

## (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



## (10) Numéro de publication internationale

WO 2013/072586 A1

(43) Date de la publication internationale  
23 mai 2013 (23.05.2013)

(51) Classification internationale des brevets :  
**D21H 19/58** (2006.01)      **D21H 17/66** (2006.01)  
**B41M 5/52** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2012/052272

(22) Date de dépôt international :  
8 octobre 2012 (08.10.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1103520      18 novembre 2011 (18.11.2011)      FR

(71) Déposant : COATEX [FR/FR]; 35 rue Ampère, F-69730 Genay (FR).

(72) Inventeurs : GUILLOT, Murielle; 27 résidence des maronniers, F-59118 Wambrechies (FR). GUERRET, Olivier; Piquegraille, F-46170 Pern (FR). DUPONT, François; 85 rue Deleuvre, F-69004 Lyon (FR).

(74) Mandataire : FIORUCCI, Hélène; 35 rue Ampère, F-69730 Genay (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : SLIGHTLY ANIONIC POLYMERS FOR COATING SLIPS INTENDED FOR INK-JET PRINTING PAPER

(54) Titre : Polymères faiblement anioniques pour sauces de couchage destinées à des papiers pour impression de type jet d'encre.

(57) Abstract : The present invention relates to the use of slightly anionic polymer additives in coating slips containing at least one mineral salt or organic salt or a cationic compound, said slips being intended for ink-jet printing paper. These additives provide the desired thickening action while very substantially improving water retention. The invention also relates to a method for manufacturing such slips and to the resulting slips.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'additifs polymères faiblement anioniques dans ces sauces de couchage contenant au moins un sel minéral ou organique ou un composé cationique, lesdites sauces étant destinées à des papiers pour impression jet d'encre. Ces additifs apportent la fonction d'épaisseur recherchée tout en améliorant très sensiblement la rétention d'eau. L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de telles sauces de même que les sauces ainsi obtenues.

## POLYMERES FAIBLEMENT ANIONIQUES POUR SAUCES DE COUCHAGE DESTINEES A DES PAPIERS POUR IMPRESSION DE TYPE JET D'ENCRE

5 Dans les sauces de couchage destinées à une impression de type jet d'encre, il est nécessaire d'introduire des sels ou des espèces cationiques pour fixer les gouttelettes d'encre à la surface du papier support. Néanmoins, ces produits utilisés en quantité importante peuvent déstabiliser le milieu. La présente invention consiste à mettre en œuvre certains additifs rhéologiques qui permettent à la fois de réguler la viscosité du 10 milieu de façon à éviter tout problème de déstabilisation, et qui permettent en plus d'améliorer avantageusement la rétention d'eau de la sauce.

La technique d'impression par jet d'encre permet une impression d'un papier support au moyen de gouttelettes d'encre. Ces dernières sont éjectées ou propulsées à partir de 15 différents moyens mécaniques vers un support papier, sur lequel elles forment des points qui créent le texte ou l'image correspondant.

Les qualités intrinsèques de cette technologie expliquent son développement rapide : une possibilité d'impression à haute vitesse, sans contact et sans impact, avec une haute 20 définition, donnant ainsi accès à des images couleur de qualité. Indépendamment, les progrès réalisés en électronique et en informatique contribuent à l'amélioration constante des ordinateurs et des appareils photo numériques ; cette évolution des matériels, couplée au faible prix d'achat des imprimantes par jet d'encre, conduit de plus en plus d'utilisateurs vers cette technologie d'impression. Aujourd'hui, cette technologie est 25 utilisée aussi bien par les professionnels que par le grand public pour imprimer des objets aussi divers que des lettres, des rapports, des brochures, des magazines, des cartes postales, des photographies numériques, des étiquettes, des posters,...

A ce jour, on considère qu'il existe 2 familles de support pour jet d'encre : les papiers 30 « ordinaires » et les papiers « spéciaux ». Les premiers sont mis en œuvre pour des impressions de qualité faible à moyenne, à moindre coût. Les seconds sont préconisés lorsqu'on attend un rendu élevé de l'image ou du texte à imprimer, et sont obtenus à des coûts plus élevés. La différence majeure entre ces 2 catégories réside dans l'application d'un revêtement à base aqueuse à la surface du support :

- de faible dépose et avec des composés organiques et minéraux peu coûteux dans le cas des papiers ordinaires ;
- de dépose plus élevée et avec des composés organiques ou minéraux plus élaborés et coûteux dans le cas des papiers spéciaux.

5

Ce revêtement est dénommé « sauce de couchage » : il s'agit d'une formulation aqueuse contenant classiquement de l'eau, au moins une charge minérale, un ou plusieurs liants ainsi que divers additifs. Dans les sauces de couchage destinées aux impressions du type jet d'encre, on peut introduire soit des sels minéraux ou organiques, soit des espèces cationiques, dont la fonction première est de fixer l'encre au moment où celle-ci parvient à la surface du papier sous forme de gouttelettes. Les documents WO 2009 / 110910, WO 2010 / 068193 et WO 2011 / 008218 donnent des exemples de telles formulations contenant des sels alors que le document WO 2007 / 112013 concerne des sauces de couchage contenant des espèces cationiques, l'ensemble de ces documents se rapportant à la technologie jet d'encre.

La charge minérale introduite dans la sauce de couchage est véhiculée sous forme d'une suspension aqueuse. Classiquement, cette charge est un carbonate de calcium mis en suspension dans l'eau au moyen d'un agent dispersant.

20 Les agents dispersants les plus répandus sont des polymères anioniques de faibles poids moléculaires (inférieurs à 10 000 g/mol) qui sont des homopolymères de l'acide acrylique. On pourra citer à cet égard les demandes de brevet FR 2 488 814, FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 100 948, EP 0 129 329, EP 0 542 643 et EP 0 542 644. Mais on peut aussi utiliser des dispersants faiblement anioniques, qui sont des copolymères de bas poids moléculaires de l'acide acrylique avec un monomère du type méthoxy ou hydroxy oxyalkylé ; on en trouvera des exemples dans le document WO 01 / 096007.

30 Ceci étant, lorsqu'on réalise la formulation de la sauce de couchage par mélange entre les différents constituants énumérés plus haut, l'introduction du sel ou du composé cationique peut engendrer un problème lors de l'introduction supplémentaire d'un agent de rhéologie dont la fonction est de réguler la viscosité et d'améliorer la rétention d'eau de ladite sauce. Ces deux paramètres contribuant à la maîtrise du procédé de couchage, à

la qualité de l'étalement sur le papier support et au maintient des composés actifs de la sauce de couchage à la surface du papier.

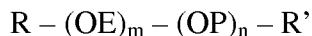
Or les agents de rhéologie classiques sont des polymères généralement anioniques dont 5 il a été observé que leur introduction dans les sauces pour jet d'encre contenant des sels ou un composé cationique provoque une violente réaction de flocculation, traduite par une forte hausse de la viscosité, sans amélioration notable de la rétention d'eau.

La Demanderesse a mis au point l'utilisation d'additifs polymères faiblement anioniques 10 dans ces sauces de couchage, additifs qui, de manière surprenante, apportent la fonction d'épaississement recherchée tout en améliorant très sensiblement la rétention d'eau.

Ces additifs sont des polymères hydrosolubles caractérisés en ce qu'ils sont constitués de, exprimés en % en poids de chacun de leurs monomères :

15

- a) 5 % à 40 %, préférentiellement 5 % à 20 % d'acide (méth)acrylique,
- b) 60 % à 95 %, préférentiellement 80 % à 95 % d'au moins un monomère de formule (I) :



20

(I)

où R est une fonction polymérisable choisie parmi la fonction méthacrylate et méthacryluréthane, OE et OP désignent respectivement les oxydes d'éthylène et de propylène, m et n sont 2 entiers dont l'un au moins est non nul et sont compris au sens large entre 0 et 100, R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 25 atomes de carbone.

Aussi, un premier objet de la présente invention consiste en un procédé de fabrication d'une sauce de couchage destinée à un papier pour impression jet d'encre, comprenant les étapes consistant à :

30

- 1) mélanger une suspension aqueuse d'une charge minérale contenant un agent dispersant, avec au moins un liant,

- 2) introduire dans le milieu au moins un sel organique ou un sel minéral ou au moins un composé cationique, et
- 5 3) introduire dans le milieu au moins un polymère hydrosoluble constitué de, exprimé en % en poids de chacun de ses monomères :
- a) 5 % à 40 %, préférentiellement 5 % à 20 % d'acide (méth)acrylique,
- b) 60 % à 95 %, préférentiellement 80 % à 95 % d'au moins un monomère de formule (I) :



15 où R est une fonction polymérisable choisie parmi la fonction méthacrylate et méthacryluréthane, OE et OP désignent respectivement les oxydes d'éthylène et de propylène disposés de manière régulière ou de manière aléatoire, m et n sont 2 entiers dont l'un au moins est non nul et sont compris au sens large entre 0 et 100, R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

20 Un deuxième objet de la présente invention réside dans l'utilisation, comme agent de stabilisation d'une sauce de couchage destinée à un papier pour impression jet d'encre, contenant de l'eau, au moins une charge minérale en suspension aqueuse en présence d'un agent dispersant, au moins un liant, au moins un sel minéral ou organique ou un composé cationique, d'au moins un polymère hydrosoluble constitué de, exprimé en % en poids de chacun de ses monomères :

- 25 a) 5 % à 40 %, préférentiellement 5 % à 20 % d'acide (méth)acrylique,
- b) 60 % à 95 %, préférentiellement 80 % à 95 % d'au moins un monomère de formule (I) :



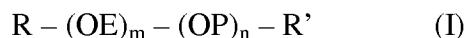
30 où R est une fonction polymérisable choisie parmi la fonction méthacrylate et méthacryluréthane, OE et OP désignent respectivement les oxydes d'éthylène et de propylène, m et n sont 2 entiers dont l'un au

moins est non nul et sont compris au sens large entre 0 et 100, R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Un troisième objet de la présente invention réside dans une sauce de couchage destinée  
5 à un papier pour impression jet d'encre, contenant de l'eau, au moins une charge minérale en suspension aqueuse en présence d'un agent dispersant, au moins un liant, au moins un sel minéral ou un sel organique ou un composé cationique, et au moins un polymère hydrosoluble constitué de, exprimé en % en poids de chacun de ses monomères :

10

- a) 5 % à 40 %, préférentiellement 5 % à 20 % d'acide (méth)acrylique,
- b) 60 % à 95 %, préférentiellement 80 % à 95 % d'au moins un monomère de formule (I) :



15

où R est une fonction polymérisable choisie parmi la fonction méthacrylate et méthacryluréthane, OE et OP désignent respectivement les oxydes d'éthylène et de propylène, m et n sont 2 entiers dont l'un au moins est non nul et sont compris au sens large entre 0 et 100, R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

20

Dans chacun des 3 objets constituant l'invention, selon un mode de réalisation de la présente invention, le polymère hydrosoluble dont il est question est totalement ou partiellement neutralisé.

25

Selon un autre mode de réalisation, sa masse moléculaire en poids, telle que déterminée par GPC, est comprise entre 10 000 g/mol et 10 000 000 g/mol. Dans une première variante de réalisation, on met en œuvre des polymères dits de « basse masse moléculaire » comprise entre 10 000 g/mol et 100 000 g/mol. Dans une seconde variante de réalisation, on utilise des polymères de « haute masse moléculaire » comprise entre 1 000 000 g/mol et 10 000 000 g/mol.

Par « sel », on entend une substance qui se présente sous forme ionique composée de cations et d'anions formant un produit neutre sans charge neutre. Les sels minéraux

proviennent classiquement de roches ; les sels organiques contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Des exemples de sels minéraux sont le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le bromure de calcium, le sulfate de sodium ou des mélanges de ces sels. Des exemples de sels organiques sont l'acétate de sodium, l'acétate de potassium, le citrate de sodium, le citrate de calcium ou des mélanges de ces sels.

5 Dans chacun des 3 objets constituant l'invention, selon un mode de réalisation de l'invention, la sauce de couchage contient au moins un sel minéral qui est le chlorure de calcium.

10 Par « composé cationique » selon la présente invention, on entend un composé présentant une charge positive et ayant pour fonction de fixer l'encre à la surface du papier.

15

Dans chacun des 3 objets constituant l'invention, selon un autre mode de réalisation de l'invention, la sauce de couchage contient un composé cationique qui est choisi parmi les polydadmac, polymadquat ou polyamine.

20 Par « liant », on entend un composé ayant la fonction de coller les particules de charge minérale (ou pigments) entre elles et de maintenir la couche à la surface du papier. A titre d'exemples de liants selon la présente invention, on peut citer les liants hydrosolubles tels que la CMC, la PVOH, l'amidon et/ou les latex synthétiques (styrene-butadiène, styrene-acrylique, acétate de polyvinyl).

25

Par « agent dispersant », on entend un agent ayant la fonction de maintenir les particules de charge minérale en état de dispersion électrostatique. A titre d'exemple, il s'agit de polyacrylates ou de polyphosphates.

30 Dans chacun des 3 objets constituant l'invention, selon un mode de réalisation, la charge minérale est choisie parmi un carbonate de calcium naturel, synthétique ou modifié chimiquement. Selon un mode de réalisation, la charge minérale est un carbonate de calcium naturel.

Le terme « carbonate de calcium » comprend le carbonate de calcium broyé (GCC), c'est-à-dire un carbonate de calcium obtenu à partir de sources naturelles, telles que le calcaire, le marbre, la calcite ou la chaux, ainsi que le carbonate de calcium précipité (PCC), c'est-à-dire une substance synthétisée, généralement obtenue par précipitation suite à une réaction de dioxyde de carbone et d'hydroxyde de calcium (chaux hydratée) dans un environnement aqueux ou par précipitation d'une source de calcium et de carbonate dans de l'eau.

Par « carbonate de calcium modifié chimiquement », on entend un carbonate dont au moins une des propriétés de surface a été modifiée par un traitement à partir d'un agent chimique.

Les suspensions aqueuses de carbonate de calcium sont des suspensions de solides insolubles dans un milieu liquide qui est généralement un mélange d'eau et d'au moins un additif.

Dans chacun des 3 objets constituant l'invention, selon un mode de réalisation de l'invention le dispersant est choisi parmi un dispersant anionique ou cationique.

20 Dans chacun de ses 3 objets qui constituent la présente invention, il est évidemment entendu que l'homme du métier pourra ajouter dans la sauce de couchage tous les additifs qu'il jugera nécessaires, choisis de manière non exhaustive parmi les azurants optiques, les anti-mousses et les biocides.

25

## EXEMPLES

### 30 Exemple 1

Cet exemple illustre la fabrication d'une sauce de couchage destinée à un papier pour impression jet d'encre, ladite sauce contenant un composé cationique. Cet exemple

illustre les effets de différents additifs polymériques mis en oeuvre, sur la rhéologie de ladite sauce ainsi que sur sa rétention d'eau.

Dans chacun des essais n° 1 à 15, on réalise une sauce de couchage par mélange 5 préalable entre une suspension aqueuse de carbonate de calcium, dispersée anioniquement, et commercialisée par la société Omya sous le nom d'Omyajet™ 5020 Me.

On ajoute un polymère cationique commercialisé par la société Coatex™ sous le nom de Topsperse™ 67 K, dans une quantité égale à 7,5 parts en poids sec pour 100 parts en 10 poids sec de carbonate de calcium.

On ajoute ensuite un liant qui est du polyacétate de vinyle commercialisé par la société Celanese sous la dénomination Resyn™ 1190 de manière à avoir 10 parts en poids sec de liant pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium.

On introduit enfin dans la sauce l'additif polymérique à tester ; la quantité utilisée de 15 même que sa composition sont données plus avant.

Les sauces sont réalisées avec un extrait sec de 45,5% et ont un pH ajusté à 8,5.

Pour chaque sauce, on détermine alors sa viscosité Brookfield™ à 25°C et à 100 tours 20 par minute selon la technique bien connue de l'homme du métier, de même que la valeur de sa rétention d'eau, déterminée selon le protocole ci-après.

La rétention d'eau est déterminée grâce à un appareil du type AAGWR commercialisé par la société GRADEK™. Cet appareil est constitué d'une chambre de mesure dans laquelle on dispose un papier test dénommé "Test Blotter Paper", recouvert par une toile plastique perforée dénommée "Test Filter PCTE", le papier et la toile étant 25 commercialisés par la société GRADEK™. La taille des perforations est de 2 µm.

On introduit ensuite dans la chambre 10 ml de la sauce de couchage à tester.

L'appareil AAGWR permet d'exercer une certaine pression sur la sauce de couchage, conduisant tout ou partie de l'eau et des substances hydrosolubles contenues dans la sauce à traverser la toile plastique perforée et à migrer dans le papier test.

30 Concrètement, on applique une pression de 1,5 bar pendant 90 secondes.

La différence entre le poids du papier test avant l'expérience  $P_0$ , et après l'expérience  $P_1$ , donne le poids d'eau et des substances hydrosolubles contenues dans sauce de couchage et qui ont migré dans le papier test au cours de l'expérience.

La différence entre le poids du papier test avant l'expérience  $P_0$ , et après l'expérience  $P_1$ , donne le poids d'eau et des substances hydrosolubles contenues dans sauce de couchage et qui ont migré dans le papier test au cours de l'expérience.

5 A cette différence  $P_1 - P_0$  est appliqué un facteur de correction ramenant la valeur de rétention d'eau au  $m^2$  de papier test.

A des valeurs plus élevées correspondent des rétentions d'eau moins bonnes.

#### Essai n° 1

10 Cet essai sert de référence et ne met pas en œuvre d'additif polymérique

#### Essai n° 2

15 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,6 part en poids sec d'un agent de rhéologie fréquemment utilisé dans les sauces de couchage : une carboxy méthyl cellulose commercialisée par la société BASF<sup>TM</sup> sous le nom Finnfix<sup>TM</sup> 10.

#### Essai n° 3

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,2 parts en poids sec de Finnfix<sup>TM</sup> 10.

20 Essai n° 4

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,6 part en poids sec d'un agent de rhéologie fréquemment utilisé dans les sauces de couchage : il s'agit d'une autre carboxy méthyl cellulose commercialisée par la société BASF<sup>TM</sup> sous le nom Finnfix<sup>TM</sup> 30.

25

#### Essai n° 5

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,2 parts en poids sec de Finnfix<sup>TM</sup> 30

#### Essai n° 6

30 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,6 part en poids sec d'un agent de rhéologie fréquemment utilisé dans les sauces de couchage : il s'agit d'une émulsion aqueuse d'un polymère acrylique commercialisé par la société Coatex<sup>TM</sup> sous le nom Rheocoat<sup>TM</sup> 66.

Essai n° 7

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,2 parts en poids sec de Rheocoat™ 66.

5 Essai n° 8

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,6 part en poids sec d'un agent de rhéologie fréquemment utilisé dans les sauces de couchage : il s'agit d'une émulsion aqueuse d'un polymère acrylique associatif commercialisé par la société Coatex™ sous le nom Rheocoat™ 73.

10

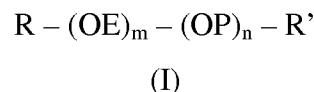
Essai n° 9

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,2 parts en poids sec de Rheocoat™ 73.

15 Essai n° 10

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,8 part en poids sec d'un copolymère constitué de, exprimé en % en poids de chacun de ses monomères :

- 20 a) 8 % d'acide acrylique, 2,5 % d'acide méthacrylique,  
b) 89,5 % d'un monomère de formule (I) :



25 où R est la fonction méthacrylate, OE et OP désignent respectivement les oxydes d'éthylène et de propylène, n = 48 et m = 16, R' désigne l'hydrogène

de masse moléculaire moyenne en poids, déterminé par GPC, égale à 1 800 000 g/mol.

30

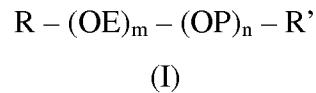
Essai n° 11

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,2 parts en poids sec du copolymère selon l'essai n° 10.

Essai n° 12

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,8 parts en poids sec d'un copolymère constitué de, exprimé en % en poids de chacun de ses monomères :

- 5 a) 6 % d'acide acrylique, 1,8 % d'acide méthacrylique,  
b) 92,2 % d'un monomère de formule (I) :



10 où R est la fonction méthacrylate, OE et OP désignent respectivement les oxydes d'éthylène et de propylène, n = 0 et m = 45, R' désigne le radical méthyle.

de masse moléculaire moyenne en poids, déterminé par GPC, égale à 5 000 000 g/mol.

15

Essai n° 13

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,2 parts en poids sec du copolymère selon l'essai n° 12.

20 Essai n° 14

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,8 part en poids sec du copolymère selon l'essai n° 10, mais de masse moléculaire moyenne en poids égale à 4 200 000 g/mol.

Essai n° 15

25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,2 parts en poids sec du copolymère selon l'essai n° 14

Les valeurs de la viscosité Brookfield<sup>TM</sup> (B<sub>k</sub> en mPa.s) et de la rétention d'eau (AA GWR en %) ont été reportées dans le tableau 1, de même que la quantité en parts en 30 poids sec de l'additif polymérique testé (parts).

Essai n°	1	2	3	4	5
REFérence Art Antérieur INvention	REF	AA	AA	AA	AA
Parts	0	0,6	1,2	0,6	1,2
Bk (mPa.s)	970	2100	1550	1760	1560
AA GWR (g/m <sup>2</sup> )	320	> 600	> 1200	> 700	> 1300

Essai n°	6	7	8	9	10
REFérence Art Antérieur INvention	AA	AA	AA	AA	IN
Parts	0,6	1,2	0,6	1,2	0,8
Bk (mPa.s)	2100	3000	2200	3210	1425
AA GWR (g/m <sup>2</sup> )	> 1000	> 1400	> 1200	> 1100	170

Essai n°	11	12	13	14	15
REFérence Art Antérieur INvention	IN	IN	IN	IN	IN
Parts	1,2	0,8	1,2	0,8	1,2
Bk (mPa.s)	1690	1260	1700	2035	2210
AA GWR (g/m <sup>2</sup> )	120	235	145	230	140

> signifie que du carbonate de calcium a traversé le filtre, ce carbonate ayant été détecté par un test à l'acide

5

### Tableau 1

Seuls les polymères selon l'invention conduisent à des valeurs de rétention d'eau largement inférieures à celles obtenues pour la référence et l'art antérieur et ce, pour des valeurs de viscosité Brookfield<sup>TM</sup> tout à fait acceptables.

10

### Exemple 2

Cet exemple illustre la fabrication d'une sauce de couchage destinée à un papier pour impression jet d'encre, ladite sauce contenant un sel. Cet exemple illustre les effets de

différents additifs polymériques mis en oeuvre, sur la rhéologie de ladite sauce ainsi que sur sa rétention d'eau.

Dans chacun des essais n° 16 à 20, on réalise une sauce de couchage par mélange d'une 5 suspension aqueuse à 78 % en poids sec de carbonate de calcium, contenant un dispersant anionique et commercialisé par la société Omya<sup>TM</sup> sous la dénomination Hydrocarb<sup>TM</sup> 90 et de 10 parts en poids sec de chlorure de calcium.

On introduit ensuite le liant Resyn<sup>TM</sup> 1190. Le mélange est réalisé de manière à avoir 10 100 parts en poids sec de carbonate de calcium pour 10 parts en poids sec de liant.

On introduit ensuite dans la sauce l'additif polymérique à tester ; la quantité utilisée de même que sa composition sont données plus avant.

Les sauces sont réalisées avec un extrait sec de 60 % et ont un pH ajusté à 8,5.

15 Pour chaque sauce, on détermine alors sa viscosité Brookfield<sup>TM</sup> à 25°C et à 100 tours par minute selon la technique bien connue de l'homme du métier, de même que la valeur de sa rétention d'eau, déterminée selon le protocole décrit précédemment.

#### Essai n° 16

20 Cet essai sert de référence et ne met pas en œuvre d'additif polymérique

#### Essai n° 17

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1 part en poids sec du copolymère selon les essais 14 et 15.

25

#### Essai n° 18

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1 part en poids sec d'un copolymère constitué de, exprimé en % en poids de chacun de ses monomères :

30

a) 12,8 % d'acide acrylique,

b) 87,2 % d'un monomère de formule (I) dans lequel R est la fonction méthacrylate, R' désigne l'hydrogène, n = 48, m = 16,

de masse moléculaire moyenne en poids égale à 45 000 g/mol, et dont 100 % de ses sites carboxyliques sont neutralisés par l'ion sodium.

Essai n° 19

5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,5 part en poids sec du copolymère selon les essais 14, 15 et 17, et 0,2 part en poids sec du copolymère selon l'essai n° 18.

Essai n° 20

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1 part en poids sec du copolymère selon les essais 12 et 13.

Les valeurs de la viscosité Brookfield™ (Bk en mPa.s) et de la rétention d'eau (AA GWR en %) ont été reportées dans le tableau 2, de même que la quantité en parts en poids sec de l'additif polymérique testé (parts).

15

Essai n°	16	17	18	19	20
REFérence Art Antérieur INvention	REF	IN	IN	IN	IN
Parts	0	1,0	1,0	0,5+0,2	1,0
Bk (mPa.s)	1520	900	900	730	950
AA GWR (g/m <sup>2</sup> )	> 730	140	250	360	210

> signifie que du carbonate de calcium a traversé le filtre, ce carbonate ayant été détecté par un test à l'acide

**Tableau 2**

20

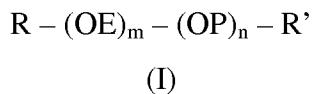
Seuls les polymères selon l'invention conduisent à des valeurs de rétention d'eau largement inférieures à celles obtenues pour la référence et l'art antérieur et ce, pour des valeurs de viscosité Brookfield™ tout à fait acceptables.

**REVENDICATIONS**

1 - Procédé de fabrication d'une sauce de couchage destinée à un papier pour impression jet d'encre, comprenant les étapes constituant à :

5

- 1) mélanger une suspension aqueuse d'une charge minérale contenant un agent dispersant, avec au moins un liant,
- 2) introduire dans le milieu au moins un sel organique ou un sel minéral ou au moins 10 un composé cationique, et
- 3) introduire dans le milieu au moins un polymère hydrosoluble constitué de, exprimé en % en poids de chacun de ses monomères :
  - 15 a) 5 % à 40 %, préférentiellement 5 % à 20 % d'acide (méth)acrylique,
  - b) 60 % à 95 %, préférentiellement 80 % à 95 % d'au moins un monomère de formule (I) :



20 où R est une fonction polymérisable choisie parmi la fonction méthacrylate et méthacryluréthane, OE et OP désignent respectivement les oxydes d'éthylène et de propylène, m et n sont 2 entiers dont l'un au moins est non nul et sont compris au sens large entre 0 et 100, R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

25

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble est totalement ou partiellement neutralisé.

30 3 - Procédé selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble présente une masse moléculaire en poids comprise entre 10 000 g/mol et 10 000 000 g/mol.

4- Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble présente une masse moléculaire en poids qui varie entre 10 000 g/mol et 100 000 g/mol,

5- Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble présente une masse moléculaire en poids qui varie entre 1 000 000 g/mol et 10 000 000 g/mol.

5

6 - Procédé selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le sel minéral ou organique est le chlorure de calcium.

7 - Procédé selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé 10 cationique est choisi parmi les polydadmac, polymadquat ou polyamine.

8 - Procédé selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la charge minérale est choisie parmi un carbonate de calcium naturel, synthétique ou modifié chimiquement

15 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la charge minérale est un carbonate de calcium naturel.

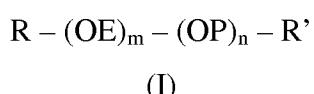
10 - Procédé selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le dispersant est anionique ou cationique.

20

11 – Utilisation d’au moins un polymère hydrosoluble, comme agent de stabilisation d’une sauce de couchage destinée à un papier pour impression jet d’encre, la dite sauce de couchage contenant de l’eau, au moins une charge minérale en suspension aqueuse en présence d’un agent dispersant, au moins un liant, au moins un sel minéral ou un sel organique ou un composé cationique, ledit au moins un polymère hydrosoluble étant constitué de, exprimé en % en poids de chacun de ses monomères :

30

- a) 5 % à 40 %, préférentiellement 5 % à 20 % d’acide (méth)acrylique,
- b) 60 % à 95 %, préférentiellement 80 % à 95 % d’au moins un monomère de formule (I) :



où R est une fonction polymérisable choisie parmi la fonction méthacrylate et méthacryluréthane, OE et OP désignent respectivement

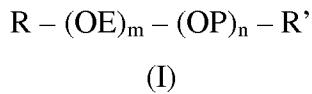
les oxydes d'éthylène et de propylène, m et n sont 2 entiers dont l'un au moins est non nul et sont compris au sens large entre 0 et 100, R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

5 12 - Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polymère hydrosoluble est totalement ou partiellement neutralisé.

13 - Utilisation selon une des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que le polymère hydrosoluble présente une masse moléculaire en poids comprise entre 10 000 10 g/mol et 10 000 000 g/mol.

14 - Sauce de couchage destinée à un papier pour impression jet d'encre, contenant de l'eau, au moins une charge minérale en suspension aqueuse en présence d'un agent dispersant, au moins un liant, au moins un sel minéral ou un sel organique ou un 15 composé cationique, et au moins un polymère hydrosoluble constitué de, exprimé en % en poids de chacun de ses monomères :

- 20 a) 5 % à 40 %, préférentiellement 5 % à 20 % d'acide (méth)acrylique,  
b) 60 % à 95 %, préférentiellement 80 % à 95 % d'au moins un monomère de formule (I) :



25 où R est une fonction polymérisable choisie parmi la fonction méthacrylate et méthacryluréthane, OE et OP désignent respectivement les oxydes d'éthylène et de propylène, m et n sont 2 entiers dont l'un au moins est non nul et sont compris au sens large entre 0 et 100, R' désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

30 15 - Sauce selon la revendication 14, caractérisée en ce que le polymère hydrosoluble présente une masse moléculaire en poids comprise entre 10 000 g/mol et 10 000 000 g/mol.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/052272

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. D21H19/58 B41M5/52 D21H17/66  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
D21H B41M C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 950 061 A1 (COATEX [FR]) 18 March 2011 (2011-03-18) claims 2-6 -----	1-15
A	WO 99/41086 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 19 August 1999 (1999-08-19) claims 1-32 -----	1-15
A	FR 2 810 261 A1 (COATEX SA [FR]) 21 December 2001 (2001-12-21) claims 1-17 -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

8 January 2013

18/01/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ponsaud, Philippe

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
FR 2950061	A1	18-03-2011	CN	102574959 A	11-07-2012
			EP	2475694 A1	18-07-2012
			FR	2950061 A1	18-03-2011
			KR	20120051766 A	22-05-2012
			US	2011065836 A1	17-03-2011
			WO	2011030191 A1	17-03-2011
WO 9941086	A1	19-08-1999	US	6025068 A	15-02-2000
			WO	9941086 A1	19-08-1999
FR 2810261	A1	21-12-2001	AU	6762701 A	24-12-2001
			AU	2001267627 B2	03-08-2006
			BR	0111616 A	18-03-2003
			CA	2410518 A1	20-12-2001
			EP	1294476 A1	26-03-2003
			EP	1762297 A2	14-03-2007
			EP	1795265 A2	13-06-2007
			FR	2810261 A1	21-12-2001
			MX	PA02012162 A	06-06-2003
			NO	20025809 A	22-01-2003
			TW	552337 B	11-09-2003
			US	2004019148 A1	29-01-2004
			US	2005143511 A1	30-06-2005
			UY	26773 A1	31-01-2002
			WO	0196007 A1	20-12-2001
			ZA	200300153 A	10-02-2004

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052272

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

INV. D21H19/58 B41M5/52 D21H17/66  
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
D21H B41M C08L C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 950 061 A1 (COATEX [FR]) 18 mars 2011 (2011-03-18) revendications 2-6 -----	1-15
A	WO 99/41086 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 19 août 1999 (1999-08-19) revendications 1-32 -----	1-15
A	FR 2 810 261 A1 (COATEX SA [FR]) 21 décembre 2001 (2001-12-21) revendications 1-17 -----	1-15



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 janvier 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/01/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ponsaud, Philippe

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052272

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
FR 2950061	A1 18-03-2011	CN	102574959 A		11-07-2012
		EP	2475694 A1		18-07-2012
		FR	2950061 A1		18-03-2011
		KR	20120051766 A		22-05-2012
		US	2011065836 A1		17-03-2011
		WO	2011030191 A1		17-03-2011
<hr/>					
WO 9941086	A1 19-08-1999	US	6025068 A		15-02-2000
		WO	9941086 A1		19-08-1999
<hr/>					
FR 2810261	A1 21-12-2001	AU	6762701 A		24-12-2001
		AU	2001267627 B2		03-08-2006
		BR	0111616 A		18-03-2003
		CA	2410518 A1		20-12-2001
		EP	1294476 A1		26-03-2003
		EP	1762297 A2		14-03-2007
		EP	1795265 A2		13-06-2007
		FR	2810261 A1		21-12-2001
		MX	PA02012162 A		06-06-2003
		NO	20025809 A		22-01-2003
		TW	552337 B		11-09-2003
		US	2004019148 A1		29-01-2004
		US	2005143511 A1		30-06-2005
		UY	26773 A1		31-01-2002
		WO	0196007 A1		20-12-2001
		ZA	200300153 A		10-02-2004
<hr/>					