. En général, il est plus efficace d'utiliser suffisamment d'oxime pour réagir totalement avec les groupes NCO.

En préparant le prépolymère bloqué, l'oxime est
15 choisie pour donner un produit subissant les réactions de durcissement en un temps raisonnable à une température raisonnable. De nombreuses oximes et de nombreux catalyseurs que l'on peut employer sont décrits dans :
Petersen, Liebigs Ann. Chem., 562 (1949), page 215 ;
20 Wicks, Progress in Organic Coatings, 3 (1975), pages 73-99; et Hill et autres, Journal of Paint Tech., 43 (1971) page 55. Les oximes ayant les températures de déblocage ci-dessus sont des matériaux liquides à des températures de l'ordre de 80°C, et les produits de condensation avec
25 des prépolymères d'uréthane sont miscibles avec l'eau ou peuvent être dispersés dans l'eau à l'aide d'agents tensio-actifs. En général, les oximes sont des matériaux à chaîne droite ou ramifiée, aliphatiques, cycliques, contenant de 2 à 8 (de préférence de 3 à 6) atomes de
30 carbone.

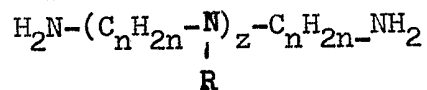
On fait réagir le prépolymère terminé par NCO et bloqué à l'oxime avec une amine capable de forcer le polymère à durcir à une basse température. De nombreuses amines utilisables sont bien connues dans la technique
35 et sont appelées amines polyfonctionnelles. On peut citer comme exemples spécifiques d'amines, sans limitation, l'éthylène diamine, le 1,3-propane diamine, la diéthylène-

triamine, la triéthylènetétramine, l'iminobispropylamine, la tétraéthylènepentamine, la méthyliminobispropylamine, le 2(2-aminoéthylamine)-éthanol et les polyoxypropylèneamines fabriquées par Jefferson Chemical Company, Inc., et vendues sous les dénominations commerciales JEFFAMINE D-400, D-2000 et T-403. Les polyoxypropylèneamines sont des amines primaires di- et trifonctionnelles de polyéthers aliphatiques dérivés de produits d'addition d'oxyde de propylène de diols et triols.

Comme on peut l'observer par la liste des amines, certaines des amines peuvent être représentées par les formules générales $\text{NH}_2\text{-R}'\text{-NH}_2'$ et $\text{HO-R}'\text{-NH}_2$, où R' est un groupe de 2 à 6 atomes de carbone.

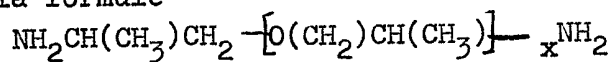
On a trouvé, dans nos travaux expérimentaux, que les amines polyfonctionnelles ayant une fonctionnalité d'au moins deux groupes terminaux d'amine primaire étaient les amines préférées pour obtenir un durcissement approprié du polymère subséquent produit.

Certaines des amines polyfonctionnelles peuvent être représentées par la formule

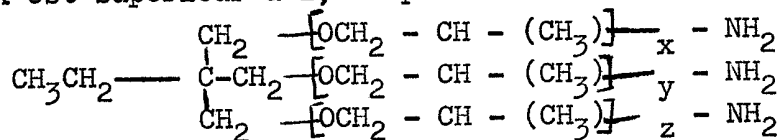


où z est un nombre entier de 1 à 4 ; n est un nombre entier supérieur à 1 ; et R est de l'hydrogène, un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone.

Les polyoxypropylèneamines peuvent être représentées par la formule



où x est supérieur à 2, et par la formule



où x + y + z est de l'ordre de 5,3. Les poids moléculaires de ces polyoxypropylèneamines sont compris entre environ 200 et 2000 ou plus, les polyoxypropylèneamines préférées ayant des poids moléculaires de l'ordre 400 à 2000.

La quantité de l'amine polyfonctionnelle ajoutée au prépolymère terminé par NCO et bloqué à l'oxime doit être comprise entre 0,6 et 1,5 équivalents, la gamme préférée étant comprise entre 0,9 et 1,1 équivalents en se basant sur les équivalents totaux de tous les groupes isocyanates présents dans le prépolymère terminé par NCO.

Si la fonctionnalité d'isocyanate du prépolymère terminé par NCO est de deux, il faut une amine polyfonctionnelle ayant une fonctionnalité supérieure à deux afin d'obtenir des produits réticulés satisfaisants.

Si la fonctionnalité d'isocyanate du prépolymère terminé par NCO est supérieure à deux, la fonctionnalité de l'amine polyfonctionnelle peut n'atteindre que deux. Par suite, on peut comprendre que dans le même système réactif, la fonctionnalité du prépolymère terminé par NCO et de l'amine ou des polyoxypropylèneamines sera au total de plus de quatre.

La réaction entre le prépolymère bloqué à l'oxime et l'amine polyfonctionnelle est contrôlée en ajoutant un acide ou un mélange d'un acide et d'eau avant la fin de la réaction. Si l'on ne contrôle pas la réaction du prépolymère bloqué à l'oxime-amine au moment approprié, on peut obtenir un produit réactionnel d'amine trop visqueux. Ainsi, les portions appropriées du prépolymère bloqué et de l'amine polyfonctionnelle sont placées dans un récipient réactionnel et on les fait réagir dans des conditions contrôlées de chauffage et d'agitation. Avec l'expérience, on a pu déterminer l'état de la réaction en observant l'augmentation de viscosité. Avec un bon équipement, la réaction peut être effectuée plus rapidement à des températures élevées. Par exemple, les durées de réaction peuvent n'atteindre qu'environ 3 minutes à environ 95°C, 4 minutes à environ 80°C et ainsi de suite. Les durées préférées de réaction sont comprises entre environ une demi-heure et environ une heure avec des températures comprises entre environ 40 et 60°C. On agite suffisamment d'acide ou du mélange acide-eau dans le produit

réactionnel d'amine pour abaisser la valeur du pH à environ 5 ou moins.

Les polymères de polyuréthane flottants et stabilisés de façon cationique, sont préparés en dispersant le produit réactionnel d'amine dans l'eau en présence de 5 suffisamment d'acide pour obtenir un pH de l'ordre de 5 ou moins. En préparant les polymères flottants, une solution concentrée d'acide peut être ajoutée directement au produit réactionnel d'amine, lui être mélangée, et 10 en diluant ensuite avec de l'eau. C'est le procédé préféré. Cependant, il est également possible d'ajouter d'abord l'acide à l'eau puis de disperser le produit réactionnel d'amine dans l'eau. D'autres additifs tels que des agents tensio-actifs, des agents absorbant les ultra-violets, 15 des agents stabilisants, des pigments et autres, peuvent être formulés dans les polymères de polyuréthane flottants selon ce qui est requis.

On a trouvé que si le pH n'était pas contrôlé dans la large gamme indiquée ci-dessus, on rencontrait des 20 problèmes de dépôt ou de décantation et/ou que des parties du produit réactionnel d'amine réagissaient avec l'eau pour former une croûte. Tandis que la gamme de valeur du pH doit être considérée, on a trouvé que l'on pouvait utiliser de l'ordre de 1 à 10 parties d'acide ou plus 25 pour 100 parties du produit réactionnel d'amine. La gamme préférée est comprise entre environ 4 et 8 parties d'acide pour 100 parties du produit réactionnel d'amine. Ces polymères flottants se sont révélés être stables pendant des durées de plusieurs mois à des températures ambiantes, 30 c'est-à-dire 20°C, et présenter également une excellente résistance aux cycles de congélation-dégel.

Tandis que tout acide organique ou inorganique formera le sel d'amine et accomplira la fonction de contrôler la valeur du pH, les acides que l'on a utilisés 35 comprennent l'acide acétique glacial, l'acide acrylique, l'acide citrique, l'acide éthylènediaminetétraacétique, l'acide formique, le glycine (acide aminoacétique), l'acide

chlorhydrique, l'acide lactique (acide alpha-hydroxypropionique), l'acide orthophosphorique (H_3PO_4), l'acide phosphoreux (H_3PO_3), l'acide sulfamique, l'acide sulfurique, l'acide tartrique (acide dihydroxysuccinique), l'acide paratoluènesulfonique et leurs mélanges.

Certains de ces acides, par exemple, les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique ont tendance à décolorer. Cependant, si d'autres additifs comme des pigments et des agents absorbant les ultra-violets sont ajoutés au polyuréthane flottant, la tendance à la décoloration par les acides peut être masquée par les additifs. Par des expériences, on a trouvé qu'un mélange d'acides acétique et phosphorique semblait moins décolorer que d'autres additifs ou combinaison d'acides. L'acide phosphorique seul donne une bonne stabilité de couleur.

On a trouvé qu'une quantité aussi faible que 0,1% en poids du sel d'amine de prépolymère de polyuréthane en se basant sur le poids de la fibre améliorerait les caractéristiques physiques du produit de papier. La gamme préférée est comprise entre environ 0,1% et environ 2% en poids du sel d'amine en se basant sur la teneur en fibres du papier mais on peut utiliser jusqu'à 10%. En d'autres termes, la quantité du sel d'amine de prépolymère de polyuréthane est comprise entre environ 0,02 et environ 0,2% en poids en se basant sur la quantité d'eau dans la bouillie aqueuse à utiliser pour l'opération de formation de papier.

Bien que tout matériau connu de formation de papier puisse être utilisé dans le cadre de l'invention, les fibres préférées comprennent des vieux journaux, du carton ondulé, des pâtes lessivées et non lessivées comme "Southern Western Kraft", "High Alpha Southern Sulfite", et "Hardwood Kraft". Il peut également être avantageux d'incorporer des fibres de verre dans le produit de formation de papier pour donner, au produit fini, les caractéristiques souhaitées.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention mais

sans en aucun cas la limiter, et on comprendra que des résultats améliorés semblables peuvent être obtenus avec d'autres combinaisons des composants différents spécifiés ci-dessus.

5 Préparation du sel d'amine du prépolymère de polyuréthane

Un prépolymère de polyol terminé par un isocyanate préféré est préparé en mélangeant un polyoxyéthylène diol hydrophile ayant une teneur en oxyde d'éthylène d'au
10 moins 40% en mole, avec un polyol ayant une fonctionnalité hydroxyle comprise entre 3 et 8, ce polyol étant présent dans le mélange en une quantité de l'ordre de 1,0 à 20% en poids, en faisant réagir avec le mélange à une température entre 0 et 120°C, une quantité d'un diisocyanate égale
15 à 1,8-1,9 équivalents NCO par rapport à OH pendant un temps suffisant pour coiffer sensiblement tous les groupes hydroxyles du mélange, en ajoutant du diisocyanate supplémentaire pour produire 0,1-0,3 équivalents de NCO par équivalent initial de OH en excès de la quantité théorique nécessaire
20 devant réagir avec les groupes hydroxyles.

A 100 g du prépolymère de polyol terminé par NCO à 24°C, dans un récipient en acier inoxydable, on ajoute 22 g de butanone oxime tout en agitant. La réaction de
25 l'oxime avec l'isocyanate est exothermique et la température passe à 60°C. On utilise un bain d'eau chaude pour contrôler la température entre 80-90°C pendant 20 minutes.

Au bout de vingt minutes et avec une température à 90°C, on ajoute, tout en agitant, 12 g de diéthylènetriamine. La réaction avec l'amine est également exothermique,
30 ce qui accélère l'extension de chaîne.

La viscosité continue à augmenter et au bout de dix minutes à 90-95°C, on ajoute lentement, pour contrôler cette viscosité, 7,1 g d'acide acétique glacial et 7,1 g d'acide o-phosphorique dissous dans 100 g d'eau
35 désionisée. Quand tout le mélange acide/eau est introduit, le matériau est refroidi et conditionné. De l'eau peut être ajoutée pour obtenir le pourcentage de matières non

volatiles (N.V.) et la viscosité souhaités.

Les propriétés physiques typiques de l'additif préparé sont comme suit :

	% N.V.	52,0
5	pH	4,5-6,9
	Viscosité (Brookfield LVF)	600-1000 cps
	Aspect	solution limpide et de couleur paille

Exemple 1.

10 Un mélange de journaux et de carton ondulé a été transformé en bouillie dans un mélangeur Waring jusqu'à un degré de liberté de 550 selon les normes canadiennes. Le sel d'amine de polymère de polyuréthane a été ajouté à la pâte et la bouillie a été agitée pendant 5 minutes.

15 Des feuilles (25 g, à sec) ont été formées dans un moule Williams de 30,48 cm x 30,48 cm, pressées une minute à 130 bars et séchées dans un sécheur William à 93°C. Après durcissement d'une heure à 101,5°C et 16 heures de conditionnement à 23°C et 50% d'humidité relative,

20 les feuilles ont été examinées. Pour les résistances à la traction à l'état humide, les échantillons ont été trempés pendant 6 heures dans une solution à 1% d'agent mouillant AEROSOL OT. Les données d'examen sont présentées au tableau qui suit pour une série de feuilles avec des

25 quantités croissantes du sel d'amine de prépolymère de polyuréthane ajoutées à la pâte.

Echantillons	% sel d'amine de prépolymère de polyuréthane sur la pâte	Résistance à la trac- tion à sec kg/cm	Résistance à la trac- tion à l'état humide kg/cm	Elmendorf grammes	raideur Gurley milli- grammes
NH473-1/2	0	2,8056	0,107	140	3800
3/4	0,1	3,413	0,768	173	3850
5/6	0,2	3,913	1,054	192	4100
7/8	0,5	3,949	1,054	203	4450
9/10	1,0	5,986	1,948	233	4700
11/12	2,0	4,986	1,823	228	5950
13/14	5,0	6,022	2,573	221	5550

Exemple 2.

Des feuilles ont été faites comme à l'exemple 1 mais en produisant des feuilles de 50 g et en utilisant une variété de pâtes différentes. Les données sont

5

présentées ci-dessous.

Feuille n°	Pâte utilisée	% de sel d'amine de prépolymère de polyuréthane sur la pâte	Résistance à la trac- tion à sec kg/cm	Résistance à la trac- tion à l'état humide kg/cm	raideur Gurley milligram- mes
NH432-1	"Western Kraft"	0	6,88	0,268	29 400
-2	non lessivé	2,0	16,78	5,432	42 800
-7	"Western Kraft"	0	7,183	0,429	19 800
-8	lessivé	2,0	10,775	4,396	25 000
-10	"High Alpha	0	3,538	0,1787	17 200
-11	Southern Sulfité"	2,0	4,503	1,858	21 200
-13	"Southern Hardwood	0	6,844	0,1966	26 700
-14	Kraft" lessivé	2,0	7,487	2,359	27 600

Exemple 3.

Des feuilles de 50 g ont été préparées comme à l'exemple 1 en utilisant un mélange de papier journal et de carton ondulé mais après addition du sel d'amine de prépolymère de polyuréthane et avant de former la feuille dans le moule William, on a ajouté, à la bouillie, un latex à 90/10 de styrène/butadiène. On a fait varier la quantité du sel d'amine de prépolymère de polyuréthane ajouté et la quantité de latex ajouté.

<u>Feuille n°</u>	<u>% sel d'amine de prépolymère de polyuréthane sur la pâte</u>	<u>% latex sur la pâte</u>	<u>Résistance à la trac- tion à sec kg/cm</u>	<u>Résistance à la trac- tion à l'état humide kg/cm</u>	<u>Raideur Gurley (milligrammes)</u>
NH417-1	0	0	6,576	0,214	21 500
NH415-1	0,4	0,8	9,149	1,161	27 300
-2	1,0	2,6	7,755	2,126	29 200
-3	1,5	5,0	10,365	2,913	35 200
-6	4,0	18,0	11,669	5,486	52 200
-7	6,0	31,0	16,137	6,755	56 900
-8	10,0	60,0	35,615	14,653	82 900

Exemple 4.

Des feuilles de 50 g ont été faites comme à l'exemple 3 en utilisant de la pâte "Western Kraft" non lessivée et en ajoutant des latex d'acétate de polyvinyle (PVAC).

Feuille n°	% sel d'amine de prépolymère de polyuréthane sur la pâte	% Latex sur pâte	Latex de PVAC	Résistance à la trac- tion à sec kg/cm	Résistance à la trac- tion à l'état humide kg/cm
NH432-1	0	0	Aucun	6,88	0,268
NH439-1	0,5	5,0	B	12,08	3,77
-6	2,0	15,0	B	14,689	6,344
-2	0,5	5,0	61	12,098	3,699
-7	2,0	15,0	61	27,966	10,007

B : DARATAK B, émulsion d'un copolymère d'acétate de polyvinyle
61 : DARATAK 61L, émulsion d'un homopolymère d'acétate de polyvinyle de fort poids
moléculaire

DARATAK est une marque déposée de W. R. Grace and Co.

Exemple 5.

Des feuilles de 50 g ont été faites comme à l'exemple 3 en utilisant de la pâte Kraft non lessivée et des latex acryliques.

Feuille n°	% sel d'amine de prépolymère de polyuréthane sur la pâte	% Latex sur pâte	Latex acrylique	Résistance à la trac- tion à sec kg/cm	Résistance à la trac- tion à l'état humide kg/cm
NH432-1	0	0	aucun	6,88	0,268
NH440-1	0,5	5,0	410	6,594	2,77
-4	2,0	15,0	410	11,437	5,021
NH440-2	0,5	5,0	400	9,435	3,377
-5	2,0	15,0	400	17,816	9,614
NH440-3	0,5	5,0	442	8,631	2,984
-6	2,0	15,0	442	20,497	9,739

410 = DAREX X410, latex acrylique modifié au vinyle
400 = DAREX X400, latex polyacrylique auto-durcissant
442 = DAREX X442, latex d'un copolymère de styrène-acrylate
DAREX est une marque déposée de W.R. Grace and Co.

Exemple 6.

Des feuilles de 50 g ont été faites comme à l'exemple 3 en utilisant un mélange de journaux et de carton ondulé en y ajoutant des fibres de verre.

5 On ajouta des quantités variables d'un sel d'amine de prépolymère de poluyréthane et d'un latex de styrène/butadiène à 90/10.

Feuil- le n°	% verre sur la pâte	Type de verre	% sel d'amine de prépo- polymère de polyu- réthane sur la pâte	% latex sur la pâte	Type de latex	Résistance à la trac- tion à sec kg/cm	Résistance à la traction à l'état humide kg/cm	Raideur Gurley (milli- grammes)
NH476-12	0	-	0	0	-	8,738	0,232	29 700
- 2	15	DE636-1/4	0	0	-	3,753	0,0893	34 100
- 1	15	"	4	0	-	6,916	2,859	41 400
- 4	15	"	1	10	SBR	6,290	1,054	46 400
-11	15	M670-1/2	4	4	SBR	13,491	3,574	54 500
-7	15	DE610-1/2	4	4	SBR	7,916	2,395	48 500

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des 5 moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en œuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé d'amélioration des propriétés physiques de produits de papier, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- 5 A. Prévoir un système de produit de papier ;
 B. Préparer un sel d'amine de polymère de polyuréthane en
- (1) préparant un prépolymère coiffé d'isocyanate qui se compose d'un mélange de :
- 10 (a) de l'ordre de 2,9 à environ 50% en poids dudit mélange d'un polyol coiffé d'isocyanate ayant une fonctionnalité hydroxyle comprise entre 3 et 8 avant d'être coiffé ; et
- (b) de l'ordre de 97,1 à environ 50% en poids dudit mélange d'un polyoxyéthylène diol
- 15 hydrophile coiffé d'isocyanate, ledit diol ayant une teneur en oxyde d'éthylène d'au moins 40% en mole.
- (2) faisant réagir ledit prépolymère avec environ 0,8 à 1,2 équivalents d'une cétoxime choisie
- 20 dans le groupe consistant en acétone oxime, butanone oxime, cyclohexanone oxime et leurs mélanges pour bloquer les groupes NCO dudit prépolymère afin de former un prépolymère bloqué à l'oxime
- (3) faisant réagir ledit prépolymère bloqué à l'oxime
- 25 avec une amine polyfonctionnelle contenant au moins deux groupes fonctionnels et pouvant forcer les polymères de polyuréthane à durcir à de basses températures pour former un produit réactionnel d'amine, et
- 30 (4) faisant réagir ledit produit d'amine avec un acide organique ou inorganique pour former un sel d'amine de polymère de polyuréthane durcissable à basse température et infiniment diluable
- 35 dans l'eau ;

C. Former une pièce dudit système de produit de papier;

D. Disperser de façon intime ledit sel dans ledit produit de papier soit avant ou après formation de ladite pièce mais avant passage de ladite pièce à travers l'étage de séchage de l'opération de formation de papier en une quantité suffisante pour produire une concentration dudit sel de l'ordre de 0,1 à environ 10% en se basant sur un poids de fibres sèches.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel précité est dans un système aqueux quand il est dispersé.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel précité est flottant et pulvérisé sur la pièce précitée avant l'opération de séchage.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le système précité de produit de papier contient un additif de papier choisi dans le groupe consistant en latex de styrène-butadiène, latex d'acétate de polyvinyle, latex acryliques et leurs mélanges.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le système de produit de papier précité contient des fibres de verre.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le système de produit de papier précité est un mélange de journaux et de carton ondulé.

7. Papier, caractérisé en ce qu'il est traité par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

8. Composition additive aqueuse à utiliser pour la formation de papier, caractérisée en ce qu'elle contient des polymères de polyuréthane flottant préparés par réaction d'un premier composant comprenant un polyol hydrophile coiffé d'isocyanate ayant une fonctionnalité réactive de deux ou plus avec un second composant comprenant une cétoxime pour former un prépolymère bloqué à l'oxime, en faisant réagir un troisième composant comprenant une amine

polyfonctionnelle ayant une fonctionnalité de deux ou plus avec ledit prépolymère bloqué à l'oxime pour former un produit réactionnel d'amine, en faisant réagir un quatrième composant comprenant un acide avec ledit produit réactionnel d'amine afin de former ainsi un sel d'amine de polymère de polyuréthane infiniment diluable dans l'eau et en diluant ledit sel avec de l'eau.

5
10
15
20
25
30
35

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle contient un additif supplémentaire choisi dans le groupe consistant en latex de styrène-butadiène, latex d'acétate de polyvinyle, latex acryliques et leurs mélanges.

10. Procédé de production de produits de papier, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui suivent :

15
20

A. Ajouter, à une pâte de papier, de l'ordre de 0,1% à environ 10% en poids, en se basant sur le poids de fibres de pâte séchée au four, d'un sel d'amine de polymère de polyuréthane comprenant une composition flottante consistant essentiellement en produits de réaction séquentielle de

- 25
30
35
- (a) un premier composant comprenant un prépolymère de polyéther polyol hydrophile coiffé d'isocyanate ayant une fonctionnalité réactive d'au moins deux avec
 - (b) un second composant comprenant une cétoxime pour former ainsi un prépolymère bloqué à l'oxime, en faisant réagir ledit prépolymère bloqué à l'oxime avec
 - (c) un troisième composant comprenant une amine polyfonctionnelle pour former ainsi un produit réactionnel d'amine, et en faisant réagir ledit produit réactionnel d'amine avec
 - (d) un quatrième composant comprenant un acide aqueux pour former une composition de polymère de polyuréthane flottant et durcissable à la chaleur.

B. Former du papier à partir de la pâte résultante de ladite étape A.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la pâte précitée contient un additif de papier choisi dans le groupe consistant en latex de styrène-butadiène, latex d'acétate de polyvinyle, latex acryliques et leurs mélanges.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la pâte de papier précitée contient des fibres de verre.

13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la pâte de papier précitée est un mélange de journaux et de carton ondulé.

14. Procédé de production de fibres de cellulose pour la papeterie, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer, dans lesdites fibres, de l'ordre de 0,1 à 10% en poids en se basant sur le poids desdites fibres, d'une composition consistant essentiellement en un polymère de polyuréthane flottant, ledit polymère étant formé en faisant réagir de l'ordre de 0,7 à environ 1,2 équivalents, en se basant sur les groupes NCO du prépolymère, d'une cétoxime avec un prépolymère de polyuréthane ayant des groupes NCO libres pour former un prépolymère bloqué à l'oxime, en faisant réagir ledit prépolymère bloqué avec environ 0,6 à environ 1,5 équivalents, en se basant sur les groupes NCO du prépolymère, d'une amine polyfonctionnelle pour former un produit réactionnel d'amine, en faisant réagir ledit produit réactionnel d'amine avec de l'ordre de 1 à environ 10 parties d'un acide pour 100 parties dudit produit réactionnel d'amine pour former un sel d'amine et en diluant ledit sel avec de l'eau à une teneur de moins de 60% de produits non volatils, et en durcissant subséquentement ladite composition à une forme insoluble dans l'eau.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la composition précitée est durcie en la chauffant à une température comprise entre environ 104 et 149°C.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que dans les fibres précitées est également incorporé un additif de papier choisi dans le groupe consistant en

latex de styrène-butadiène, latex d'acétate de polyvinyle, latex acryliques et leurs mélanges.

5 17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que des fibres de verre sont également incorporées dans les fibres précitées.

18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les fibres précitées se composent essentiellement d'un mélange de papier journal et de carton ondulé.

10 19. Produit de papier ayant une meilleure résistance à l'état humide, caractérisé en ce qu'il contient des fibres cellulosiques de papeterie contenant de l'ordre de 0,1 à environ 10% en poids, en se basant sur les poids desdites fibres, d'une composition obtenue en :

15 (1) mélangeant un polyoxyéthylène diol hydrophile ayant une teneur en oxyde d'éthylène d'au moins 40% en mole avec un polyol ayant une fonctionnalité hydroxyle comprise entre 3 et 8, ledit polyol étant présent dans le mélange en une quantité comprise entre 1,0 et 20% en poids ; en faisant réagir avec
20 ledit mélange à une température comprise entre 0 et 120°C, une quantité d'un diisocyanate égale à 1,8-1,9 équivalents NCO pendant un temps suffisant pour coiffer sensiblement tous les groupes hydroxyles dudit mélange et en ajoutant
25 ensuite du diisocyanate supplémentaire pour produire 0,1-0,3 équivalent de NCO par équivalent initial de OH en excès de la quantité théorique nécessaire devant réagir avec les groupes hydroxyles pour former un prépolymère terminé par NCO ;

30 (2) faisant réagir ledit prépolymère terminé par NCO avec de l'ordre de 1,05 à environ 1,15 équivalents de butanone oxime pour former un prépolymère bloqué à la butanone oxime ;

35 (3) faisant réagir ledit prépolymère bloqué à la butanone oxime avec de l'ordre de 0,9 à environ 1,1 équivalents de diéthylènetriamine pour former un produit réactionnel d'amine ; et

(4) faisant réagir ledit produit réactionnel d'amine avec de l'eau contenant de l'ordre de 4 à environ 8 parties d'un mélange d'acides acétique et phosphorique pour 100 parties dudit produit réactionnel d'amine de façon qu'une composition flottante formant une pellicule résultante contienne de l'ordre de 20 à environ 50% en poids de matières non volatiles, et en durcissant subséquemment ladite composition à une forme insoluble dans l'eau.

20. Produit de papier selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'un additif de papier y est incorporé, qui est choisi dans le groupe consistant en latex de styrène-butadiène, latex d'acétate de polyvinyle, latex acryliques et leurs mélanges.

21. Produit de papier selon la revendication 19, caractérisé en ce que des fibres de verre y sont incorporées.

22. Produit de papier selon la revendication 19, caractérisé en ce que les fibres cellulosiques de papeterie sont formées d'un mélange de papier journal et de carton ondulé.

23. Papier, caractérisé en ce qu'il est imprégné d'un sel d'amine de polymère de polyuréthane en quantité telle que ledit papier imprégné se compose essentiellement, en se basant sur 100 parties en poids dudit papier, de l'ordre de 0,1 partie à environ 10 parties d'un sel d'amine de polymère de polyuréthane préparé par les étapes de :

(1) préparer un prépolymère coiffé d'isocyanate qui se compose de :

(a) de l'ordre de 2,9 à environ 50% en poids dudit mélange d'un polyol coiffé d'isocyanate ayant une fonctionnalité hydroxyle comprise entre 3 et 8 avant d'être coiffé ; et

(b) de l'ordre de 97,1 à environ 50% en poids dudit mélange d'un polyoxyéthylène diol hydrophile coiffé d'isocyanate, ledit diol ayant une teneur en oxyde d'éthylène d'au moins 40% en mole.

- 5 (2) faire réagir ledit prépolymère avec de l'ordre de 0,7 à 1,2 équivalents d'une cétoxime choisie dans le groupe consistant en acétone oxime, butanone oxime, cyclohexanone oxime et leurs mélanges pour bloquer les groupes isocyanate dudit prépolymère afin de former un prépolymère bloqué à l'oxime.
- 10 (3) faire réagir ledit prépolymère bloqué à l'oxime avec une amine polyfonctionnelle contenant au moins deux groupes fonctionnels et pouvant forcer les polymères de polyuréthane à durcir à de basses températures pour former un produit réactionnel d'amine, et
- 15 (4) faire réagir ledit produit réactionnel d'amine avec un acide organique ou inorganique pour former un sel d'amine de polymère de polyuréthane durcissable à basse température et infiniment diluable dans l'eau.

20 24. Papier selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'il contient un additif de papier choisi dans le groupe consistant en latex de styrène-butadiène, latex d'acétate de polyvinyle, latex acryliques et leurs mélanges.

25 25. Papier selon la revendication 24, caractérisé en ce qu'il contient des fibres de verre.

26. Papier selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'il est fait d'une pâte consistant essentiellement en un mélange de papier journal et de carton ondulé.

27. Procédé pour augmenter la résistance à l'état humide de papier, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

30 (1) mélanger, à de la pâte à papier, une quantité augmentant la résistance à l'état humide d'une solution aqueuse ou suspension d'un sel d'amine de polymère de polyuréthane réticulable, consistant essentiellement en produits de réaction séquentielle de :

35 (a) un premier composant comprenant un prépolymère de polyéther polyol hydrophile coiffé d'isocyanate ayant une fonctionnalité réactive d'au moins deux avec

(b) un second composant comprenant une cétoxime afin de former ainsi un prépolymère bloqué à l'oxyme, en faisant réagir ledit prépolymère avec

5 (c) un troisième composant comprenant une amine polyfonctionnelle afin de produire ainsi un produit réactionnel d'amine et en faisant réagir ledit produit réactionnel d'amine avec

10 (d) un quatrième composant comprenant un acide aqueux pour former un produit de sel d'amine de polymère de polyuréthane flottant et durcissable à chaud,

(2) former du papier de ladite pâte en mélange avec ledit produit, et

15 (3) sécher ledit papier à température élevée pour effectuer ainsi une réticulation dudit produit.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'un additif de papier est choisi dans le groupe consistant en latex de styrène-butadiène, latex d'acétate de polyvinyle, latex acryliques et leurs mélanges et 20 mélangé à la pâte à papier de l'étape (1) précitée.

29. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que des fibres de verre sont mélangées à la pâte à papier précitée.

25 30. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que la pâte à papier précitée se compose essentiellement de papier journal et de carton ondulé.

30 31. Papier, caractérisé en ce qu'y est incorporée une quantité augmentant la résistance à l'état humide d'un produit de sel d'amine de polymère de polyuréthane réticulé, ledit produit, avant réticulation, consistant essentiellement en un produit de sel d'amine de polymère de polyuréthane flottant formé par réaction de l'ordre de 0,7 à environ 1,2 équivalents, en se basant sur les 35 groupes NCO du prépolymère, d'une cétoxime avec un prépolymère de polyuréthane ayant des groupes NCO libres pour former un prépolymère bloqué à l'oxime, en faisant

réagir ledit prépolymère bloqué avec de l'ordre de 0,6 à environ 1,5 équivalents, en se basant sur les groupes NCO du prépolymère, d'une amine polyfonctionnelle pour former un produit réactionnel d'amine, en faisant réagir ledit produit réactionnel d'amine avec de l'ordre de 1 à environ 10 parties d'un acide pour 100 parties dudit produit réactionnel d'amine pour former un sel d'amine et en diluant ledit sel d'amine avec de l'eau à moins de 60% de produits non volatils au total.

32. Papier selon la revendication 31, caractérisé en ce qu'un additif de papeterie y est incorporé, qui est choisi dans le groupe consistant en latex de styrène-butadiène, latex d'acétate de polyvinyle, latex acryliques et leurs mélanges.

33. Papier selon la revendication 31, caractérisé en ce que des fibres de verre y sont incorporées.

34. Papier selon la revendication 32, caractérisé en ce qu'il est formé d'un mélange de papier journal et de carton ondulé.