

①⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①⑪ Numéro de publication:

0 261 039
B1

①⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:
12.12.90

⑤① Int. Cl.⁵: **D21H 19/56, C09C 3/10**

②① Numéro de dépôt: **87420222.9**

②② Date de dépôt: **19.08.87**

⑤④ **Compositions pigmentaires complexes pour l'enduction du papier.**

③⑩ Priorité: **22.08.86 FR 8612099**

④③ Date de publication de la demande:
23.03.88 Bulletin 88/12

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
12.12.90 Bulletin 90/50

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE DE ES GB IT NL SE

⑤⑥ Documents cités:
EP-A- 0 100 947
FR-A- 2 387 911

CHEMICAL ABSTRACTS,
vol. 103, no. 20, 18 novembre 1985, page 89, abrégé
no. 162097j, Columbus, Ohio, US; &
JP-A-60 99 334 (KURARAY CO., LTD) 03-06-1985

⑦③ Titulaire: **Société COATEX, Société Anonyme, 35 Cours**
Aristide Briand, F-69300 Caluire(FR)

⑦② Inventeur: **Gonnet, Olivier, Les Douze**
Saint-Jean-de-Thurigneux,
F-01390 Saint-Andre-de-Corsy(FR)
Inventeur: **Vallas, Jean, 416, Allée du 11 Novembre,**
F-69300 Caluire(FR)

EP 0 261 039 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne des compositions pigmentaires complexes pour l'enduction du papier, contenant en haute concentration un ou plusieurs pigments et disposant d'une viscosité basse et stable dans le temps.

Depuis longtemps déjà, l'homme de l'art dispose pour l'enduction du papier de compositions pigmentaires comportant des pigments, plus généralement d'un type donné tel que le kaolin, contenant des quantités plus ou moins importantes d'argiles, une phase aqueuse dans laquelle sont dispersés ces pigments, au moins un agent liant qui peut être hydrodispersé ou hydrosoluble, d'origine naturelle tel que l'amidon, la caséine, la carboxyméthylcellulose, et / ou synthétique tel que les émulsions styrène-butadiène, styrène-acrylate, copolymères vinyliques, et un agent dispersant tel que par exemple un polyphosphate.

Or, les techniques d'enduction du papier ayant rapidement évolué parce que les technologies appropriées se sont améliorées et que les vitesses d'enduction ont augmenté, il s'est imposé à l'utilisateur que les compositions pigmentaires pour l'enduction du papier devaient simultanément contenir la plus faible quantité d'eau possible pour diminuer l'énergie thermique consommée lors du séchage et disposer des caractéristiques rhéologiques les plus favorables à l'opération d'enduction, c'est-à-dire être dans un état de faible viscosité à haut gradient de vitesse pour permettre une enduction beaucoup plus rapide ou bien encore permettre à faible taux de cisaillement d'avoir toujours une viscosité faible pour pouvoir manipuler aisément la composition d'enduction, en particulier dans les opérations de tamisage précédant l'opération d'enduction.

Les compositions pigmentaires pour l'enduction du papier ont beaucoup évolué ces dernières années pour répondre aux progrès technologiques (augmentation importante des vitesses) et aux impératifs de productivité, de qualité et de coûts. Cette évolution des compositions pour enduction est manifeste, non seulement par la réduction de la quantité d'eau, c'est-à-dire par l'augmentation de la concentration en matières pigmentaires, mais encore par l'usage de polyacrylates des métaux alcalins ou d'ammonium comme agents dispersants. Ainsi, et par ces moyens, les pigments devraient être maintenus après leur délitage mécanique dans un état dispersé satisfaisant pour que la composition d'enduction soit suffisamment fluide.

A ce titre, le brevet français 2 185 721 décrit des compositions pigmentaires pour l'enduction du papier dont l'agent dispersant est choisi parmi les polymères d'acide acrylique complètement neutralisés par une solution alcaline d'hydroxyde de sodium. Or, de tels agents dispersants présentent des inconvénients qui sont considérés comme majeurs car ils se sont révélés difficiles d'emploi dans certaines compositions pigmentaires actuellement utilisées dans l'enduction du papier, tant ils se sont montrés sensibles aux variations du pH de la phase aqueuse de la dispersion pigmentaire de l'environnement ionique desdites compositions, cette sensibilité étant décelée par l'augmentation rapide et irréversible de la viscosité et, dans certains cas, une prise en masse des compositions d'enduction.

Car les compositions pigmentaires mises actuellement à la disposition de l'homme de l'art pour l'enduction du papier ont également beaucoup évolué par leur formulation pigmentaire, étant entendu qu'elles mettent de plus en plus souvent en oeuvre des mélanges de pigments comportant, non plus du kaolin seul ou associé à des argiles, mais du kaolin et/ou du carbonate de calcium pigmentaire et/ou du talc et/ou du dioxyde de titane, changeant l'état ionique de la phase aqueuse et que, lors de leur préparation et de leur mélange précédant l'enduction du papier et/ou de leur stockage, se manifeste l'augmentation déjà évoquée des viscosités et la prise en masse dans certains cas desdites compositions, en particulier quand il y a mélange de pigments.

Ainsi, ces agents dispersants se sont dévoilés à l'usage incapables de résoudre ou de surmonter les inconvénients provoqués au sein des compositions pour l'enduction du papier par la présence de mélanges de pigments plus ou moins compatibles entre eux, mais dont cette présence est nécessaire dans lesdites compositions pour la qualité du papier après couchage.

Toutefois, dans un autre domaine, la Demanderesse, qui s'est antérieurement heurtée au phénomène d'augmentation des viscosités lors du broyage de matières minérales en un milieu aqueux, a déjà préconisé avec succès dans ce domaine l'usage d'un agent de broyage, polymère éthylénique, permettant d'augmenter la concentration en matière minérale dans la suspension soumise au broyage tout en maintenant une viscosité basse et stable dans le temps, c'est-à-dire pendant le broyage et le stockage prolongé (un mois) des suspensions broyées.

A cet égard, le brevet français 2 531 444 décrit un agent de broyage constitué par un polymère et/ou copolymère d'acides éthyléniques dont les fonctions acides sont partiellement neutralisés par au moins un agent de neutralisation disposant d'au moins une fonction monovalente avec un taux de neutralisation pouvant varier entre 0,40 et 0,96 et préférentiellement entre 0,50 et 0,75, la nature du cation neutralisant n'étant pas essentielle, le caractère important étant l'acidité libre après neutralisation.

Or, quand ledit agent de broyage, comme le préconise l'art antérieur, est introduit dans une composition pigmentaire destinée à l'enduction du papier comportant à la plus haute concentration, par exemple 70%, un seul pigment, tel que par exemple le kaolin, ou plusieurs pigments, tels que par exemple du carbonate de calcium pigmentaire et du dioxyde de titane, il se produit une augmentation très importante de la viscosité allant dans certains cas extrêmes jusqu'à la prise en masse de ladite composition, alors que, en raison de son comportement en tant qu'agent de broyage, on pouvait attendre une baisse de la viscosité.

A ce même égard, le brevet français 2 539 137 décrit aussi un agent de broyage formé d'un polymère et/ou d'un copolymère d'acides éthyléniques dont les fonctions acides sont complètement et simultanément neutralisées par au moins un agent de neutralisation disposant d'une fonction monovalente et par au moins un agent de neutralisation disposant d'une fonction polyvalente, le taux de neutralisation de l'agent disposant d'une fonction monovalente étant compris entre 0,40 et 0,95, préférentiellement entre 0,60 et 0,90 et le taux de neutralisation de l'agent disposant d'une fonction polyvalente étant compris entre 0,60 et 0,05, préférentiellement entre 0,40 et 0,10.

Or, quand cet agent de broyage est mis en oeuvre selon la pratique de l'art antérieur comme agent dispersant dans des compositions pigmentaires destinées à l'enduction du papier comportant à une plus haute concentration un seul pigment (kaolin, par exemple Dinkie A lump à 68% de concentration) ou un mélange de plusieurs pigments (carbonate de calcium et dioxyde de titane), il se produit une évolution rapide et irréversible des caractéristiques rhéologiques de ces compositions, se manifestant par une forte augmentation de leur viscosité et, dans certains cas, par leur prise en masse, en particulier quand il y a mélange de pigment, même quand l'une d'entre eux est présent en très faible proportion.

"Dans ce même esprit, le brevet japonais JP-(A) 6 099 334 décrit un agent dispersant réalisé par copolymérisation d'anhydride maléique et d'isobutylène dont les fonctions acides sont complètement et simultanément occupées par les ions Ca^{2+} et Na^{+} (selon un ratio 0,7/0,3). Mais, dès lors que le dispersant est mis en oeuvre dans des compositions pigmentaires destinées à l'enduction du papier selon les conditions précitées se produit le même phénomène de détérioration des caractéristiques rhéologiques de ces compositions (viscosité non mesurable à cause d'une prise en masse)."

Dès lors, l'invention a pour but de remédier aux inconvénients précités par la mise au point de compositions pigmentaires complexes pour l'enduction du papier, dans lesquelles est introduit un agent dispersant conférant aux dites compositions une viscosité basse et stable dans le temps et une excellente compatibilité entre pigments, évitant toute prise en masse.

Selon l'invention, les compositions pigmentaires complexes pour l'enduction du papier, comprenant une phase aqueuse, au moins un pigment d'origine minérale, un agent liant, divers additifs usuels bien connus et un agent dispersant constitué par des polymères carboxyliques hydrosolubles sous une forme salifiée, obtenues par les procédés connus de polymérisation, se caractérisent en ce que l'agent dispersant

a) dispose d'une viscosité spécifique comprise entre 0,25 et 2 (mesurée sous la forme de sel de sodium),

b) est salifié à un taux d'au moins 0,60 par au moins un agent de salification disposant d'une fonction polyvalente.

Pour permettre la meilleure compréhension de l'objet de l'invention, il est souhaitable de rappeler qu'un agent de salification polyvalent possède la capacité de s'associer à autant de fonctions carboxyliques du polymère que son cation possède de valences.

Parce que la Demanderesse a été conduite à poursuivre ses recherches dans le domaine des agents dispersants destinés aux compositions pigmentaires pour l'enduction du papier et, par là même, à multiplier les essais industriels, elle a été amenée à observer d'abord puis à vérifier ensuite qu'il était possible de réaliser des compositions pigmentaires pour l'enduction du papier plus concentrées en matières sèches que celles réalisées selon l'art antérieur, de formulation pigmentaire complexe mettant en oeuvre des mélanges de pigments et de viscosité faible et très stable dans le temps exempte de toute prise en masse. Ces conditions sont obtenues quand l'agent dispersant est un polymère carboxylique hydrosoluble dont 60% au moins des fonctions carboxyliques sont salifiées par un agent salifiant approprié disposant d'une fonction polyvalente, étant constaté qu'à moins de 60% des fonctions carboxyliques salifiées avec ledit agent et, a fortiori avec un agent monovalent, ledit polymère mis en oeuvre comme agent dispersant dans des compositions pigmentaires complexes destinées à l'enduction du papier provoque une augmentation de leur viscosité et leur prise en masse dans certains cas.

Les polymères carboxyliques constituant l'agent dispersant selon l'invention résultent de la polymérisation en présence d'agents de transfert selon les procédés connus en milieu aqueux, alcoolique, hydroalcoolique, aromatique ou aliphatique de l'un au moins des monomères suivants :

acide acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, hydroxy-acrylique, l'acroléine, l'acrylamide, l'acrylonitrile, les esters des acides acryliques et méthacryliques et, en particulier, les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, propyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, les imidazoles, vinylpyrrolidone, vinylcaprolactame, l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, le diisobutylène, l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, la méthylvinylcétone.

Les agents de transfert mis en oeuvre au cours de la polymérisation sont ceux bien connus de l'homme de l'art tels que par exemple l'isopropanol, le tertiododécylmercaptan, l'acide thioglycolique et ses esters, le n-dodécylmercaptan, l'acide de 2 mercaptopropionique, le thiodiéthanol.

Ainsi, le milieu de polymérisation peut être l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, ou encore le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'hexane, l'heptane, le benzène, le toluène, le xylène,

les acides acétiques, tartrique, lactique, citrique, gluconique, glucoheptonique, les solvants halogénés comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, le chlorure de méthyle, les éthers de l'éthylèneglycol et du propylèneglycol.

Les polymères carboxyliques hydrosolubles selon l'invention ont généralement une viscosité spécifique (mesurée sous la forme du sel de sodium) préférentiellement comprise entre 0,30 et 1,0.

La viscosité spécifique des polymères et/ou copolymères carboxyliques, qui est symbolisée par la lettre " η ", est déterminée de la manière suivante :

on prépare une solution de polymère et/ou copolymère carboxylique neutralisé à 100% (taux de neutralisation : 1) par l'hydroxyde de sodium pour la mesure, par dissolution de 50 g sec du polymère et/ou copolymère dans un litre d'une solution d'eau distillée contenant 60 g de NaCl. Puis on mesure avec un viscosimètre capillaire de constante de Baume égale à 0,000105 placé dans un bain thermostaté à 25° C, le temps d'écoulement d'un volume donné de la solution précitée contenant le polymère et/ou copolymère carboxylique alcalin, ainsi que le temps d'écoulement du même volume de solution aqueuse de Chlorure de Sodium dépourvue dudit polymère et/ou copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité " η " grâce à la relation suivante :

$$\eta = \frac{(\text{temps d'écoulement de la solution de polymère}) - (\text{temps d'écoulement de la solution NaCl})}{\text{temps d'écoulement de la solution NaCl}}$$

Le tube capillaire est généralement choisi de telle manière que le temps d'écoulement de la solution de NaCl, dépourvue de polymère et/ou copolymère, soit d'environ 90 à 100 secondes, donnant ainsi des mesures de viscosité spécifique d'une très bonne précision.

L'agent salifiant disposant d'une fonction polyvalente est choisi dans le groupe constitué par l'un au moins des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le calcium, le magnésium, le zinc, le cuivre, le plomb, ainsi que par les cations trivalents dont en particulier l'aluminium, le chrome, ou encore par des cations de valence supérieure.

La salification de l'agent dispersant selon l'invention par au moins un agent de salification disposant d'une fonction polyvalente peut être réalisée à un taux compris dans l'intervalle de 0,6 à 1,0.

Dès que la salification d'au moins 60% des sites acides par au moins un agent salifiant disposant d'une fonction polyvalente est effectuée, les sites acides restants peuvent être maintenus dans cet état acide ou bien salifiés complètement selon l'art connu par un quelconque agent salifiant à fonction monovalente, tels que les cations alcalins, en particulier le lithium, le sodium, le potassium et par assimilation l'ammonium ou encore par une amine.

L'agent dispersant est introduit dans les compositions pigmentaires à une concentration de 0,10 à 1,5 et préférentiellement de 0,15 à 1,0 pour cent en poids par rapport aux pigments secs.

Outre l'agent dispersant selon l'invention, lesdites compositions contiennent des pigments, seuls ou en mélange, choisis parmi ceux connus de l'homme de métier, tels que par exemple kaolin, carbonate de calcium, talc, dioxyde de titane, hydroxyde d'aluminium.

De plus, les compositions pigmentaires selon l'invention contiennent au moins un agent liant et/ou rétenteur d'eau choisi parmi les liants d'origine naturelle ou synthétique, les premiers tels que par exemple l'amidon, la carboxyméthylcellulose, l'alcool polyvinylique qui jouent également le rôle de rétenteur d'eau, étant mis en solution aqueuse, les autres tels que par exemple les copolymères styrène-butadiène ou styrène-acrylate, se présentant sous la forme d'une émulsion aqueuse.

L'agent liant et/ou rétenteur d'eau est introduit dans les compositions pigmentaires selon l'invention à raison de 7 à 20 pour cent en poids par rapport aux pigments secs.

De même, les compositions pigmentaires selon l'invention peuvent également contenir de manière connue des additifs usuels, tels que des agents anti-mousse, des azurants optiques, des agents biocides, des colorants, des hydroxydes alcalins...

Les additifs usuels sont introduits dans les compositions pigmentaires selon les quantités nécessaires à chaque cas d'espèce pour obtenir les propriétés désirées par le formulateur, ces quantités étant bien connues de l'homme de l'art.

En pratique, les compositions pigmentaires selon l'invention peuvent contenir, exprimées en pour cent en poids par rapport à la masse pigmentaire minérale anhydre :

- a) de 0,10 à 1,5 et préférentiellement de 0,15 à 1,0 pour cent de l'agent dispersant,
- b) de 7 à 20 pour cent de l'agent liant et/ou rétenteur d'eau,
- c) éventuellement des additifs usuels selon les pour cent connus.

Les compositions pigmentaires selon l'invention sont préparées selon les procédés connus de l'homme de l'art.

Ainsi et contrairement à l'art antérieur, les compositions pigmentaires selon l'invention constituent un progrès considérable dans le domaine de l'enduction du papier par les faits, non seulement qu'elles contiennent une formulation pigmentaire complexe (mélange de pigments) et à concentration plus élevée, mais encore qu'elles disposent des caractéristiques rhéologiques les plus favorables à l'opération d'enduction, c'est-à-dire être dans un état de faible viscosité à haut gradient de vitesse mais aussi les plus favorables aux opérations de manipulation telles que tamisage, transfert par pompe, c'est-à-dire permettre d'avoir toujours une faible viscosité à faible taux de cisaillement.

L'invention sera mieux comprise grâce à l'illustration qui en est faite à travers les exemples suivants.

Exemple 1

Cet exemple poursuit le but d'illustrer comparativement l'art antérieur et l'invention.

Pour ce faire, on a préparé selon les procédés connus des compositions pigmentaires pour l'enduction du papier en faisant usage, pour les unes d'agents dispersants bien connus, pour les autres d'agents dispersants objets de l'invention.

Dans un premier groupe d'essais (essais 1 et 2), a été déterminé pour un pH donné classiquement pratiqué dans l'industrie papetière, l'intervalle de concentration optimale d'agent dispersant selon l'invention à introduire dans lesdites compositions pour leur conférer une viscosité très faible et constante.

L'essai 1 concerne des compositions pigmentaires dont le pigment, kaolin Dinkie A lump (English China Clay, Grande Bretagne), est mis en suspension dans l'eau à raison de 71% en poids par rapport à la masse totale en présence de polyacrylate de sodium de viscosité spécifique 0,4 (taux de salification 1), agent dispersant de l'art antérieur introduit dans lesdites compositions à des taux croissants exprimés en pour cent en poids de sec/sec.

L'essai 2 concerne des compositions pigmentaires contenant 71% en poids par rapport à la masse totale de kaolin Dinkie A lump en suspension dans l'eau en présence d'un polymère acrylique de viscosité spécifique 0,4, salifié à un taux de 0,7 par Ca^{2+} et à un taux de 0,3 par Na^{+} , agent dispersant selon l'invention introduit dans lesdites compositions selon des taux croissants exprimés en pour cent en poids de sec/sec.

Le pH de ces compositions était réglé sur $7,4 \pm 0,1$.

Toutes ces compositions pigmentaires ont été soumises à des mesures de viscosités Brookfield à des vitesses de rotation de 10 tours et 100 tours par minute avec un mobile approprié selon les viscosités, ces viscosités étant mesurées à la fin de la préparation.

Tous les résultats concernant les compositions précitées ont été consignés dans le tableau I ci-après et sont illustrés par la figure 1.

TABLEAU I

Essais N°	viscosité Brookfield en mPa·s(cP)	% en poids de dispersant en sec/sec			
		0,20%	0,22%	0,25%	0,28%
1	10 T/mn	1 100	1 200	1 400	1 800
A.A.	100 T/mn	400	410	450	510
2	10 T/mn	1 100	900	980	1 000
INV	100 T/mn	390	340	340	380

A.A = Art Antérieur

INV = Invention

Le tableau I montre qu'à concentrations égales en agents dispersants :

- la viscosité des compositions pigmentaires est toujours plus faible pour celles faisant l'objet de l'invention,
- la viscosité des compositions pigmentaires selon l'invention reste constante à partir d'un seuil de 0,22% jusqu'à 0,25% en poids de sec/sec en agent dispersant, intervalle le plus favorable pour l'utilisateur, alors que celle des compositions de l'art antérieur augmente lorsque l'on augmente la quantité d'agent dispersant.

Dans un deuxième groupe d'essais (essais 3 et 4) a été étudié un intervalle de pH pour une concentration donnée en agent dispersant cet intervalle correspondant aux pH des composants utilisés dans l'industrie papetière pour la préparation des compositions d'enduction.

Car, il est connu que dans des compositions d'enduction appartenant à l'art antérieur, l'homme de métier règle le pH des compositions de kaolin à environ 7,3 valeur pour laquelle la viscosité est la plus faible et que l'ajustement des pH des divers composants entrant dans les dites compositions d'enduction évite des chocs dus à ces différences de pH que se matérialiseraient par une augmentation indésirable de la viscosité.

L'essai 3 concerne des compositions pigmentaires contenant 71% en poids par rapport à la masse totale de kaolin Dinkie A lump en suspension dans l'eau en présence du même polyacrylate de sodium (taux de salification 1) que l'essai 1, agent dispersant de l'art antérieur introduit dans lesdites compositions à un taux constant de 0,25% en poids exprimé en sec/sec, le pH desdites compositions évoluant entre 7,35 et 10,25.

L'essai 4 concerne des compositions pigmentaires contenant également 71% en poids par rapport à la masse totale de kaolin Dinkie A lump en suspension dans l'eau en présence du même polyacrylate de calcium et sodium de l'essai 2, agent dispersant selon l'invention introduit dans lesdites compositions à un taux constant de 0,25% en poids exprimé en sec/sec, le pH desdites compositions évoluant entre 7,35 et 10,25.

Ces compositions pigmentaires ont été soumises aux mêmes mesures de viscosité Brookfield que celles pratiquées pour les essais 1 et 2.

Tous les résultats concernant ces compositions ont été consignés dans le tableau II ci-après et sont illustrés par la figure 2.

TABLEAU II

Essais N°	viscosité Brookfield en mPa·s(cP)	pH				
		7,35	7,8	8,3	9,3	10,25
3 A.A.	10 T/mn	1 400	1 400	1 500	1 750	2 350
	100 T/mn	450	440	450	500	630
4 INV	10 T/mn	940	950	950	1 000	1 360
	100 T/mn	320	340	340	350	400

Le tableau II révèle qu'en faisant évoluer le pH des compositions pigmentaires précitées pour une même concentration en agent dispersant :

- la viscosité des compositions selon l'invention est toujours inférieure à celle des compositions selon l'art antérieur quelle que soit la valeur du pH,
- la viscosité des compositions selon l'invention est stable quel que soit le pH alors que celle des compositions selon l'art antérieur augmente avec le pH.

Exemple 2

Cet exemple, dont le but est d'illustrer l'invention, concerne la préparation de compositions pigmentaires pour l'enduction du papier faisant usage d'agents dispersants qui sont des polymères acryliques de viscosités spécifiques (mesurées sous la forme de sel de sodium) comprises dans l'intervalle préférentiel de 0,3 à 1, salifiées à un taux d'au moins 0,60 par au moins un agent de salification disposant d'une fonction divalente.

L'essai 5 concerne une composition pigmentaire pour l'enduction du papier comprenant 72% en poids de TiO₂ (dioxyde de titane Anatase de THANN ET MULHOUSE) par rapport à la masse totale en présence de 0,35% en poids (par rapport à la masse de pigment) d'agents dispersants (polymères acryliques) qui, selon l'art antérieur, sont complètement salifiés par l'ion sodium.

Les essais 6 à 24 ont trait à des compositions pigmentaires pour l'enduction du papier conformes à l'invention, comprenant 72% en poids de TiO₂ (dioxyde de titane Anatase de THANN ET MULHOUSE) par rapport à la masse totale en présence de 0,35% en poids (par rapport au poids sec de pigment), d'agents dispersants (polymères acryliques) salifiés à un taux d'au moins 0,6 par un agent de salification ayant une fonction divalente.

Toutes les compositions pigmentaires ont été soumises à des mesures de viscosités à des vitesses de rotation de 10 tours et 100 tours par minute (viscosimètre Brookfield) avec un mobile approprié selon les viscosités, ces viscosités étant mesurées à la fin de la préparation.

De plus, pour mettre en évidence les effets néfastes se produisant dans les installations industrielles, en particulier dans les tuyauteries, pompes, cuves de stockage lors des passages successifs dans ces installations de compositions pigmentaires différentes, par exemple l'une à base de carbonate de calcium, l'autre à base de dioxyde de titane, on a réalisé en laboratoire un test de compatibilité entre ces deux compositions.

Ce test consiste à introduire dans une composition pigmentaire à base de dioxyde de titane une très faible quantité (1% en poids par rapport à la masse de TiO_2) d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium finement broyé (H-90 de OMYA France), ladite suspension de carbonate de calcium ayant une concentration de 75% en poids par rapport à sa masse totale, puis à observer après cette introduction l'évolution de la viscosité de ladite composition pigmentaire pouvant aboutir à une prise en masse.

Tous les paramètres et résultats concernant les compositions précitées ont été consignés dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

ESSAIS N°	AGENT DISPERSANT POLYMERE ACRYLIQUE			COMPOSITIONS PIGMENTAIRES A 72 % de TiO ₂ Anatase de THANN et MULHOUSE		
	VISCOSITE SPECIFIQUE	AGENT DE SALIFICATION	TAUX DE SALIFICATION	VISCOSITE EN mPa.s (cP)		COMPATIBILITE AVEC CaCO ₃
				10 T/mn	100 T/mn	
5 A.A.	0,40	Na ⁺	1	Non mesurable composition très épaisse		(C)
6 INV.	0,40	Ca ²⁺	1	2 200	385	(A)
7 INV.	0,40	Ca ²⁺ /Na ⁺	0,7/0,3	3 800	650	
8 A.A.	0,40	Ca ²⁺ /Na ⁺	0,55/0,45	Pâte épaisse		
9 INV.	0,40	Mg ²⁺	1	4 500	750	(B)
10 INV.	0,40	Mg ²⁺ /Na ⁺	0,7/0,3	12 200	1 380	
11 INV.	0,40	Mg ²⁺ /Na ⁺	0,6/0,4	24 000	3 200	
12 INV.	0,55	Ca ²⁺	1	1 400	250	(A)
13 INV.	0,55	Ca ²⁺ /Na ⁺	0,7/0,3	2 600	450	
14 INV.	0,55	Ca ²⁺ /Na ⁺	0,6/0,4	5 400	875	
15 INV.	0,55	Mg ²⁺	-1	1 900	345	(A)
16 INV.	0,55	Mg ²⁺ /Na ⁺	0,7/0,3	2 650	455	
17 INV.	0,55	Mg ²⁺ /Na ⁺	0,6/0,4	2 700	470	
18 INV.	0,70	Ca ²⁺	1	1 600	310	(A)
19 INV.	0,70	Ca ²⁺ /Na ⁺	0,765/0,235	2 000	350	
20 INV.	0,70	Ca ²⁺ /Na ⁺	0,7/0,3	2 500	440	
21 INV.	0,70	Ca ²⁺ /Na ⁺	0,6/0,4	3 450	600	(A)
22 INV.	0,70	Mg ²⁺	1	2 000	410	
23 INV.	0,70	Mg ²⁺ /Na ⁺	0,7/0,3	2 400	435	
24 INV.	0,70	Mg ²⁺ /Na ⁺	0,6/0,4	2 650	455	(A)

A.A. = Art Antérieur

INV = Invention

(A) = pas d'augmentation de la viscosité

(B) = moins de 20% d'augmentation de la viscosité

(C) = prise en masse

Le tableau III montre par comparaison de l'essai 5 avec les essais 6 à 24 :

- l'importante diminution des viscosités des compositions pigmentaires qui deviennent mesurables quand on passe de l'art antérieur à l'objet de l'invention. On peut mettre en oeuvre les pigments à cette concentration par opposition à l'art antérieur,
- l'influence très bénéfique de la salification des agents dispersants à un taux d'au moins 0,6 par au moins un agent de salification polyvalent,
- la bonne compatibilité entre pigments (dioxyde de titane anatase et carbonate de calcium) pour les compositions pigmentaires selon l'invention.

Exemple 3

Cet exemple poursuit le but de montrer le caractère universel de l'invention par la mise en oeuvre dans les compositions pigmentaires de dioxyde de titane de diverses origines.

Pour ce faire, on a préparé selon les procédés connus des compositions pigmentaires pour l'enduction du papier dont le pigment est du dioxyde de titane (essais 25 à 27, TiO₂ AHR de TIOXIDE et essais 28 à 30, TiO₂ A KRONOS) mis en suspension dans l'eau à raison de 72% en poids par rapport à la masse totale en présence d'un agent dispersant qui est, soit un polyacrylate de sodium (viscosité spécifique 0,4 et taux de salification 1) dans le cas des essais relatifs à l'art antérieur (essais 25, 26, 28, 29), soit un polymère acrylique (viscosité spécifique 0,4) salifié à un taux de 0,7 par Ca²⁺ et à un taux de 0,3 par Na⁺ dans le cas des essais concernant l'invention (essais 27 et 30).

Toutes les compositions pigmentaires ont été soumises aux mêmes mesures de viscosité et aux mêmes tests de compatibilité que ceux pratiqués dans l'exemple 2.

Tous les résultats relatifs aux compositions précitées ont été introduits dans le tableau IV ci-après.

Essais n°	Nature TiO ₂	Agent dispersant Polymère acrylique		Compositions pigmentaires à 72% de TiO ₂		
		Agent de salification	Taux de salification	% en poids de dispersant sec/sec	viscosité en mPa.s(cP) 10T/mn 100 T/mn	compatibilité avec CaCO ₃
25 A.A.	AHR TiO ₂	Na ⁺	1	0,1	2 750	520 C
26 A.A.	AHR TiO ₂	Na ⁺	1	0,35	14 600	2 700 C
27 INV	AHR TiO ₂	Ca ²⁺ /Na ⁺	0,7/0,3	0,35	3 400	610 A
28 A.A.	A Kronos	Na ⁺	1	0,1	pâte	C
29 A.A.	A Kronos	Na ⁺	1	0,35	épaisse pâte	C
30 INV	A Kronos	Ca ²⁺ /Na ⁺	0,7/0,3	0,35	épaisse 2 450	440 A

A.A. = Art Antérieur

INV = Invention

(A) = pas d'augmentation de la viscosité

(B) = moins de 20% d'augmentation de la viscosité

(C) = prise en masse

Le tableau IV confirme les conclusions du tableau III de l'exemple 2 particulièrement favorables à l'objet de l'invention.

Exemple 4

Cet exemple permet d'illustrer le caractère universel de l'invention par la mise en oeuvre dans les compositions pigmentaires de kaolin en tant que pigments d'une origine autre que celui mis en oeuvre dans l'exemple 1.

Dans ce but, on a préparé selon les procédés connus des compositions pigmentaires pour l'enduction du papier à base de kaolin Alphacoat (ANGLO AMERICAN CLAYS CORP.) mettant en oeuvre, pour les unes un agent dispersant appartenant à l'art antérieur, pour les autres un agent dispersant appartenant à l'invention.

L'essai 31 concerne des compositions pigmentaires comprenant du kaolin Alphacoat en suspension dans l'eau à raison de 68% en poids par rapport à la masse totale et un agent dispersant selon l'art antérieur qui est un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique 0,4 introduit dans lesdites compositions selon des taux croissants exprimés en pour cent en poids de sec/sec.

L'essai 32 concerne des compositions pigmentaires comprenant le même kaolin Alphacoat en suspension dans l'eau à la même concentration et un agent dispersant selon l'invention qui est un polymère acrylique (viscosité spécifique 0,4) salifié à un taux de 0,7 par du Ca^{2+} et un taux de 0,3 par du Na^+ introduit dans lesdites compositions selon des taux croissants.

Le pH de ces compositions était réglé sur $7,1 \pm 0,1$.

Toutes ces compositions pigmentaires ont été soumises aux mesures de viscosités Brookfield et les résultats les concernant ont été réunis dans le tableau V ci-après et sont illustrés par la figure 3.

TABLEAU V

Essais N°	viscosité Brookfield en mPa·s(cP)	% en poids de dispersant sec/sec				
		0,10%	0,15%	0,18%	0,20%	0,22%
31 A.A.	10 T/mn	2 500	2 550	3 000	2 300	2 850
	100 T/mn	560	530	630	600	615
32 INV	10 T/mn	1 850	1 900	1 850	2 400	2 300
	100 T/mn	460	470	450	470	450

Ce tableau confirme les conclusions extraites du tableau I qui concernait un kaolin Dinkie A lump.

L'essai 33 concerne des compositions pigmentaires comprenant le même kaolin Alphacoat en suspension dans l'eau à la même concentration de 68% et un agent dispersant de l'art antérieur qui est le même que celui de l'essai 31, introduit dans lesdites compositions à un taux de 0,25% en poids exprimé en sec/sec, le pH desdites compositions évoluant entre 6,7 et 10,25.

L'essai 34 concerne des compositions pigmentaires comprenant le même kaolin Alphacoat en suspension dans l'eau à la même concentration de 68% et un agent dispersant selon l'invention qui est le même polyacrylate de calcium et de sodium que dans l'essai 32, introduit dans lesdites compositions à un taux constant de 0,25% en poids exprimé en sec/sec, le pH desdites compositions évoluant de 6,5 à 10,0.

Les résultats relatifs à ces compositions pigmentaires ont été réunis dans le tableau VI ci-après et sont illustrés par la figure 4.

TABLEAU VI

Essais N°	Viscosité Brookfield en mPa·s(cP)	pH	6,7	7,1	7,8	8,9	9,4	10,25
33 A.A.	10T/mn 100 T/mn		1 650 400	2 550 530	1 400 335	1 400 320	1 650 360	2 100 430
Essais N°	Viscosité Brookfield en mPa·s(cP)	pH	6,5	7,0	7,1	8,25	8,8	10,0
34 INV	10 T/mn 100 T/mn		1 650 405	1 900 470	1 300 335	1 000 265	1 050 275	1 150 290

Ce tableau apporte les mêmes conclusions que le tableau II concernant un kaolin Dinkie A lump.

Exemple 5

Cet exemple, qui illustre l'invention comparativement à l'art antérieur, concerne la préparation de compositions pigmentaires pour l'enduction du papier faisant usage d'agents dispersants qui sont des polymères acryliques de viscosité spécifique 0,4 (mesurée sous la forme de sel de sodium).

Les essais 35 et 37 concernent des compositions aqueuses pigmentaires pour l'enduction du papier comprenant du carbonate de calcium naturel (de OMYA de surface spécifique BET 7 m²/g : essai 35) ou du carbonate de calcium précipité (Socal P3 de SOLVAY : essai 37, de surface spécifique BET 14 m²/g) en présence d'un agent dispersant (polymère acrylique précité) qui, selon l'art antérieur, est complètement salifié par l'ion sodium.

Les essais 36 et 38 ont trait à des compositions aqueuses pigmentaires pour l'enduction du papier conformes à l'invention, comprenant ces mêmes carbonates de calcium naturel (essai 36) ou précipité (essai 38) en présence d'un agent dispersant (polymère acrylique précité) qui, selon l'invention, est salifié à un taux de 0,7 par Ca²⁺ et un taux de 0,3 par Na⁺.

Les résultats relatifs à ces compositions sont réunis dans le tableau VII ci-après.

TABLEAU VII

Essais n°	Pigment minéral	Agent dispersant Polymère acrylique		Pour cent en poids		Compositions pigmentaires viscosité en mPa·s(cP)	
		Agent de salification	Taux de salification	Sec/Sec d'agent dispersant	de Pigment	10T/mn	100 T/mn
35 A.A.	CaCO ₃ naturel	Na ⁺	1,0	0,25	73	1 150	300
36 INV		Ca ²⁺ 7/Na ⁺	0,7/0,3	0,25	73	1 000	290
37 A.A.	CaCO ₃ précipité	Na ⁺	1,0	0,80	68	1 000	300
38 INV		Ca ²⁺ /Na ⁺	0,7/0,3	0,80	68	300	170

La comparaison des essais 35 et 37 (art antérieur) avec les essais 36 et 38 (invention) confirme bien les importantes améliorations obtenues grâce à l'invention, en particulier quand la surface spécifique BET de pigments augmente de manière conséquente, provoquant dans ce cas des difficultés bien connues de mise en oeuvre.

Exemple 6

Cet exemple illustre la mise en oeuvre selon l'invention dans une composition aqueuse pigmentaire d'un agent dispersant qui est un polymère acrylique de viscosité spécifique 0,4, partiellement salifié au taux de 0,7 par du Ca^{2+} , les autres fonctions $-\text{COOH}$ restant libres.

A cet égard, l'essai 39 concerne la préparation d'une composition aqueuse pigmentaire compound 72% en poids par rapport à la masse totale de TiO_2 (dioxyde de titane Anatase de THANN ET MULHOUSE) en présence de 0,35% en poids par rapport au poids sec du pigment d'un agent dispersant (polymère acrylique) précité ($\text{Ca}^{2+}/-\text{COOH} = 0,7/0,3$).

Les résultats relatifs à cette composition ainsi qu'à la composition témoin (essai 5 de l'art antérieur) sont réunis dans le tableau VIII ci-après.

TABLEAU VIII

Essais n°	Agent dispersant Polymère acrylique		Compositions pigmentaires viscosité en mPa·s(cP)	
	Agent de salification	Taux de salification	10T/mn	100 T/mn
5 A.A.	Na	1	non mesurables composition très épaisse	
39 INV	$\text{Ca}^{2+}/-\text{COOH}$	0,7/0,3	5 000	780

Ainsi, à condition que l'agent dispersant (polymère acrylique) soit salifié à un taux d'au moins 0,6 par un agent de salification ayant une fonction polyvalente, les fonctions acides ($-\text{COOH}$) libres n'affectent en aucun cas les effets très positifs constatés pour les compositions pigmentaires selon l'invention.

Exemple 7

Cet exemple a pour but d'illustrer comparativement des compositions pigmentaires complexes (mélange de deux pigments) pour l'enduction du papier selon l'art antérieur et selon l'invention.

Pour ce faire on a réalisé selon des procédés connus de préparation des compositions pigmentaires complexes dans lesquelles l'agent dispersant est pour les uns de type connu (polyacrylate de sodium) et pour les autres un polymère salifié selon l'invention (taux de salification : 0,7 Ca^{2+} et 0,3 Na^+).

L'essai 40 concerne une composition pigmentaire complexe selon l'art antérieur contenant :

- 70 % en poids de kaolin Dinkie A lump, introduit sous la forme d'une suspension aqueuse dudit kaolin à 71 % en poids de concentration contenant en tant qu'agent dispersant 0,25% en poids sec/sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique 0,4 (taux de salification 1).

- 30% en poids de carbonate de calcium pigmentaire introduit sous la forme d'une suspension aqueuse dudit carbonate de calcium à concentration de 74,3% en poids contenant 0,6% en poids sec/sec d'un agent dispersant qui est un polymère acrylique de viscosité spécifique 0,56, salifié à un taux de 0,3 par l'ion Ca^{2+} et à un taux de 0,7 par l'ion Na^+ , conforme à l'art antérieur.

L'essai 41 concerne une composition pigmentaire complexe selon l'invention, contenant :

- 70% en poids de kaolin Dinkie A lump, introduit sous la forme d'une suspension aqueuse dudit kaolin à 71% en poids de concentration contenant comme agent dispersant 0,25% en poids sec/sec d'un polymère acrylique de viscosité spécifique 0,40 salifié à un taux de 0,7 par l'ion Ca^{2+} et à un taux de 0,3 par l'ion Na^+

- 30% en poids de carbonate de calcium pigmentaire, introduit sous la forme d'une suspension aqueuse décrite dans l'essai 40.

Au terme de ces deux mélanges pigmentaires, on a préparé des compositions pour l'enduction du papier en ajoutant aux essai 40 (art antérieur) et 41 (invention) pour 100 parties en poids de pigments secs :

- 0,5 partie en poids d'un rétenteur d'eau (carboxyméthylcellulose)

- 10,5 parties en poids d'un latex, émulsion aqueuse anionique d'un copolymère acrylique commercialisé sous l'appellation ACRONAL S 360 D par B.A.S.F.

Le pH de ces compositions pour enduction était réglé sur $8,6 \pm 0,1$ et la concentration en % en poids de matières sèches était de 69%.

Les compositions pour enduction ont été soumises à des mesures de viscosité Brookfield à des vitesses de rotation de 10 T/mn et 100 T/mn avec un mobile approprié.

Tous les résultats relatifs à ces compositions ont été consignés dans le tableau IX ci-après.

TABLEAU IX

5

Essais N°	Viscosité Brookfield en mPa·s(cP)	à 10 T/mn	à 100 T/mn
40 A.A.		16 600	2 880
41 INV		11 000	1 900

Le tableau par comparaison des deux compositions pour enduction du papier confirme qu'à concentrations égales en pigments et en agents dispersants, les viscosités de la composition pour enduction du papier selon l'invention sont toujours beaucoup plus faibles (environ 60%) que la composition pour enduction selon l'art antérieur.

Exemple 8

Cet exemple illustre par comparaison des compositions pigmentaires complexes (mélange de trois pigments) destinées à l'enduction du papier, préparées selon des procédés connus et faisant usage pour les unes d'agents dispersants appartenant à l'art antérieur et pour les autres d'agents dispersants salifiés selon l'invention.

L'essai 42 concerne une composition complexe selon l'art antérieur préparée par l'introduction :

a) d'abord de 10% en poids de dioxyde de titane (Anatase ATI de la société THANN ET MULHOUSE) sous la forme d'une suspension aqueuse à 72% en poids de concentration contenant également comme agent dispersant 0,1% en poids sec/sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique 0,4 (taux de salification 1)

b) ensuite de 20% en poids de carbonate de calcium pigmentaire sous la forme de la suspension aqueuse décrite dans l'essai 40, l'agent dispersant appartenant à l'art antérieur.

c) enfin de 70% en poids de kaolin sous la forme de la suspension aqueuse décrite dans l'essai 40, l'agent dispersant appartenant à l'art antérieur.

L'essai 43 concerne une composition complexe selon l'invention préparée par l'introduction :

a) d'abord de 10% en poids de dioxyde de titane (Anatase ATI de la société THANN ET MULHOUSE) sous la forme d'une suspension aqueuse à 72% en poids de concentration contenant également comme agent dispersant, selon l'invention, 0,35% en poids sec/sec d'un polymère acrylique de viscosité spécifique (mesurée sous la forme de sel de sodium) 0,4 et salifié à un taux de 0,7 par l'ion Ca^{2+} et à un taux de 0,3 par l'ion Na^+ .

b) ensuite de 20% en poids de carbonate de calcium pigmentaire sous la forme de la même suspension aqueuse que celle de l'essai 42, paragraphe (b).

c) enfin de 70% en poids de kaolin sous la forme de la même suspension aqueuse que celle de l'essai 42, paragraphe (c).

L'essai 44 concerne une composition complexe selon l'invention préparée par l'introduction :

a) d'abord de 10% en poids de dioxyde de titane (Anatase ATI de la société THANN ET MULHOUSE) sous la forme d'une suspension aqueuse à 72% en poids de concentration contenant également comme agent dispersant 0,35% en poids sec/sec d'un polymère acrylique de viscosité spécifique (mesurée sous la forme du sel de sodium) 0,4 et salifié à un taux de 0,7 par l'ion Ca^{2+} et à un taux de 0,3 par l'ion Na^+ .

b) ensuite de 20% en poids de carbonate de calcium pigmentaire sous la forme de la suspension aqueuse décrite dans l'essai 40, l'agent dispersant appartenant à l'art antérieur.

c) enfin de 70% en poids de kaolin sous la forme d'une suspension aqueuse à une concentration de 71% en poids contenant comme agent dispersant 0,25% en poids sec/sec d'un polymère acrylique de viscosité spécifique 0,4 salifié à un taux de 0,7 par l'ion Ca^{2+} et à un taux de 0,3 par l'ion Na^+ .

5 L'essai 45 concerne une composition complexe selon l'art antérieur préparée par l'introduction :

a) d'abord de 70% en poids de kaolin sous la forme de la suspension aqueuse décrite dans l'essai 40, l'agent dispersant appartenant à l'art antérieur.

10 b) ensuite de 20% en poids de carbonate de calcium pigmentaire sous la forme de la suspension aqueuse décrite dans l'essai 40, l'agent dispersant appartenant à l'art antérieur.

c) enfin de 10% en poids de dioxyde de titane (Anatase Ail de la société THANN ET MULHOUSE) sous la forme d'une suspension aqueuse à 72% en poids de concentration contenant également comme agent dispersant 0,1% en poids sec/sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique 0,4 (taux de salification 1)

15

L'essai 46 concerne une composition complexe selon l'invention préparée par l'introduction :

a) d'abord de 70% en poids de kaolin sous la forme de la suspension aqueuse décrite dans l'essai 40, l'agent dispersant appartenant à l'art antérieur.

20 b) ensuite de 20% en poids de carbonate de calcium pigmentaire sous la forme de la suspension aqueuse décrite dans l'essai 40, l'agent dispersant appartenant à l'art antérieur.

c) enfin de 10% en poids de dioxyde de titane (Anatase ATI de la société THANN ET MULHOUSE) sous la forme d'une suspension aqueuse à 72% en poids de concentration contenant comme agent dispersant, selon l'invention, 0,35% en poids sec/sec d'un polymère acrylique de viscosité spécifique 0,4 salifié au taux de 0,7 par l'ion Ca^{2+} et au taux de 0,3 par l'ion Na^+ .

25

L'essai 47 concerne une composition complexe selon l'invention préparée par l'introduction :

a) d'abord de 70% en poids de kaolin sous la forme de la suspension aqueuse à une concentration de 71% en poids contenant comme agent dispersant 0,25% en poids sec/sec d'un polymère acrylique de viscosité spécifique 0,4 salifié à un taux de 0,7 par l'ion Ca^{2+} et à un taux de 0,3 par l'ion Na^+ .

30

b) ensuite de 20% en poids de carbonate de calcium pigmentaire sous la forme de la suspension aqueuse décrite dans l'essai 40, l'agent dispersant appartenant à l'art antérieur.

35

c) enfin de 10% en poids de dioxyde de titane (Anatase ATI de la société THANN ET MULHOUSE) sous la forme d'une suspension aqueuse à une concentration de 72% en poids contenant également comme agent dispersant, selon l'invention, 0,35% en poids sec/sec d'un polymère acrylique de viscosité spécifique 0,4 salifié à un taux de 0,7 par l'ion Ca^{2+} et un taux de 0,3 par l'ion Na^+ .

Après avoir réalisé ces divers mélanges, pigmentaires, des compositions pour l'enduction du papier ont été préparés en ajoutant aux essais 42 à 47, pour 100 parties en poids de pigments secs :

40

- 0,5 partie en poids d'un rétenteur d'eau (carboxyméthylcellulose),

- 10,5 parties en poids, du latex décrit dans l'exemple 7.

Le pH de ces compositions était réglé à $8,6 \pm 0,1$ et la concentration en matières sèches à $68,7\% \pm 0,2\%$.

45

Les compositions pour enduction ainsi préparées ont été soumises à des mesures de viscosité Brookfield à des vitesses de rotation de 10 T/mn et 100 T/mn

Tous les résultats relatifs à ces compositions ont été rassemblés dans le tableau X ci-après.

50

55

60

65

TABLEAU X

5

Essai N°	Viscosité Brookfield. en mPa·s(cP)	à 10 T/mn	à 100 T/mn
	PRISE EN MASSE		
42 A.A.			
43 INV		11 400	1 920
44 INV		9 600	1 720
45 A.A.		14 000	2 400
46 INV		9 800	1 680
47 INV		9 200	1 560

35

De ce tableau et par comparaison entre les essais concernant l'art antérieur et ceux concernant l'invention, il apparaît que :

- dans l'art antérieur, l'ordre d'introduction des suspensions aqueuses pigmentaires lors de la préparation des compositions complexes pour enduction du papier, est important car il a pour conséquence soit une prise en masse (essai 42) soit des viscosités très élevées (essai 45) desdites compositions, révélant une incompatibilité entre les divers pigments
- dans l'invention, les suspensions aqueuses pigmentaires réalisées en présence d'au moins un agent dispersant selon l'invention deviennent compatibles entre elles lors de leur mélange grâce à la présence dudit agent. De tels mélanges ne prennent plus en masse quel que soit l'ordre d'introduction des suspensions pigmentaires, et confèrent aux dites compositions complexes ainsi préparées des viscosités beaucoup plus faibles que dans l'art antérieur.

40

45

Revendications

50

1. Compositions pigmentaires complexes pour l'enduction du papier comprenant une phase aqueuse, au moins un pigment d'origine minérale, un agent liant et un agent dispersant constitué par les polymères carboxyliques hydrosolubles sous une forme salifiée, obtenus par les procédés connus de polymérisation, caractérisés en ce que l'agent dispersant:

55

a) dispose d'une viscosité spécifique comprise entre 0,25 et 2 (mesurée sous la forme d'un sel de sodium),

b) est salifié à un taux d'au moins 0,60 par un agent de salification disposant d'une fonction polyvalente.

60

2. Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'agent dispersant résulte de la polymérisation ou copolymérisation selon les procédés connus de l'un au moins des monomères appartenant au groupe des acides acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique, hydroxy-acrylique; l'acroléine; l'acrylamide; l'acrylonitrile; les esters des acides acryliques et méthacryliques, et en particulier les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, propyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle; les imidazoles; la vinylpyrrolidone; vinylcaprolactame; l'acétate de vinyle, le styrène, l'alphaméthylstyrène, la méthylvinylcétone.

65

3. Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon la revendication 2, caractérisées en ce que l'agent dispersant résulte de la polymérisation ou copolymérisation selon les procédés connus, préférentiellement de l'un au moins des monomères acides acrylique, méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique et anhydride maléique.
- 5 4. Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon l'une quelconque des revendications 1 ou 3, caractérisées en ce que l'agent dispersant a une viscosité spécifique mesurée sous la forme d'un sel de sodium, préférentiellement comprise entre 0,30 et 1,0.
- 10 5. Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que l'agent de salification disposant d'une fonction polyvalente appartient au groupe constitué par les cations divalents et trivalents et préférentiellement choisi parmi le calcium, le magnésium, le zinc, le cuivre, le plomb, l'aluminium ou le chrome.
- 15 6. Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que la salification de l'agent dispersant par au moins un agent de salification disposant d'une fonction polyvalente est effectué selon un taux compris entre 0,6 et 1.
- 20 7. Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon la revendication 6, caractérisées en ce que la salification de l'agent dispersant par au moins un agent de salification disposant d'une fonction polyvalente est effectuée à un taux d'au moins 0,6, les sites acides non salifiés restant dans ledit état acide.
- 25 8. Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon la revendication 6, caractérisées en ce que la salification de l'agent dispersant par au moins un agent de salification disposant d'une fonction polyvalente est effectuée à un taux d'au moins 0,6, les sites acides encore libres étant salifiés par un agent salifiant disposant d'une fonction monovalente choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium, le potassium, l'ammonium, une amine.
- 30 9. Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que l'agent dispersant est mis en oeuvre dans lesdites compositions à une concentration de 0,10 à 1,5 pour cent et préférentiellement de 0,15 à 1 pour cent en poids par rapport au pigment sec.
- 35 10. Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisées en ce qu'elles contiennent en pour cent en poids par rapport à la masse pigmentaire minérale anhydre, outre la phase aqueuse:
- a) de 0,10 à 1,5 pour cent et préférentiellement de 0,15 à 1,0 pour cent de l'agent dispersant,
 - b) de 7 à 20 pour cent d'un agent liant et/ou rétenteur d'eau,
 - c) éventuellement des additifs usuels selon des pour cent connus.
- 40 11) Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce que les pigments mis en oeuvre seuls ou en mélange sont choisis dans le groupe constitué par les kaolins, les oxydes de titane, les talcs, les carbonates naturels ou précipités, les hydroxydes d'aluminium, le sulfate double hydraté d'aluminium et de calcium.
12. Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisées en ce que l'agent liant et/ou rétenteur d'eau est choisi dans le groupe constitué par l'amidon, la carboxyméthylcellulose, l'alcool polyvinylique, les copolymères styrène-butadiène et styrène-acrylate.
13. Compositions pigmentaires pour l'enduction du papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisées en ce qu'elles contiennent également divers additifs usuels.

45 Patentansprüche

1. Komplexe Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung umfassend eine wässrige Phase, mindestens ein Pigment mineralischer Herkunft, ein Bindemittel und ein Dispergiermittel, das aus wasserlöslichen Carboxylpolymeren in Salzform besteht, die durch bekannte Polymerisationsverfahren erhalten wurden, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel:
- a) eine spezifische Viskosität zwischen 0,25 und 2 (gemessen als Natriumsalz) aufweist und
b) zu einem Grad von mindestens 0,60 mit einem eine mehrwertige funktionelle Gruppe aufweisenden Salzbildungsmittel ein Salz gebildet hat.
2. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel durch bekannte Polymerisations- oder Copolymerisationsverfahren mindestens eines Monomeren erhalten wird, das zur Gruppe der Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Croton-, Fumarsäuren, Maleinanhydrid oder des weiteren Isocroton-, Aconitin-, Mesaconin-, Sinapin-, Undecylen, Angelica- und Hydroxyacrylsäuren, Acrolein, Acrylamid, Acrylnitril, der Ester der Acryl- und Methacrylsäuren und insbesondere der Acrylate und Methacrylate von Methyl, Ethyl, Propyl, Dimethylaminoethylmethacrylat, der Imidazole, Vinylpyrrolidone, Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Styrol, Alphamethylstyrol und Methylvinylketon gehört.
3. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel durch bekannte Polymerisations- oder Copolymerisationsverfahren vorzugsweise mindestens eines Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Croton-, Fumar- und Maleinanhydridsäuremonomeren erhalten wird.

4. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel vorzugsweise eine spezifische Viskosität, gemessen als Natriumsalz, zwischen 0,30 und 1,0 aufweist.

5. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das eine mehrwertige funktionelle Gruppe aufweisende Salzbildungsmittel zu der von den zweiwertigen und dreiwertigen Kationen gebildeten Gruppe gehört und vorzugsweise aus Calcium, Magnesium, Zink, Kupfer, Blei, Aluminium oder Chrom ausgewählt ist.

6. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzbildung des Dispergiermittels von mindestens einem eine mehrwertige funktionelle Gruppe aufweisenden Salzbildungsmittel bis zu einem Grad zwischen 0,6 und 1 durchgeführt wird.

7. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzbildung des Dispergiermittels von mindestens einem eine mehrwertige funktionelle Gruppe aufweisenden Salzbildungsmittel bis zu einem Grad von mindestens 0,6 durchgeführt wird und die keiner Salzbildung unterliegenden Säurereste im Säurezustand verbleiben.

8. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzbildung des Dispergiermittels von mindestens einem, eine mehrwertige funktionelle Gruppe besitzenden Salzbildungsmittel bis zu einem Grad von mindestens 0,6 durchgeführt wird und die verbleibenden freien Säurereste ein Salz bilden mit einem Salzbildungsmittel, das eine einwertige funktionelle Gruppe besitzt, die aus der von Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium und Amin gebildeten Gruppe ausgewählt ist.

9. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel in diesen Zusammensetzungen mit einer Konzentration von 0,10 Gewichtsprozent bis 1,5 Gewichtsprozent und vorzugsweise von 0,15 Gewichtsprozent bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das trockene Pigment, eingebracht ist.

10. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Gewichtsprozent, bezogen auf die wasserfreie Mineralpigmentmenge, außer der wässrigen Phase in Gewichtsprozent enthalten:

- a) 0,10 bis 1,5 Prozent und vorzugsweise 0,15 bis 1,0 Prozent des Dispergiermittels,
- b) 7 bis 20 Prozent eines Bindemittels und/oder eines Wasserretentionsmittels,
- c) gegebenenfalls übliche Additive in bekannten Prozentmengen.

11. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die einzeln oder im Gemisch eingesetzten Pigmente aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Kaolinen, Titanoxiden, Talken, natürlichen oder gefällten Carbonaten, Aluminiumhydroxiden und dem hydratisierten Doppelsulfat des Aluminiums und des Calciums besteht.

12. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel und/oder der Wasserbinder aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Stärke, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, den Styrol-Butadien- und Styrol-Acrylat-Copolymeren besteht.

13. Pigmentzusammensetzungen für die Papierbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie ebenfalls verschiedene übliche Additive enthalten.

Claims

1. Complex pigment compositions for paper coating comprising an aqueous phase, at least one pigment of mineral origin, a binder and a dispersing agent consisting of water-soluble carboxylic polymers in salt form obtained by known polymerisation processes, characterised in that the dispersing agent:

- a) has a specific viscosity of between 0.25 and 2 (measured in the form of sodium salt),
- b) is converted into a salt to a level of at least 0.60 by a multivalent salt-forming agent.

2. Pigment compositions for paper coating according to claim 1, characterised in that the dispersing agent is the result of the polymerisation or copolymerisation by known processes of at least one of the monomers belonging to the group of acrylic, methacrylic, itaconic, crotonic or fumaric acids, maleic anhydride or isocrotonic, aconitic, mesaconic, sinapic, undecylenic, angelic, hydroxyacrylic acids, acrolein, acrylamide, acrylonitrile, esters of acrylic and methacrylic acids, and in particular methyl, ethyl and propyl acrylates and methacrylates, dimethylaminoethyl methacrylates, imidazoles, vinylpyrrolidone, vinylcaprolactam, vinyl acetate, styrene, aliphatic methylstyrene, methylvinyl ketone.

3. Pigment compositions for paper coating according to claim 2, characterised in that the dispersing agent is the result of the polymerisation or copolymerisation by known processes of preferentially at least one of the monomers acrylic, methacrylic, itaconic, crotonic and fumaric acid and maleic anhydride.

4. Pigment compositions for paper coating according to either of claims 1 or 3, characterised in that the dispersing agent has a specific viscosity lying preferentially between 0.30 and 1.0 when measured in the form of a sodium salt.

5. Pigment compositions for paper coating according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the polyvalent salt-forming agent belongs to the group consisting of divalent and trivalent cations and is preferentially selected from calcium, magnesium, zinc, copper, lead, aluminium or chromium.

6. Pigment compositions for paper coating according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the formation of a salt of the dispersing agent by at least one multivalent salt-forming agent takes place to a level of between 0.6 and 1.

7. Pigment compositions for paper coating according to claim 6, characterised in that the formation of a salt of the dispersing agent by at least one multivalent salt-forming agent takes place to a level of at least 0.6, the acid sites which have not formed salts remaining in the said acid state.

8. Pigment compositions for paper coating according to claim 6, characterised in that the formation of the salt of the dispersing agent by a least one multivalent salt-forming agent takes place to a level of at least 0.6, the acids sites which are still free being formed into salts by means of a monovalent salt-forming agent selected from the group consisting of lithium, sodium, potassium, ammonium and an amine.

9. Pigment compositions for paper coating according to any one of claims 1 to 8, characterised in that the dispersing agent is used in the said compositions at a concentration of 0.10 to 1.5% and preferably from 0.15 to 1% by weight with respect to the dry pigment.

10. Pigment compositions for paper coating according to any one of claims 1 to 9, characterised in that they contain, as percentages by weight with respect to the mass of anhydrous mineral pigment, in addition to the aqueous phase,

- a) between 0.10 and 1.5% and preferably between 0.15 and 1.0% of the dispersing agent,
- b) from 7 to 20% of a binding agent and/or water-retaining agent,
- c) if applicable, the usual additives in known percentages.

11. Pigment compositions for paper coating according to any one of claims 1 to 10, characterised in that the pigments used alone or as a mixture are selected from the group consisting of kaolins, titanium oxides, talcs, natural or precipitated carbonates, aluminium hydroxides, the double hydrated sulphate of aluminium and calcium.

12. Pigment compositions for paper coating according to any one of claims 1 to 11, characterised in that the binding agent and/or water retention agent is selected from the group consisting of starch, carboxymethylcellulose, polyvinyl alcohol, styrene-butadiene and styrene-acrylate.

13. Pigment compositions for paper coating according to any one of claims 1 to 12, characterised in that they also contain various normal additives.

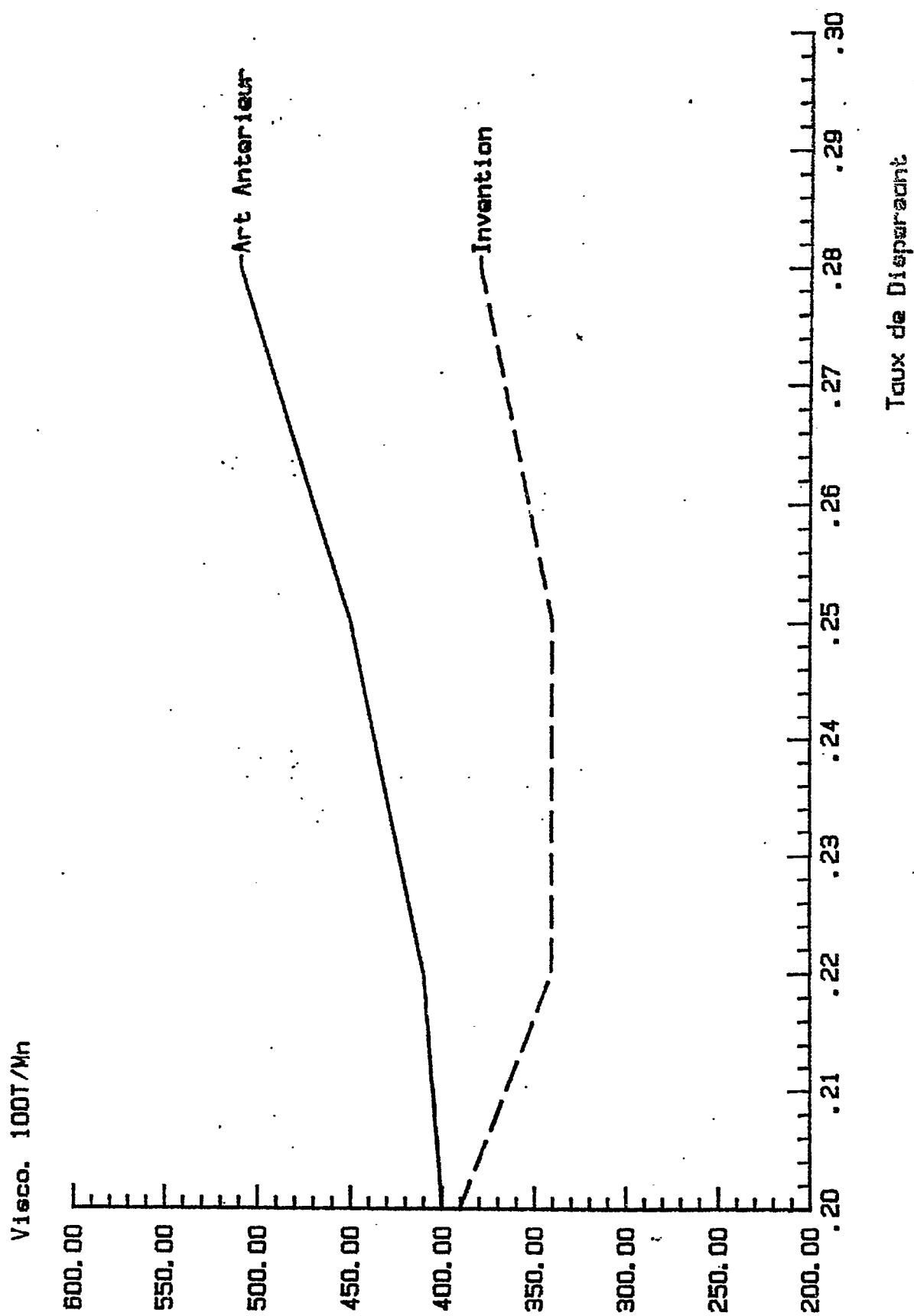


Figure:1

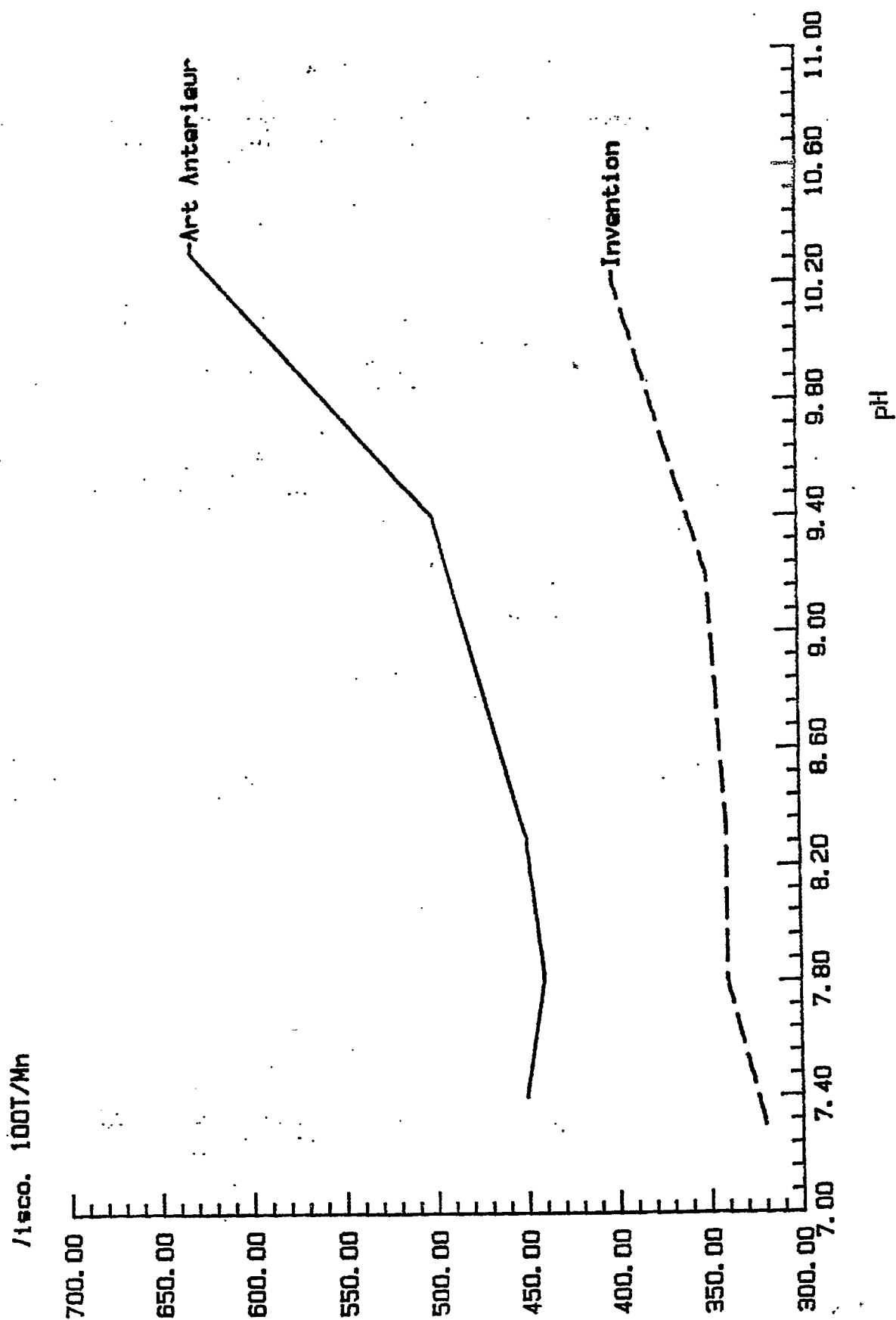


Figure:2

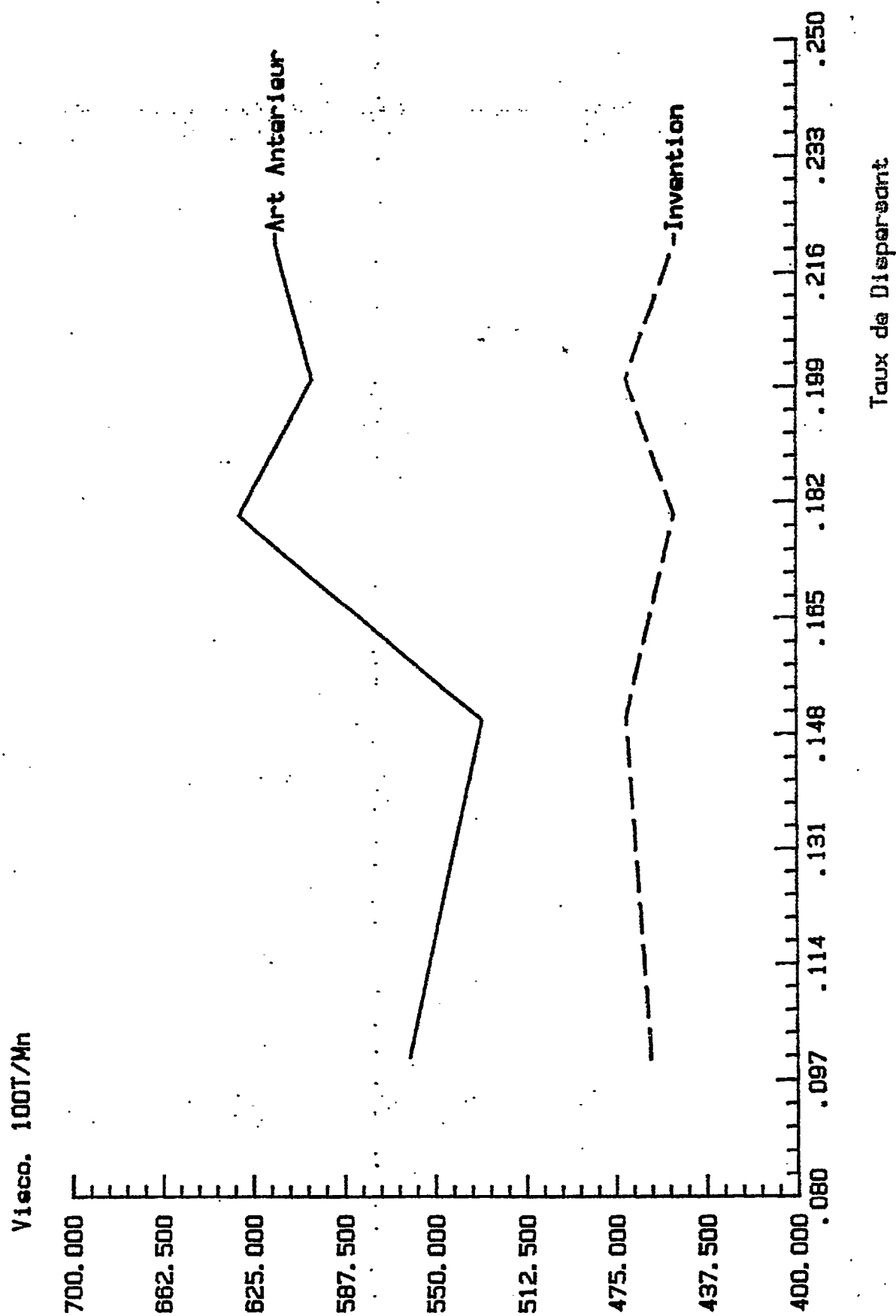


Figure: 3

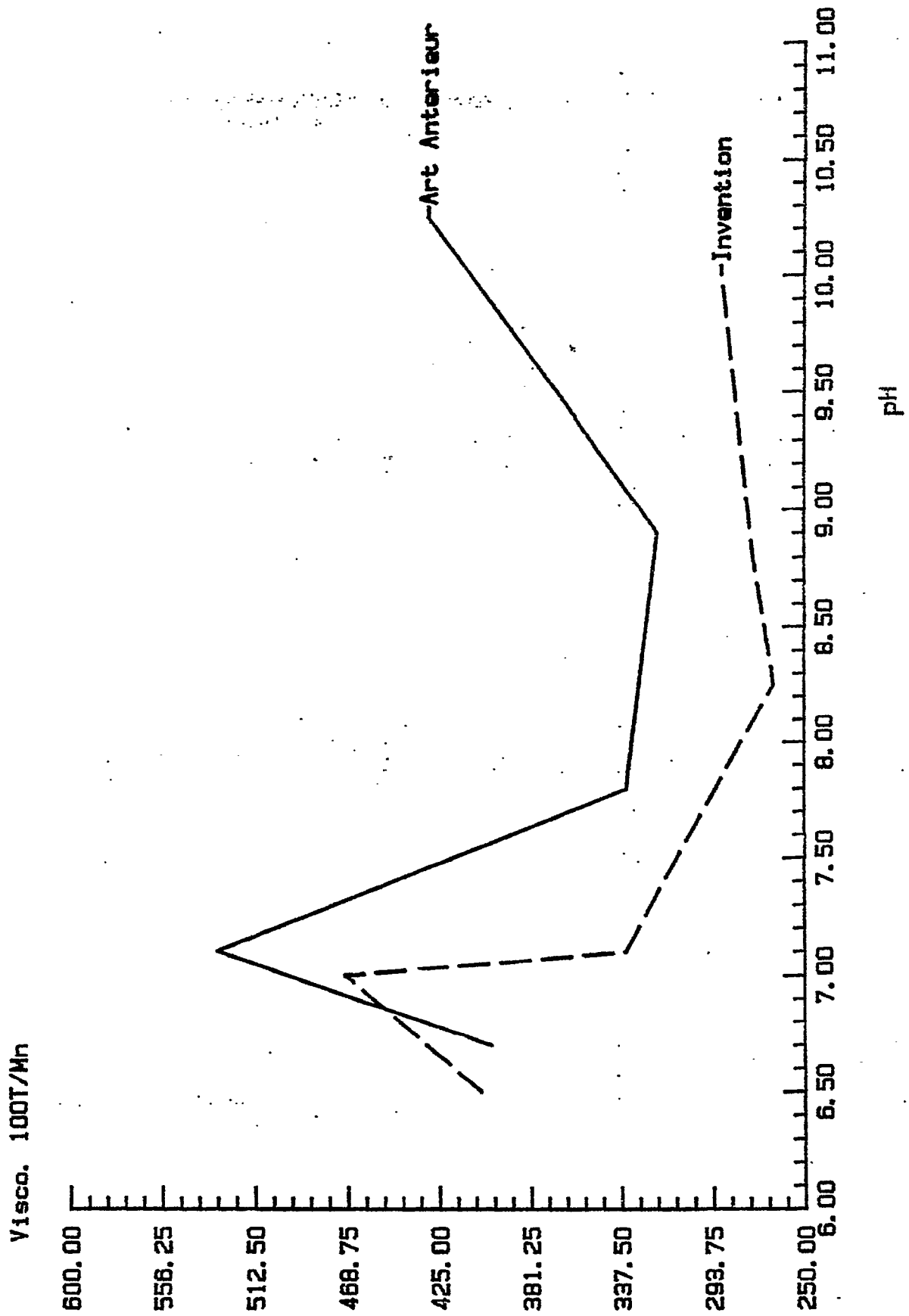


Figure:4