

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 322 287 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

- 45 Date de publication de fascicule du brevet: **14.07.93** 51 Int. Cl.⁵: **D21H 27/18, //D21H11/00, D21H13/40, D21H17/00, D21H21/06, D21H21/14, D21H21/52**
- 21 Numéro de dépôt: **88403202.0**
- 22 Date de dépôt: **16.12.88**

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

54 Feuille préparée par voie humide, utilisable comme support de revêtement.

- 30 Priorité: **23.12.87 FR 8718100**
- 43 Date de publication de la demande: **28.06.89 Bulletin 89/26**
- 45 Mention de la délivrance du brevet: **14.07.93 Bulletin 93/28**
- 84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

- 56 Documents cités:
- | | |
|------------------------|------------------------|
| EP-A- 0 039 292 | EP-A- 0 069 650 |
| EP-A- 0 145 522 | WO-A-81/00268 |
| DE-C- 977 126 | FR-A- 2 410 084 |
| FR-A- 2 530 274 | |

ABIPC, vol. 55, no. 4, octobre 1984; p. 504, no. 4777*

ABIPC, vol. 51, no. 5, novembre 1980; p. 552, no. 5064*

- 73 Titulaire: **ARJO WIGGINS S.A.**
3, rue du Pont de Lodi
F-75006 Paris(FR)
- 72 Inventeur: **Fredenucci, Pierre**
Villa des Vannes
F-38850 Charavines(FR)
Inventeur: **Berhaut, Jean-Bernard**
La Favetière
F-38850 Charavines(FR)
- 74 Mandataire: **Portal, Gérard et al**
Cabinet Beau de Loménie 158, rue de l'Uni-
versité
F-75340 Paris Cédex 07 (FR)

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).

EP 0 322 287 B1

Description

L'invention concerne une feuille préparée par voie papetière et utilisable comme produit de substitution des produits connus sous le nom de voiles de verre imprégnés.

5 On a déjà proposé des produits de substitution de ces voiles de verre. La demande de brevet FR-A-2 461 061 de la demanderesse décrit des produits obtenus en formant une feuille sur une machine à papier à toile plate ou à forme ronde, à partir d'une composition aqueuse, en enlevant l'eau de la feuille ainsi formée sur la toile et en la séchant. La composition aqueuse comprend :

- des fibres cellulosiques,
- 10 - des fibres non cellulosiques,
- au moins une poudre thermoplastique,
- au moins un liant,
- éventuellement des charges.

Le floculant est par exemple un agent cationique qui confère des charges positives à la fibre cellulosique. Selon la demande de brevet EP-A-0 006 390 de la demanderesse, l'agent de floculation est ajouté en deux étapes et permet une rétention améliorée des poudres thermoplastiques et des charges.

La demande de brevet EP-A-0 039 292 de la demanderesse décrit un matériau en feuille obtenu sur une machine à papier, à partir d'une composition aqueuse comprenant des fibres de renforcement qui ne sont pas cellulosiques, une poudre de résine thermoplastique, une pâte de polyoléfine, un liant et au moins un agent floculant. Ce matériau est destiné à être utilisé dans les procédés de façonnage à chaud, impliquant une fusion de la poudre thermoplastique et de la pâte de polyoléfine. Ce matériau est consolidé à chaud ; avant la fusion de la poudre thermoplastique et de la pâte de polyoléfine, ces caractéristiques mécaniques sont insuffisantes pour qu'il soit utilisé tel quel et notamment comme support de revêtement.

La demande de brevet FR-A-2 530 274 de la demanderesse décrit une feuille papetière dont on améliore la stabilité dimensionnelle en réglant la quantité de fibres de verre. Dans cette publication on prévoit d'effectuer un couchage ou une imprégnation de la feuille papetière ainsi obtenue, par une composition aqueuse contenant notamment un plastifiant, des poudres thermoplastiques et un émulsionnant. La couche est ensuite traitée thermiquement pour provoquer la gélification partielle des poudres thermoplastiques. L'utilisateur d'une telle feuille papetière ainsi imprégnée, dépose ensuite les diverses compositions de matière thermoplastique pour obtenir un revêtement, par exemple un revêtement de sol ou revêtement mural.

De telles feuilles papetières doivent posséder des caractéristiques physiques excellentes.

Les feuilles doivent résister au passage dans des fours industriels jusqu'à des températures élevées, notamment lors de la fabrication de ces revêtements de sols ou muraux. Il faut donc que les feuilles papetières support soient résistantes à chaud.

On a cherché, par ailleurs, pour les revêtements de sol à obtenir des feuilles support de revêtement qui aient une bonne résistance à la traction-délamination (R.T.D.). En effet, si ce paramètre n'est pas correct, la feuille peut se délaminer dans son épaisseur lors de cette utilisation.

Enfin, pour cette même utilisation de revêtement de sol, il est nécessaire d'obtenir des produits particulièrement stables dimensionnellement.

Pour des raisons économiques, on a cherché à obtenir des feuilles aussi peu denses que possible.

L'invention vise à résoudre ces problèmes. Le but de l'invention est donc d'obtenir une feuille par voie papetière, utilisable comme support de revêtement pour fabriquer des revêtements de sols ou muraux et qui ait les propriétés physiques suivantes :

- 45 - une R.T.D. satisfaisante, supérieure à 300 N/m, plus préférentiellement 500 N/m et au-delà,
- une épaisseur suffisante, supérieure à 350 micromètres et préférentiellement supérieure à 450 micromètres et voire 500 micromètres,
- une forte main,
- une stabilité dimensionnelle à l'humidité élevée.

Enfin, pour des raisons d'impératifs de fabrication, on recherche avec ces propriétés une rigidité suffisante et simultanément, une résistance à chaud de la feuille car elle est destinée à être revêtue d'une matière plastique et ensuite soumise à la chaleur.

En ce qui concerne la stabilité dimensionnelle à l'humidité, le niveau nécessaire à l'obtention d'un produit stable après pose, c'est-à-dire sans roulage et sans gondolage, dépend de l'épaisseur et/ou du grammage de la feuille. Ainsi, pour un produit épais, dans des épaisseurs de 400 micromètres ou plus, une allongement de 0,25% dans le sens travers semble être une limite à ne pas dépasser.

Or, l'homme du métier sait que ces impératifs sont souvent incompatibles entre eux. Ainsi, l'homme du métier prévoit que si l'épaisseur de la feuille augmente, sa résistance à la traction-délamination diminue. On

comprend aisément qu'un carton épais se délamine plus facilement qu'un carton mince. On appelle, en effet, carton, toute feuille papetière qui a un grammage important, à savoir plus de 200 g/m².

Or, de manière surprenante et de façon tout-à-fait imprévisible, la demanderesse a constaté que la granulométrie de la poudre thermoplastique a une influence sur la R.T.D. et qu'en utilisant des poudres à forte granulométrie par rapport aux poudres utilisées habituellement en papeterie (granulométrie maximale : 5 micromètres), on conserve la R.T.D. tout en augmentant l'épaisseur de la feuille.

L'invention concerne donc une nouvelle feuille préparée par voie papetière, ayant une résistance à la traction-délamination supérieure à 300 N/m, utilisable comme support de revêtement, comprenant des fibres cellulosiques, des fibres non cellulosiques, au moins un floculant, au moins une poudre thermoplastique, au moins un liant, éventuellement des charges et des additifs, ladite feuille étant éventuellement revêtue sur au moins une face d'une couche d'imprégnation comprenant au moins un plastifiant de la poudre thermoplastique.

Selon l'invention, on utilise des poudres thermoplastiques dont la granulométrie moyenne est comprise entre 25 et 60 micromètres. De préférence, on peut utiliser des poudres de P.V.C. obtenues par polymérisation en suspension dont la granulométrie moyenne est comprise entre 25 et 60 micromètres. Plus préférentiellement, on peut utiliser des poudres de P.V.C. obtenues par polymérisation en suspension dont la granulométrie moyenne est comprise entre 25 et 50 micromètres.

Enfin la propriété de traction à chaud et la rigidité sont améliorées lorsqu'on utilise comme sauce de couchage ou d'imprégnation une composition aqueuse de plastifiant en mélange avec un émulsifiant et avec un amidon modifié ou non.

La description suivante permettra de comprendre, à l'aide d'une première série d'exemples, comment l'invention peut être mise en pratique.

a) On fabrique selon une première étape une feuille papetière à partir d'une composition aqueuse comprenant le mélange de base suivant : (les quantités sont données en poids de produits secs).

25

- Fibres cellulosiques

fibres longues raffinées à 25 degrés Schoper 19,8 g

30

- Fibres non cellulosiques

fibres de verre HW 618 vendues par OWENS CORNING
11 µm de diamètre, 4,5 mm de long. 9,2 g

35

- Premier floculant

KYMENE 260 vendu par HERCULES
polyamino-amide époxyde activé par de la 0,38 g
soude en pastilles 0,095 g

40

- Résine thermoplastique en poudre

XP 105/01 vendu par ATOCHEM
Polychlorure de vinyle obtenu par polymérisation en
suspension, granulométrie moyenne 33 µm 61,2 g

45

- Charge

50

Carbonate de calcium 6,8 g
MO 47 vendu par BLANCS MINERAUX DE PARIS

- Liant

55

Latex VINAMUL R 34297 vendu par VINAMUL NATIONAL 10 g
Latex d'un terpolymère éthylène/acétate
de vinyle/chlorure de vinyle.

Les essais en laboratoire E 14.12.87 et E 15.12.87 et l'essai industriel E 2137 correspondent à la première composition de masse. La sauce de couchage dont la composition est donnée tableau I est appliquée sur une seule face de la feuille.

L'essai industriel E 2145 correspond à la seconde composition de masse. La sauce de couchage dont la composition est donnée tableau I est appliquée sur les deux faces de la feuille.

Les résultats pour ces quatre essais sont présentés dans le tableau I.

TABEAU I

E 2137	E 14.12.87	E 15.12.87	E 2145
Composition de revêtement ou "sauce de couchage"			
- Plastifiant D.O.P. ou phtalate de di-(2-éthylhexyle) 100 g			
- Stabilisant du P.V.C. 6 g			
STAVINOR BZ 870 vendu par M & T CHIMIE			
à base de sels de Baryum/Zinc			
Composition de revêtement ou "sauce de couchage"			
- Plastifiant D.O.P. 55 g			
- Stabilisant STAVINOR BZ 870 3,6 g			
- Emulsifiant EMULGATOR WS 0,55g			
- Amidon (3) 8 g			
AMISOL 5591 amidon de maïs oxydé vendu par Sté des Produits du Maïs			
Poids de couche:110/120 g/m ²			
Poids de couche:55/60 g/m ² ; Poids de couche 70/75 g/m ²			
Caractéristiques physiques			
E 2137 industriel	E 14.12.87 laboratoire	E 15.12.87 laboratoire	E 2145 industriel
333	342	284	331
444	471	454	500
1,33	1,37	1,59	1,51
0,87	0,82	1,52	1,70
à 200 °C dan			
R.T.D. deux faces (N/m) 630			
Papier étuvé			
2 min à 200°C :			
Rigité Taber			
sens marche			
21	23	25	56
sens travers			
10	7	15	23
Stabilité PRUFAU (2)			
65-15 %			
0,05	0,07	0,07	0,11
98-15 %			
0,11	0,15	0,16	0,22

(1) résistance à la rupture en traction sens machine

(2) mesure des écarts d'allongements dans l'eau en % d'une éprouvette de papier découpée dans le sens travers, entre 65 et 15% d'humidité relative et 98 et 15 % d'humidité relative.

(3) amidon cuit, en solution à 25% dans l'eau

NOTA : les quantités sont exprimées en poids sec

La résistance à la traction à chaud est mesurée de la manière suivante : on utilise un appareil Adamel-Lhomargy DY 22, avec une cellule de charge de 10 daN, un enregistreur et une enceinte chauffante Adamel-Lhomargy CE 02.

On place les deux machoires à l'intérieur de la boîte chauffante, on élève la température à la valeur choisie (200 °C), on introduit rapidement (5 secondes) l'éprouvette de papier (140 mm x 15 mm) entre les deux machoires séparées de 100 mm, on laisse l'échantillon pendant 2 minutes à la température, avant d'effectuer la rupture selon la norme standard ISO 1924/1976. Enfin, on fait la moyenne de cinq mesures.

La résistance à la traction-délamination est mesurée de la manière suivante :

1) Principe

5 1.1. On effectue un revêtement sur les deux faces du papier avec un P.V.C. sous forme de plastisol dont la composition est choisie pour représenter le type de plastisol le plus couramment utilisé en Europe. Elle comprend :

- 10
- P.V.C. obtenu par polymérisation en émulsion 100
 - Dioctylphtalate 43 pour cent de résine (pcr)
 - Butylbenzylphtalate 22 " " "
 - Carbonate 30 " " "
- 15
- Stabilisant et agent d'expansion 2 à 5 pcr

1.2. On fait la gélification puis l'expansion

1.3. On évalue la force de délamination à l'aide d'un appareil conventionnel.

20

2) Méthode

2.1. Revêtement et gélification

- 25
- papier coupé aux dimensions 16 cm x 20 cm (ou plus).
 - revêtement de P.V.C. 450 g/m² avec une lame.
 - gélification du P.V.C. 2 min. à 160 °C.

2.2. Expansion

- 30
- On maintient l'échantillon revêtu de P.V.C. sur les deux côtés dans une étuve ventilée.
 - On ajuste le temps de traitement à 200 °C pour obtenir une formation de mousse régulière, environ 2 min.
 - On refroidit 5 min.
 - On coupe deux bandes de 50 cm de largeur et 20 à 25 cm de long.

2.3. Délamination

- 35
- On induit la délamination intérieure au papier, manuellement, aux deux extrémités de l'échantillon.
 - On place l'échantillon entre les deux mâchoires d'un appareil de traction.
 - On maintient horizontal l'échantillon quand on fait agir l'appareil. Vitesse : 10 cm / min.
 - On enregistre la courbe de force de traction. La valeur moyenne de cette courbe donne la résistance à la traction-délamination (R.T.D.).

40 Cette résistance s'exprime en cN/cm. La main exprimée en cm³/g s'obtient en divisant l'épaisseur de la feuille par son grammage.

Le tableau I montre donc qu'il est possible de réaliser une feuille par voie papetière, utilisable comme support de revêtement et ayant toutes les propriétés physiques visées par l'invention.

Limites du domaine de granulométrie de la résine thermoplastique en poudre.

45

Divers essais ont été réalisés avec des poly(chlorure de vinyle) de granulométries moyennes comprises entre 2 et 80 micromètres.

La composition de base de la feuille et la composition de la sauce de couchage sont celles de l'essai E 15.12.87. La sauce de couchage est appliquée sur les deux faces de la feuille. La dépose est de 70 g/m².

50 Ces divers essais sont mentionnés dans le tableau II.

La figure 1 montre l'évolution de la main et de la R.T.D. en fonction de la granulométrie.

55 Au vu des mauvais résultats (figure 1) observés avec les poudres de granulométrie habituellement utilisée en papeterie (granulométrie d'environ 1 à 5 micromètres) et des essais ultérieurs faits avec des poudres de granulométrie moyenne de 20 micromètres, l'homme du métier en aurait conclu qu'on ne peut pas utiliser des poudres dont la granulométrie moyenne est supérieure à 10 micromètres pour atteindre les objectifs physiques fixés. Il n'aurait donc pas cherché à aller au-delà.

Au contraire, la demanderesse a vaincu ce préjugé défavorable et a poursuivi les essais. Elle a constaté, à sa grande surprise, qu'en utilisant des poudres encore plus grossières (granulométrie moyenne

supérieure ou égale à 25 micromètres), il était possible de retrouver des caractéristiques physiques intéressantes, notamment en ce qui concerne la R.T.D. et la main (voir figure 1). L'augmentation de la main avec la granulométrie de la poudre est de plus un avantage économique pour de tels produits qui sont vendus à l'épaisseur.

5 Toutefois, la limite supérieure de la granulométrie moyenne de la poudre thermoplastique est imposée par le poudrage de la feuille. Un tel poudrage entraînerait l'encrassement de la machine à papier et également du matériel lors des opérations d'enduction des couches thermoplastiques chez les transforma-

10 teurs. Pratiquement, la demanderesse a observé un poudrage pour une granulométrie moyenne supérieure à 60 micromètres.

 Selon l'invention, la granulométrie moyenne de la poudre thermoplastique doit donc être comprise entre 25 et 60 micromètres et de préférence entre 25 et 50 micromètres.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Le tableau II montre la granulométrie des poudres selon la méthode de polymérisation.

TABLEAU II

GRANULOMETRIE MOYENNE DU P.V.C. (μm)	2	8	20	33	40	44	55	80
TYPE DE POLYMERISATION DU P.V.C.	Microsus- pension	Emulsion	Emulsion	Suspension	Suspension	Suspension	Suspension	Masse
REFERENCE DE LA POUDRE DE P.V.C.	VINNOL P70EN	ATOCHEM 8	HULS P1342K	ATOCHEM XP105/01	VINNOL C65V	SOLVAY 266 SF	VINNOL C57M	HULS P2004K

Nature de la résine thermoplastique en poudre

Les exemples précédents montrent que l'invention peut être réalisée avec un homopolymère de chlorure de vinyle comme poudre thermoplastique.

5 Cependant la nature de la poudre thermoplastique ne doit pas être restreinte à l'homopolymère P.V.C. En effet, il est évident que tout polymère développant, après fusion, plastification ou gélification, un haut pouvoir liant pourra convenir, en particulier les copolymères chlorure de vinyle/acétate de vinyle ; les terpolymères chlorure de vinyle/acétate de vinyle/éthylène.

10 Peuvent également convenir les poudres de P.V.C. déjà plastifiées. Ces poudres peuvent provenir de P.V.C. recyclé obtenu par broyage de P.V.C. déjà plastifié, qui se présentait sous forme de films, feuilles ou tubes fabriqués selon différentes techniques de mise en oeuvre.

Ces poudres de P.V.C. préplastifiées peuvent également provenir de mélanges appelés "wetblends" ou "dryblends".

15 L'emploi d'un "wetblend" pour la réalisation de l'invention peut être fait de la façon suivante (les quantités sont données en poids de produits secs) :

a) on réalise préalablement le mélange (wetblend) suivant :

	- Poudre thermoplastique	100 g
20	PVC XP 105/01 d'ATOCHEM (granulométrie 33 µm)	
	- Plastifiant D.O.P.	40 g
25	- Stabilisant thermique du PVC IRGASTAB vendu par CIBA-GEIGY	1 g
	- Dispersant	
30	Sel de triéthanolamine d'ester phosphorique	0,25 g
	BLYCOSTAT NED vendu par GERLAND	

35 b) Puis, en laboratoire sur formette, on fabrique une feuille papetière comme mentionné précédemment, mais la poudre thermoplastique est remplacée par le mélange contenant le PVC préplastifié (wetblend). Dans cet exemple on n'a pas mis de charge minérale.

40

45

50

55

- Fibres cellulosiques
 - Fibres longues raffinées à 25°SR 19,8 g
- 5 - Fibres non cellulosiques
 - Fibres de verre 9,2 g
 - HW 618 vendues par OWENS CORNING
 - 11 µm de diamètre, 4,5 mm de long
- 10 - Premier flocculant
 - NADAVIN[®] LT vendu par BAYER AG 0,5 g
- Mélange P.V.C. préplastifié du a) (wetblend) 68 g
- 15 - Liant 10 g
 - Latex VINAMUL R 32522
 - vendu par VINAMUL NATIONAL
 - 20 Terpolymère éthylène/acétate de vinyle/
chlorure de vinyle
- Deuxième flocculant 0,2 à 0,5%
 - (ajouté juste avant la caisse de tête)
 - 25 SEPARAN XD 8494
 - vendu par DOW CHEMICAL
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

Les caractéristiques physiques de la feuille ainsi obtenue sont les suivantes (tableau III)

TABLEAU III

Grammage	312 g/m ²
Epaisseur	542 µm
Main	1,74 cm ³ /g
R.T.D. deux faces	350
Rigidité TABER	
Sens marche	31
Sens travers	18
Stabilité PRUFBAU	
65-15%	0,04
98-15%	0,08

Ces résultats montrent qu'une poudre de PVC préplastifié et ayant une granulométrie dans la gamme requise selon l'invention peut convenir pour fabriquer une feuille par voie papetière selon l'invention.

Nature du plastifiant

On peut utiliser comme plastifiant le phtalate de di(2-éthylhexyle) et également le phtalate de dibutyle, le phtalate de benzyle butyle, le phtalate de dihexyle, le phtalate de diisononyle, le tricrésylphosphate ou tout autre plastifiant, habituellement pour la transformation des poly(chlorure de vinyle).

Les exemples suivants présentés tableau 4 illustrent l'utilisation du phtalate de di(2-éthylhexyle) ou D.O.P. du phtalate de benzyle butyle ou B.B.P. du phtalate de dibutyle ou D.B.P.

Les échantillons sont fabriqués suivant le mode opératoire décrit pour les essais du tableau I.

Pour chaque échantillon, la composition de la masse est la suivante (les quantités sont exprimées en poids de produits secs):

EP 0 322 287 B1

	- Fibres cellulosiques	
	Fibres longues raffinées à 25°SR	19,8 g
5	- Fibres non cellulosiques	
	Fibres de verre	10 g
	HW 618 vendues par OWENS CORNING	
10	11 µm de diamètre, 3,2 mm de long	
	- Premier flocculant	0,58 g
	NADAVIN [®] LT vendu par BAYER AG	
15	- Résine thermoplastique en poudre	61,2 g
	PVC XP 105/01 vendu par ATOCHEM	
	granulométrie moyenne 33 µm	
	- Charge	
20	Carbonate de calcium	6,8 g
	MO 47 vendu par BLANCS MINERAUX DE PARIS	
	- Liant	
25	Latex VINAMUL R 34297	10 g
	vendu par VINAMUL NATIONAL	
	- Deuxième flocculant	
30	SEPARAN XD 8494	0,4%
	vendu par DOW CHEMICAL	

La composition de la sauce de couchage appliquée sur la feuille en size-press est la suivante (les quantités sont exprimées en poids de produits secs) :

35

40

45

50

55

Etant donné que pour les applications visées on recherche, selon l'invention, un bon niveau de stabilité dimensionnelle, il est préférable d'utiliser des fibres cellulósiques faiblement raffinées notamment entre 15 et 35 ° SR.

5 Nature des fibres non cellulósiques

Les fibres non cellulósiques sont des fibres minérales ou organiques.

Par exemple, on pourra utiliser :

- Fibres de polyéthylène (de préférence 0,8 à 1 mm de longueur)
- 10 - Fibres de verre (de préférence 5 à 15 µm de diamètre et 3 à 6 mm de longueur)
- Fibres de sulfate de calcium ou gypse aciculaire (de préférence de 0,5 à 3 mm de longueur)
- Fibres de polyester (de préférence de 3 à 6 mm de longueur)
- Fibres liantes telles que les fibres d'alcool polyvinylique
- Fibres de polypropylène (de préférence 0,8 à 1 mm de longueur)
- 15 - Laine de roche (0,1 à 0,3 mm de longueur).
- Fibres de polyamide

On pourra également utiliser des mélanges de ces fibres.

Leur rôle principal est d'apporter la stabilité dimensionnelle au support par rapport à l'eau et aux variations de température, ces deux propriétés étant nécessaires pour les applications envisagées.

- 20 On utilisera de préférence des fibres de verre coupées, de diamètre comprise entre 7 et 12 micromètres et de longueur comprise entre 3 et 6 mm.

Nature de flocculant

- 25 Les flocculants utilisables sont par exemple les suivants :

Sulfate d'aluminium

Polychlorure d'aluminium (hydroxychlorure d'aluminium)

Aluminate de sodium et de calcium

Mélange d'acide polyacrylique et de polyacrylamide

- 30 Polyéthylèneimine

Copolymère d'acrylamide et de β-méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium méthylsulfate

Résine polyamine-épichlorhydrine et de diamine-propylméthylamine

Résine polyamine-épichlorhydrine

Résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine

- 35 Résine polyamide-polyamine cationique

Produits de condensation d'acides sulfoniques aromatiques avec le formaldéhyde

Polyamino-amide époxyde prétraité à la soude

Acétate d'aluminium

Formiate d'aluminium

- 40 Mélange d'acétate, sulfate et formiate d'aluminium

Chlorure d'aluminium (AlCl₃)

Amidon cationique

Nature de la charge minérale

45

On peut éventuellement ajouter des charges. Les charges utilisables sont par exemple les suivantes :

Talc : Silicate de magnésium complexe - Particules de 1 à 50 micromètres, de préférence 2 à 50 micromètres -. Poids spécifique de 2,7 à 2,8.

- 50 Kaolin : Silicate d'aluminium hydrate complexe -particules de 1 à 50 micromètres, de préférence 2 à 50 micromètres - poids spécifique 2,58.

Carbonate de calcium naturel : particules de 1,5 à 50 micromètres, de préférence 1,8 à 30 micromètres - poids spécifique : 2,7.

Carbonate de calcium précité : particules de 1,5 à 20 micromètres, de préférence 2 à 20 micromètres - poids spécifique : 2,7.

- 55 Sulfate de baryum naturel : particules de 2 à 50 micromètres-poids spécifique environ 4,4 - 4,5.

Sulfate de baryum précité : particules 2 à 20 micromètres-poids spécifique environ 4,35.

Silice de diatomées : particules de 2 à 50 micromètres - poids spécifique environ 2 à 2,3.

Blanc satin : sulfoaluminate de calcium hydrate.

Sulfate de calcium naturel : particules de 2 à 50 micromètres-poids spécifique environ 2,32 à 2,96.

Alumine hydratée : particules de 2 à 50 micromètres.

Aluminate de sodium et de calcium : particules de 1 à 20 micromètres - poids spécifique 2,2.

Silicoaluminat de sodium : particules de 1 à 20 micromètres-poids spécifique environ 2,12.

5 Titane rutile : particules de 0,5 à 10 micromètres - poids spécifique environ 4,2.

Titane anatase : particules de 0,5 à 10 micromètres - poids spécifique environ 3,9.

Hydroxyde de magnésium : particules de 2 à 50 micromètres.

Hydroxyde d'alumine : particules de 2 à 50 micromètres.

Note : le poids spécifique est exprimé en g/ml.

10 De préférence, on utilisera le carbonate de calcium qui donne à la feuille une meilleure résistance à chaud.

Nature du liant

Les liants qui peuvent être utilisés selon l'invention sont par exemple les suivants :

- 15 - Amidon natif, notamment amidon de maïs
- Amidon oxydé
- Amidon enzymé
- Carboxyméthylcellulose
- Copolymère contenant des motifs acryliques et des motifs d'acrylonitrile (latex)
- 20 - Polymère contenant des motifs acrylate d'éthyle, acrylonitrile, N-méthylolacrylamide et d'acrylate de butyle (latex)
- Polymère comportant des motifs de styrène et de butadiène (latex)
- Polymère comportant des motifs de styrène et de butadiène et des groupements carboxylés (latex)
- Poly(chlorure de vinyle) (latex)
- 25 - Poly(acétate de vinyle) (latex)
- Terpolymère acétate de vinyle/chlorure de vinyle/éthylène (latex)

On choisira de préférence les latex à motifs vinyliques ou acryliques, en particulier le terpolymère acétate de vinyle/chlorure de vinyle/éthylène.

30 Additifs

On peut éventuellement utiliser, de manière classique, les adjuvants connus dans le domaine papetier tels que les agents antimousse, des agents de résistance sèche, de résistance humide, d'imputrescibilité, des antioxydants, des colorants, des agents ignifuges, etc. Les stabilisants thermiques du polychlorure de vinyle utilisés habituellement et qui sont miscibles dans les plastifiants ou l'eau conviennent ; on utilisera de préférence, les sels de baryum et de zinc.

Les feuilles obtenues par voie papetière selon l'invention se caractérisent par leur composition de base qui comprend:

- 40 - 5 à 30 % en poids sec de fibres cellulosiques et de préférence 12 à 25%,
- 1 à 16 % en poids sec de fibres cellulosiques et de préférence 6 à 12%,
- 35 à 75 % en poids sec de résine thermoplastique sous forme de poudre, et de préférence 45 à 65 % ; la granulométrie moyenne étant comprise entre 25 et 60 micromètres et de préférence entre 25 et 50 micromètres.
- 45 - 0 à 40 % en poids sec de charges minérales et de préférence 0 à 25 % et plus particulièrement, 5 à 16 %,
- 0,1 à 30 % en poids sec d'au moins un liant et de préférence 4 à 10 %,
- 0,1 à 3 % en poids sec d'au moins un premier floculant et 0,1 à 0,6 % d'au moins un deuxième floculant ajouté juste avant la caisse de tête, ces deux floculants pouvant être les mêmes.
- 50

Le taux des floculants sera adapté par l'homme du métier ; il dépend de la quantité de matières introduites et en particulier du taux de liant. Le pourcentage du deuxième floculant est donné par rapport au poids sec de la masse arrivant en caisse de tête. Le total des pourcentages ci-dessus, excepté le pourcentage du deuxième floculant, devra être égal à 100.

55 La composition de revêtement ou "la sauce de couchage" qui peut éventuellement être appliquée sur la feuille en size press, est caractérisée par la formule suivante :

- 10 à 100 parts de plastifiant pour 100 parts de résine (ici la poudre thermoplastique), et de préférence 20 à 60 parts, et plus particulièrement 35 à 50 parts.

EP 0 322 287 B1

(Le taux de plastifiant doit être suffisant pour réaliser une plastification complète de la poudre thermoplastique introduite en masse).

- 0,1 à 4 parts de stabilisant thermique de la poudre thermoplastique.
- 0 à 10 parts d'émulsifiant, le taux étant adapté par l'homme du métier.
- 5 - un liant dont le taux est adapté par l'homme du métier selon la dépose de la sauce souhaitée sur la feuille.
- éventuellement, une charge minérale.

Les quatre exemples suivants ont été réalisés en faisant varier le rapport poudre thermoplastique/charge (tableau V).

10 La composition de la masse est la suivante :

	- Fibres de cellulose	19,8 g
15	Fibres longues raffinées à 25°SR	
	- Fibres de verre	11,5 g
	HW 618	
	11 µm de diamètre, 3,2 de long	
20	- Premier flocculant	0,58 g
	NADAVIN [®] L.T.	
	- Résine thermoplastique en poudre	voir tableau V
25	PVC XP 105/01	
	- Charge	voir tableau V
	Carbonate de calcium	
30	BO 38 vendu par BLANCS MINERAUX DE PARIS	
	- Liant	
	Latex VINAMUL R 34297	10 g
35	- Deuxième flocculant	
	SEPARAN XD 8494	0,34 à 0,39 %

40

45

50

55

EP 0 322 287 B1

La composition de la "sauce de couchage" est celle de l'essai 15.12.87

TABLEAU V

5

10

15

20

25

POUDRE PVC				
(g)	61,2	52,3	45,3	40,0
(% en poids sec de la masse)	55,6	47,5	41,2	36,4
CHARGES CaCO ₃				
(g)	6,8	15,7	22,7	28,0
(% en poids sec de la masse)	6,17	14,3	20,6	25,4
POIDS DE COUCHE 70 à 75 g/m ² deux faces				
MAIN (cm ³ /g)	1,56	1,51	1,47	1,44
R.T.D. (N/m)	520	440	380	280

30

Le grammage de la feuille papetière obtenue selon l'invention dépend de l'épaisseur et de la composition de masse, en particulier de la granulométrie des poudres utilisées et de l'éventuelle dépose de la "sauce de couchage" ; dans tous les cas, il est supérieure à 200 g/m² pour une épaisseur de 500 micromètres.

Revendications

35

1. Feuille préparée par voie papetière, ayant une résistance à la traction-délamination supérieure à 300 N/m, utilisable comme support de revêtement, comprenant :

40

- des fibres cellulosiques,
- des fibres non cellulosiques,
- au moins un flocculant,
- au moins une poudre thermoplastique,
- au moins un liant,
- éventuellement des charges,
- éventuellement des additifs,

45

la dite feuille est éventuellement revêtue sur au moins une face d'une couche d'imprégnation comprenant au moins un plastifiant de la poudre thermoplastique, caractérisée par le fait que la poudre thermoplastique a une granulométrie moyenne comprise entre 25 et 60 micromètres.

50

2. Feuille selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle est formée par voie papetière à l'aide d'une composition aqueuse de masse comprenant en % de poids de produits secs :

55

- 5 à 30 % de fibres cellulosiques raffinées entre 15 et 35 ° SR,
- 1 à 16 % de fibres non cellulosiques,
- 35 à 75 % de résine thermoplastique sous forme de poudre dont la granulométrie moyenne est comprise entre 25 et 60 micromètres,
- 0,1 à 30 % d'au moins un liant,
- 0,1 à 10 % d'au moins un flocculant,
- éventuellement 0 à 40 % d'au moins une charge minérale,

le total des composants ci-dessus étant de 100 %.

EP 0 322 287 B1

- 0,1 à 0,6 % d'au moins un deuxième flocculant ajouté juste avant la caisse de tête, le pourcentage étant exprimé en poids sec par rapport au poids sec de la masse.
- 5 3. Feuille selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que la poudre thermoplastique a une granulométrie moyenne comprise entre 25 et 50 micromètres.
 4. Feuille selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les fibres non cellulosiques sont des fibres de verre.
 - 10 5. Feuille selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la poudre thermoplastique est choisie parmi un polymère à forte teneur en chlorure de vinyle.
 - 15 6. Feuille selon l'une des revendications 1 et 5, caractérisée par le fait que le polymère à forte teneur en chlorure de vinyle est un polychlorure de vinyle, préplastifié ou non, éventuellement recyclé, un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle, un terpolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/éthylène.
 - 20 7. Feuille selon l'une des revendications 3, 5 et 6, caractérisée par le fait que la poudre thermoplastique est choisie parmi un poly(chlorure de vinyle) préparé par polymérisation en suspension et ayant une granulométrie moyenne comprise entre 25 et 50 micromètres.
 - 25 8. Feuille selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que la couche d'imprégnation éventuelle comprend :
 - au moins un plastifiant de la poudre thermoplastique
 - au moins un stabilisant de la poudre thermoplastique
 - éventuellement au moins un émulsifiant
 - éventuellement au moins un liant
 - éventuellement au moins une charge minérale.
 - 30 9. Feuille selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la composition de la couche d'imprégnation éventuelle comprend, pour 100 parts de poudre thermoplastique :
 - 10 à 100 parts d'au moins un plastifiant,
 - 0,1 à 4 parts d'au moins un stabilisant de la poudre thermoplastique
 - éventuellement 0 à 10 parts d'au moins un émulsifiant/
 - 35 10. Feuille selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le plastifiant est choisi parmi les phtalates de di(2-éthylhexyle), de dibutyle, de benzyle butyle, de dihexyle, de diisonyle ou le tricrésylphosphate.
 - 40 11. Feuille selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée par le fait que le liant est choisi parmi l'amidon, l'amidon modifié ou l'amidon oxydé.
 - 45 12. Feuille selon l'une des revendications 1,2,8 à 11, caractérisée par le fait qu'elle est formée par voie papetière à l'aide d'une composition aqueuse comprenant en % de poids de produits secs :
 - A)
 - 12 à 25% de fibres cellulosiques raffinées entre 15 et 35 ° SR,
 - 6 à 12 % de fibres non cellulosiques,
 - 45 à 65 % de résine thermoplastique sous forme de poudre dont la granulométrie moyenne est comprise entre 25 et 60 micromètres.
 - 50 - 4 à 10 % d'au moins un liant,
 - 0,1 à 10 % d'au moins un flocculant
 - éventuellement 0 à 25 % d'au moins un charge minérale.
 - Le total des composants ci-dessus étant de 100%.
 - B)
 - 55 - 0,1 à 0,6 % d'au moins un second flocculant le pourcentage étant exprimé en poids sec par rapport à celui de A).

13. Feuille selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que la composition de la couche d'imprégnation éventuelle comprend pour 100 parts de résine thermoplastique :

- 20 à 60 parts d'au moins un plastifiant
- 0,1 à 4 parts d'au moins un stabilisant de la poudre thermoplastique
- éventuellement 0 à 10 parts d'au moins un émulsifiant.

Claims

1. Sheet prepared by a papermaking process having a tension-delamination strength higher than 300 N/m, usable as covering base, comprising:

- cellulose fibers;
- non-cellulose fibers;
- at least one flocculant;
- at least one thermoplastic powder;
- at least one binder;
- optionally fillers,
- optionally additives;

said sheet being optionally coated on at least one face with an impregnating layer comprising at least one plasticizer for the thermoplastic powder, characterized by the fact that the thermoplastic powder has an average grain size comprised between 25 μm and 60 μm .

2. Sheet according to claim 1, characterized by the fact that it is formed by a papermaking process using an aqueous composition whose mass comprises the following dry matter percentages by weight:

- 5% to 30% cellulose fibers refined to between 15° SR and 35° SR;
- 1% to 16% non-cellulose fibers;
- 35% to 75% thermoplastic resin in the form of a powder whose average grain size is comprised between 25 μm and 60 μm ;
- 0.1% to 30% of at least one binder;
- 0.1% to 10% of at least one flocculant;
- optionally 0% to 40% of at least one inorganic filler; with the total of the above components making 100%;
- 0.1% to 0.6% of at least one second flocculant added immediately before the head box, the percentage being expressed relative to the dry weight of the mass.

3. Sheet according to one of claims 1 and 2, characterized by the fact that the thermoplastic powder has an average grain size comprised between 25 μm and 50 μm .

4. Sheet according to one of claims 1 to 3, characterized by the fact that the non-cellulose fibers are glass fibers.

5. Sheet according to one of claims 1 to 4, characterized by the fact the thermoplastic powder is selected from a polymer having a high content of vinyl chloride.

6. Sheet according to one of claims 3 and 5, characterized by the fact that the polymer having a high content of vinyl chloride is a polyvinyl chloride which is optionally preplastified and optionally recycled, a copolymer of vinyl chloride and vinyl acetate, a terpolymer of vinyl chloride, vinyl acetate, and ethylene.

7. Sheet according to one of claims 3, 5 and 6, characterized by the fact that the thermoplastic powder is selected from a poly(vinyl chlorides) prepared by polymerization in suspension and having an average grain size comprised between 25 μm and 50 μm .

8. Sheet according to one of claims 1 to 7, characterized by the fact that the optional impregnation layer comprises:

- at least one plasticizer for the thermoplastic powder
- at least one stabilizer for the thermoplastic powder
- optionally at least one emulsifier
- optionally at least one binder

- optionally at least one inorganic filler.

9. Sheet according to one of claims 1 to 8, characterized by the fact that the composition of the optional impregnation layer comprises, per 100 parts of thermoplastic powder:

- 10 parts to 100 parts of at least one plasticizer;
- 0.1 part to 4 parts of at least one stabilizer for the thermoplastic powder,
- optionally 0 part to 10 parts of at least one emulsifier.

10. Sheet according to one of claims 1 to 9, characterized by the fact that the plasticizer is selected from the phthalates of di(2-ethylhexyl), dibutyl, benzyl butyl, dihexyl, and diisononyl or the tricresyl-phosphate.

11. Sheet according to one of claims 8 to 10, characterized by the fact the binder is selected from starch, modified starch, or oxidized starch.

12. Sheet according to one of claims 1, 2, 8 to 11, characterized by the fact that it is made by a papermaking process using an aqueous composition comprising the following dry matter percentages by weight:

A)

- 12% to 25% cellulose fibers refined to between 15 ° SR and 35 ° SR;
- 6% to 12% non-cellulose fibers;
- 45% to 65% thermoplastic resin in the form of a powder having an average grain size comprised between 25µm to 60µm;
- 4% to 10% of at least one binder;
- 0.1% to 10% of at least one flocculant
- optionally 0% to 25% of at least one inorganic filler; with the total of the above percentages being 100%;

B)

- 0.1% to 0.6% of at least one second flocculant, with this percentage being expressed relative to the dry weight of composition A).

13. Sheet according to one of claims 1 to 12, characterized by the fact that the composition of the optional impregnation layer comprises per 100 parts of thermoplastic resin:

- 20 to 60 parts of at least one plasticizer;
- 0.1 to 4 parts of at least one stabilizer for the thermoplastic powder
- optionally 0 to 10 parts of at least one emulsifier.

Patentansprüche

1. Nach Art der Papierherstellung hergestellte Folie mit einer Entlaminierungs-Zugfestigkeit von über 300 Newton/m, die als Beschichtungsträger verwendbar ist und enthält:

- Cellulosefasern,
- nicht aus Cellulose bestehende Fasern,
- mindestens ein Flockungsmittel,
- mindestens ein thermoplastisches Pulver,
- mindestens ein Bindemittel,
- gegebenenfalls Füllstoffe und gegebenenfalls Zusatzstoffe,

wobei die Folie gegebenenfalls auf mindestens einer Oberfläche mit einer Imprägnierungsschicht beschichtet ist, die mindestens einen Weichmacher für das thermoplastische Pulver enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Pulver eine mittlere Korngröße von zwischen 25 und 60 µm aufweist.

2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach Art der Papierherstellung mittels einer wäßrigen Suspension einer Masse hergestellt worden ist, die, ausgedrückt in Gewichtsprozent Trockenprodukt, enthält:

- 5 bis 30% Cellulosefasern, die zu zwischen 15 und 35 ° SR raffiniert sind,
- 1 bis 16% nicht aus Cellulose bestehende Fasern,

- 35 bis 75% thermoplastischen Kunststoff in Form von Pulver, dessen mittlere Korngröße zwischen 25 und 60 μm liegt,
 - 0,1 bis 30% mindestens eines Bindemittels
 - 0,1 bis 10% mindestens eines Flockungsmittels und
 - 5 - gegebenenfalls 0 bis 40% mindestens eines mineralischen Füllstoffs, wobei die genannten Komponenten 100% ausmachen, sowie
 - 0,1 bis 0,6% mindestens eines zweiten Flockungsmittels, das unmittelbar vor dem Stoffauflaufkasten zugesetzt worden ist, wobei der Prozentgehalt in Gewichtsprozent des trockenen Materials, bezogen auf das Trockengewicht der Masse, ausgedrückt ist.
- 10
3. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Pulver eine mittlere Korngröße von zwischen 25 und 50 μm aufweist.
- 15
4. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht aus Cellulose bestehenden Fasern Glasfasern sind.
5. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Pulver aus einem Polymerisat mit einem hohen Gehalt an Vinylchlorid besteht.
- 20
6. Folie gemäß einem der Ansprüche 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat mit einem hohen Gehalt an Vinylchlorid ein gegebenenfalls vorplastifiziertes, gegebenenfalls zurückgeführtes Polyvinylchlorid, ein Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Vinylacetat oder ein Terpolymerisat aus Vinylchlorid, Vinylacetat und Ethylen ist.
- 25
7. Folie gemäß einem der Ansprüche 3, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Pulver ein Polyvinylchlorid ist, das durch Polymerisation in Suspension hergestellt worden ist und eine mittlere Korngröße von zwischen 25 und 50 μm aufweist.
- 30
8. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gegebenenfalls vorhandene Imprägnierungsschicht enthält:
- mindestens einen Weichmacher für das thermoplastische Pulver,
 - mindestens ein Stabilisierungsmittel für das thermoplastische Pulver,
 - gegebenenfalls mindestens ein Emulgiermittel,
 - gegebenenfalls mindestens ein Bindemittel und
 - 35 - gegebenenfalls mindestens einen mineralischen Füllstoff.
9. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der gegebenenfalls vorhandenen Imprägnierungsschicht je 100 Teile thermoplastisches Pulver umfaßt:
- 10 bis 100 Teile mindestens eines Weichmachers,
 - 40 - 0,1 bis 4 Teile mindestens eines Stabilisierungsmittels für das thermoplastische Pulver und
 - gegebenenfalls 0 bis 10 Teile mindestens eines Emulgiermittels.
- 45
10. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher aus der Gruppe, bestehend aus Di-(2-Ethylhexyl)-, Dibutyl-, Benzylbutyl-, Dihexyl- und Diisononylphthalat sowie Tricresylphosphat, ausgewählt ist.
11. Folie gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel aus der aus Stärke, modifizierter Stärke und oxidiertes Stärke bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
- 50
12. Folie gemäß einem Ansprüche 1, 2 und 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach Art der Papierherstellung mittels einer wäßrigen Zusammensetzung hergestellt ist, die in Gewichtsprozent die folgenden Trockenprodukte enthält:
- A)
- 12 bis 25% Cellulosefasern, die zu zwischen 15 und 35 ° SR raffiniert sind,
 - 55 - 6 bis 12% nicht aus Cellulose bestehende Fasern,
 - 45 bis 65% eines thermoplastischen Kunststoffes in Form von Pulver, dessen mittlere Korngröße zwischen 25 und 60 μm liegt,
 - 4 bis 10% mindestens eines Bindemittels,

EP 0 322 287 B1

- 0,1 bis 10% mindestens eines Flockungsmittels und
 - gegebenenfalls 0 bis 25% mindestens eines mineralischen Füllstoffs,
- wobei die genannten Bestandteile insgesamt 100% ausmachen, sowie
- B) 0,1 bis 0,6% mindestens eines zweiten Flockungsmittels, dessen Prozentgehalt auf das Trockengewicht von A) bezogen ist.

5

- 13.** Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der gegebenenfalls vorhandenen Imprägnierungsschicht auf 100 Teile des thermoplastischen Kunststoffes umfaßt:

10

- 20 bis 60 Teile mindestens eines Weichmachers,
- 0,1 bis 4 Teile mindestens eines Stabilisators für das thermoplastische Pulver und
- gegebenenfalls 0 bis 10 Teile mindestens eines Emulgiermittels.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

