



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication :

**0 106 763
B1**

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
25.03.87

⑤① Int. Cl.⁴ : **D 21 H 1/22**

②① Numéro de dépôt : 83401993.7

②② Date de dépôt : 12.10.83

⑤④ **Composition et procédé de couchage du papier et du carton, procédé de préparation de la composition et papier et carton ainsi obtenus.**

③⑩ Priorité : 12.10.82 FR 8217085

④③ Date de publication de la demande :
25.04.84 Bulletin 84/17

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
25.03.87 Bulletin 87/13

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

⑤⑥ Documents cités :
FR-A- 2 125 490
FR-A- 2 411 866
FR-A- 2 447 388
US-A- 1 733 524
US-A- 3 222 220
STARCH/STÄRKE, vol. 31, no. 5, mai 1979, pages 163-165, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, DE, R.P. WES-THOFF et al.: "Starch-polyvinyl alcohol films - Effect of various plasticizers"

⑦③ Titulaire : **Roquette Frères**

F-62136 Lestrem (FR)

⑦② Inventeur : **Schneider, Jean**
124 rue Jean Mermoz
F-59253 la Gorgue (FR)
Inventeur : **Gosset, Serge**
393 Chemin du Paradis
F-62136 Lestrem (FR)
Inventeur : **Lefer, Pierre**
76 bis, Route d'Hazebrouck
F-59660 Merville (FR)

⑦④ Mandataire : **Koch, Gustave et al**
Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris (FR)

EP 0 106 763 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

La présente invention a pour objet une composition aqueuse pour le couchage du papier et du carton.

Elle vise également un procédé de couchage du papier mettant en œuvre ladite composition, ainsi qu'un procédé pour la préparer.

5 Elle vise enfin les papiers et cartons obtenus, c'est-à-dire « couchés » à l'aide de cette composition. Par le terme technique de « couchage », on désigne l'opération consistant à déposer sur une ou sur les deux faces d'une feuille support en papier ou carton, une composition de couchage formant un enduit ; cet enduit confère à la feuille traitée un état de surface particulièrement régulier et donc apte à bien recevoir une impression fine, tout en améliorant l'opacité et l'aspect du papier (blancheur, lissé, 10 brillant).

Une composition de couchage comprend au moins deux constituants, à savoir un pigment et un liant encore appelé adhésif.

Le premier de ces constituants, le pigment, intervient comme suit lors de l'opération de couchage.

15 Le papier est constitué de fibres de dimensions variables qui, malgré l'opération habituelle de satinage, laissent subsister, d'une part, en surface des cavités dont les dimensions sont de l'ordre de 50 à 100 μm et, d'autre part, dans l'épaisseur du papier, des canaux plus ou moins larges, désignés par le terme de macro-capillaires. Quand, lors de l'opération de couchage, on recouvre la surface avec un enduit à base de pigments très fins, ceux-ci viennent combler les cavités en nivelant la surface ; les canaux comportés par la couche ainsi mise en place sont extrêmement fins, il s'agit de micro-capillaires 20 d'une largeur de l'ordre de 2 à 5 μm . Lors de l'impression des papiers couchés, les pigments de l'encre, qui sont plus gros que les canaux de la couche, restent en surface alors que le support du pigment de l'encre qui est constitué par des huiles et des solvants est facilement absorbé par les micro-capillaires, ce grâce à quoi la qualité de l'impression est améliorée. -

Pour constituer le pigment de la composition de couchage, on a généralement recours à une 25 dispersion aqueuse de kaolin ; il est également possible d'utiliser soit séparément, soit le plus souvent en mélange avec le kaolin, d'autres pigments tels que notamment le carbonate de calcium, l'oxyde de titane, le sulfate de calcium, le blanc satin ($\text{SO}_4\text{Ca} + \text{Al}_2\text{O}_3$) ou du talc très fin.

Pour constituer le liant de la composition de couchage, on a généralement recours à des amidons, 30 des protéines comme la caséine ou la protéine de soja, ou à des produits synthétiques comme l'alcool de polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, les produits acryliques, les styrène-butadiène ; la composition peut contenir un seul de ces produits, mais souvent on les utilise en mélange. La quantité de liant représente généralement de 5 à 30 % du poids de pigment. Cette quantité est choisie notamment en fonction de la nature du pigment, en fonction du procédé de couchage utilisé et en fonction des qualités recherchées pour le papier ou le carton. A titre d'exemple, on signale qu'il y a lieu de mettre en œuvre plus de liant 35 dans le cas du carbonate et du blanc satin que dans le cas du kaolin, dans le cas des charges divisées que dans le cas des charges grossières.

Outre le pigment et le liant, une composition de couchage comprend divers agents complémentaires parmi lesquels on peut citer les réducteurs de mousse, les agents de conservation, les colorants, les 40 dispersants ou défloculants comme le tripolyphosphate, le pyrophosphate ou l'hexamétaphosphate et les sels d'acides polycarboxyliques qui retardent notamment la sédimentation des suspensions.

La formulation de la composition de couchage varie en fonction de la technique d'application, des 45 qualités du papier support ou des propriétés recherchées, ces dernières étant différentes suivant le mode d'impression (héliogravure, impression typographique, offset, impression flexographique, sérigraphie) auquel les papiers couchés sont destinés.

A noter enfin que le simple aspect énergétique conduit à rechercher, pour une viscosité donnée, des 50 compositions de couchage présentant un extrait sec le plus élevé possible, de façon à ce que la dépense énergétique nécessaire à l'obtention d'un papier couché sec soit la plus faible possible.

Les amidons utilisés jusqu'à présent, seuls ou en mélange avec les protéines ou les produits 55 synthétiques susmentionnés pour constituer le liant de la composition de couchage, sont des amidons dépolymérisés, éventuellement modifiés en outre par éthérification ou estérification.

Ainsi, le brevet FR-A-2 447 388 décrit un produit formé de particules comportant un support sur lequel sont fixés ou retenus les constituants d'un hydrolysat d'amidon hydrogéné, ledit produit pouvant être utilisé comme plastifiant dans l'industrie papetière, comme indiqué à l'exemple 7, mais alors le support est une dextine blanche, donc un amidon dépolymérisé et, de plus, la proportion d'hydrolysat par 60 rapport au pigment est de l'ordre de 0,1 partie pour 100 parties de pigment, c'est-à-dire environ quatre fois plus faible que la limite inférieure prévue conformément à l'invention.

On connaît également

— le brevet US-A-3 222 220 qui concerne un mélange formé, d'une part, d'amidon à haute teneur en amylose — donc très différent de ce que l'on désigne généralement sous le terme « amidon » (cf. col. 6, 1. 65 28-30) et qui, de plus, peut être considéré comme au moins partiellement dépolymérisé par suite du traitement de cisaillement (cf. col. 2, 1. 28-30) —, cet « amidon » étant dispersible dans l'eau chaude, et d'autre part de 10 à 75 % en poids de sorbitol par rapport à l'amidon ; ce mélange forme, grâce à la

présence du sorbitol, des pellicules de résistance accrue ; la possibilité d'utiliser ces mélanges dans diverses applications alimentaires, textiles ou papetières est mentionnée sur un plan tout à fait général ;

— l'article extrait de la revue « Die Stärke », vol. 31 (1979), mai n° 5, pages 163-165, qui concerne simplement des pellicules d'amidon et d'alcools polyvinyliques et examine l'effet de divers agents

5 plastifiants dont le sorbitol ;

— le brevet FR-A-2 411 866 qui décrit une composition pigmentée de couchage à base d'amidon pour le papier, différente de celle conforme à l'invention.

10 Il a été en effet très difficile, voire pratiquement impossible, d'avoir recours à l'amidon non dépolymérisé dans des compositions de couchage, notamment en raison de la difficulté d'obtenir, à partir d'un amidon non dépolymérisé, une solution colloïdale correcte, vu que des sols d'amidon non dépolymérisé cuits pendant 90 minutes au bain-marie présentent encore des granules fortement gonflés. Et même lorsqu'on obtient des sols corrects d'amidon non dépolymérisé, ceux-ci présentent une viscosité excessive, aggravée par la tendance des molécules à la réassociation ou rétrogradation, qui empêche en fait leur application pratique dans des compositions de couchage.

15 Les amidons actuellement utilisés en couchage sont dépolymérisés soit par hydrolyse acide ou enzymatique, soit par oxydation, soit par dextrinification, certaines de ces dégradations (enzymatique ou oxydante) pouvant d'ailleurs être réalisées directement chez l'utilisateur. C'est pour améliorer certaines propriétés (comme les propriétés de liaison ou de « lissé ») des couches contenant de l'amidon en tant que liant, que l'on peut procéder, soit avant, soit après la réaction de dépolymérisation, à des

20 modifications chimiques comme l'éthérification ou l'estérification (acétylation, cationisation, hydroxyéthylénation ou hydroxypropylénation par exemple).
Il se trouve qu'actuellement les utilisateurs préfèrent diminuer la proportion d'amidon dépolymérisé présente dans le liant constitutif des compositions de couchage au bénéfice des produits synthétiques identifiés plus haut ; ces derniers entrent même seuls dans la constitution des liants utilisés dans les

25 compositions de couchage mises en œuvre dans certaines installations appropriées.
Cette désaffection à l'égard des amidons dépolymérisés doit être attribuée entre autres :

— à leur pouvoir liant relativement peu élevé,

30 — à leurs propriétés médiocres de rétention d'eau dues à la taille réduite des molécules d'amidon dépolymérisé, cette taille réduite favorisant par ailleurs la pénétration de l'enduit de couchage dans la feuille traitée en diminuant la solidité et la résistance de la couche.

De plus, les phénomènes de migration, essentiellement au séchage, sont importants.

Or, le coût des produits synthétiques est très élevé et en tout cas bien supérieur à celui des amidons dépolymérisés et éventuellement modifiés.

35 Il s'ensuit qu'il existe dans l'industrie du papier et du carton le besoin d'un produit pouvant constituer le liant des compositions de couchage qui soit plus économique que les produits synthétiques actuellement de plus en plus utilisés et qui ne présente pas les défauts des amidons dépolymérisés dont les principaux sont rappelés ci-dessus.

40 Les propriétés bien connues des amidons non dépolymérisés font que ces derniers répondraient au susdit besoin si les difficultés pratiquement insurmontables de préparation de sols corrects de viscosité acceptable à base de ces amidons non dépolymérisés n'en interdisaient l'application.

45 Or, la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver que, de façon surprenante et inattendue, il était possible d'utiliser des amidons non dépolymérisés dans la constitution des liants pour compositions de couchage dès lors que ces amidons non dépolymérisés étaient mis en œuvre en même temps qu'une proportion efficace d'au moins un agent dit « fluidifiant » choisi dans le groupe constitué par les sucres hydrogénés comprenant le sorbitol, le mannitol, le maltitol, le xylitol, le lactitol et les hydrolysats d'amidon hydrogénés.

La composition aqueuse de couchage conforme à l'invention est donc caractérisée par le fait qu'elle comprend, outre le pigment :

50 — un ou plusieurs agents fluidifiants choisis dans le groupe constitué par les sucres hydrogénés comprenant notamment le sorbitol, le mannitol, le maltitol, le xylitol, le lactitol et les hydrolysats d'amidon hydrogénés, la proportion d'agent fluidifiant étant de 0,40 à 20 parties en poids pour 100 parties de pigment, et

55 — à titre de liant, un ou plusieurs amidons non dépolymérisés, éventuellement modifiés par éthérification, estérification ou réticulation, en une quantité correspondant à un pourcentage exprimé en sec/sec par rapport au poids de pigment compris entre 0,2 et 30 %.

Généralement, cette composition comprend également un ou plusieurs produits synthétiques du groupe comprenant notamment l'alcool de polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, les produits acryliques, les styrène-butadiène, les copolymères synthétiques et/ou une ou plusieurs protéines choisies notamment dans le groupe comprenant la caséine et les protéines de soja.

60 Par l'expression « amidons non dépolymérisés », on désigne les amidons n'ayant pas subi de traitement de dépolymérisation tel que notamment les hydrolyses acide ou enzymatique, la dégradation oxydante ou la dextrinification. Ils peuvent être choisis parmi les amidons de toute provenance et notamment parmi les amidons de maïs, éventuellement hybrides, l'amidon de blé et de riz, la fécule de pomme de terre, la fécule de manioc. En outre, comme déjà mentionné précédemment, ces amidons

65 peuvent avoir été éthérifiés, estérifiés ou réticulés afin de modifier certaines de leurs propriétés comme

par exemple leur stabilité en solution.

La présence des agents fluidifiants permet de conférer à la composition de couchage une viscosité et une texture parfaitement adaptées au couchage du papier.

5 L'utilisation des amidons non dépolymérisés permet de remédier à tous les inconvénients précédemment décrits, attachés à l'emploi des amidons dégradés, et permet notamment d'obtenir un pouvoir liant plus élevé, une meilleure résistance de la couche, une meilleure rétention d'eau et une meilleure homogénéité de la surface.

10 Il convient de souligner que l'effet des agents fluidifiants utilisés conformément à l'invention est très différent de l'effet des agents dispersants ou défloculants communément utilisés dans les dispersions de pigments et dont il va être question.

Un pigment donné est essentiellement caractérisé, non seulement par sa composition chimique, mais également par la taille et la disposition de ses particules constitutives.

15 En général, celles-ci sont accolées les unes aux autres, et le nombre des possibilités d'assemblage est illimité ; elles peuvent ainsi être groupées en « grappes » rassemblant peu ou beaucoup de particules individuelles plus ou moins serrées les unes contre les autres.

La description du comportement des particules dans la grappe est également importante : nombre de particules, mobilité ou manque de mobilité, résistance à la rupture ou au réarrangement de la grappe et état de surface de la grappe.

20 Il est admis que l'on réalise la dispersion du pigment lorsqu'on réalise la rupture des grappes de particules de pigment.

Les particules constitutives de la grappe peuvent être liées les unes aux autres par des liaisons chimiques aux points de contact, donnant aux grappes une résistance à peu près égale à celle des particules individuelles de même taille ; elles peuvent également être assez faiblement liées les unes aux autres comme si elles étaient attirées par des forces magnétiques ou de gravitation (force de Van der

25 Waals), ces arrangements particuliers pouvant être « dérangés » ou rompus par l'application d'une force. La dislocation des grappes de particules liées par des liaisons chimiques à leurs points de contact est désignée par le terme « désagrégation ». Après désagrégation ou séparation des particules, les liens ne sont pas reformés, le processus de désagrégation étant donc irréversible.

30 La dislocation des grappes de particules liées par des forces de type Van der Waals est désignée par le terme « défloculation ». Ce phénomène est réversible. On empêche cette réversibilité en introduisant dans le système de pigments des produits chimiques qui agissent sur les surfaces de particules pour que celles-ci se repoussent mutuellement.

L'utilisation d'agents dispersants est donc une partie essentielle du processus de dispersion qui rend efficace l'emploi de l'énergie mécanique et qui diminue la viscosité de la suspension des pigments.

35 Une composition de couchage comporte des particules de pigment et un liant, en solution aqueuse formant un milieu fluide, dans lequel les particules de pigment sont en suspension. Le milieu fluide ne comprend pas seulement le liant ou adhésif mais également toutes les autres matières dissoutes, en particulier les agents fluidifiants utilisés conformément à l'invention.

40 L'amidon ou caséine, par exemple, quoique en solution colloïdale, sont dans un état de solubilité suffisant pour qu'ils soient nettement considérés comme une partie du fluide.

Le milieu fluide agit comme un lubrifiant entre les particules et leur permet de glisser les unes sur les autres beaucoup plus facilement qu'elles ne pourraient le faire si elles étaient sèches.

45 La faible dimension des molécules d'agent fluidifiant utilisées conformément à l'invention fait qu'elles présentent une mobilité importante mais, en dépit de cette réalité, il est surprenant de constater que l'addition d'un quelconque de ces agents ou de plusieurs d'entre eux, addition qui conduit à une augmentation de la teneur en matières sèches de l'ensemble, se traduise par une diminution de la viscosité telle que le terme « agent fluidifiant » paraît s'imposer pour désigner les agents entrant, conformément à l'invention, dans la constitution du liant.

50 Cet effet de diminution de la viscosité n'est pas réalisé par l'augmentation du taux d'agents dispersants ou défloculants communément utilisés dans les dispersions de pigments ; bien au contraire, il est connu que l'augmentation du taux d'incorporation de ces produits entraîne, au-delà du taux d'utilisation optimal, une élévation très rapide de la viscosité de la préparation de couchage.

C'est donc bien la sélection des agents fluidifiants utilisés conformément à l'invention qui permet l'utilisation, à titre d'agent liant, des amidons non dépolymérisés.

55 Le procédé de couchage du papier ou du carton conforme à l'invention est caractérisé par le fait que l'on applique, sur l'une ou les deux faces du papier et du carton, la composition aqueuse de couchage conforme à l'invention.

60 Tous les dispositifs et appareillages conventionnels tels que les coucheuses à brosses, les coucheuses de marque CHAMPION, les coucheuses à lame d'air ou à râcle traînante, les coucheuses à rouleaux multiples ou les coucheuses à rouleaux gravés, les coucheuses de marque BILLBLADE et autres peuvent être utilisés pour cette application.

65 Le procédé de préparation de la composition aqueuse de couchage conforme à l'invention est caractérisé par le fait que l'on prépare, d'une part, une colle d'amidon non dépolymérisé, d'autre part, une dispersion de pigment, que l'on réalise le mélange de la colle d'amidon et de la dispersion de pigment, et que l'on introduit une proportion efficace d'agent fluidifiant choisi dans le groupe constitué par les

sucres hydrogénés comprenant notamment le sorbitol, le mannitol, le maltitol, le xylitol, le lactitol et les hydrolysats d'amidon hydrogénés, par addition soit dans l'eau servant à la préparation de la colle d'amidon et/ou de la dispersion de pigment, soit dans la colle d'amidon, soit dans la dispersion de pigment, soit dans le mélange des deux ou dans la préparation finale de couchage.

5 La cuisson de l'amidon non dépolymérisé peut être effectuée par toute technique appropriée et notamment par une cuisson dans un appareil à injection de vapeur vive.

De préférence, on réalise cette cuisson par passage d'une suspension d'amidon non dépolymérisé dans un appareil du type de ceux connus dans la technique sous l'expression « Jet Cooker » bien connu des amidonniers, dans lequel la cuisson de l'amidon est obtenue par introduction de vapeur d'eau à une 10 pression supérieure à la pression atmosphérique. De préférence toujours, la cuisson de l'amidon non dépolymérisé est réalisée à une matière sèche comprise entre 5 % et 30 %, à une température supérieure à 120 °C et en un temps généralement supérieur à 20 secondes, ce grâce à quoi on obtient une colle d'amidon non dépolymérisé ne comportant pratiquement plus de granules fortement gonflés mais non éclatés, responsables des développements de viscosité et d'un manque de stabilité.

15 Parmi les agents fluidifiants identifiés plus haut, on utilise préférentiellement le sorbitol ou les hydrolysats d'amidon hydrogénés, obtenus par hydrolyse acide et/ou enzymatique de tous amidons suivie d'hydrogénation. Ces hydrolysats d'amidon hydrogénés sont constitués principalement et en des proportions variables selon le mode d'hydrolyse appliqué par du sorbitol, du maltitol, de l'isomaltitol et des oligo- et polysaccharides hydrogénés.

20 Plus préférentiellement encore, on a recours à du sorbitol ou à des hydrolysats d'amidon hydrogénés préparés à partir d'hydrolysats d'amidon présentant un D.E. (Dextrose Equivalent) supérieur à 25 ; on préfère notamment les hydrolysats présentant un pourcentage de sorbitol supérieur à 60 % exprimé sur la matière sèche.

25 Exprimée en matières sèches par rapport à la quantité de pigment, la proportion d'agent fluidifiant entrant dans la composition de couchage selon l'invention est d'environ 0,40 % à 20 % en poids, de préférence de 0,50 % à 15 % en poids, et plus préférentiellement encore de 0,50 % à 7,5 % en poids.

Les quantités de liants utilisées dans les compositions de couchage selon l'invention sont de 5 à 30 % en poids par rapport au poids des pigments.

30 Pour la constitution du liant, on peut avoir recours uniquement à des amidons non dépolymérisés mais généralement on utilise en même temps les autres agents liants conventionnels.

La proportion d'amidon non dépolymérisé présente dans les compositions de couchage selon l'invention s'établit, les pourcentages étant exprimés sec/sec, entre 0,2 et 30 % et, de préférence, entre 0,5 et 30 % par rapport au poids de pigment.

35 Les compositions de couchage selon l'invention dont le liant est constitué au moins en partie par de l'amidon non dépolymérisé, peuvent être formulées à de très hautes teneurs en matières sèches, de l'ordre de 60 à 70 %, tout en présentant une viscosité compatible avec leur application sur les machines de couchage existantes et tout en n'occasionnant aucune difficulté, par exemple lors de l'opération finale de filtration de la composition de couchage, opération qui consiste à débarrasser la composition notamment des agglomérats qu'elle peut contenir.

40 C'est d'ailleurs dans le cas des compositions de couchage présentant une matière sèche élevée, supérieure à environ 53 %, que l'effet de l'addition des agents fluidifiants utilisés conformément à l'invention se révèle le plus efficace.

45 Un autre avantage inhérent à l'utilisation des compositions de couchage selon l'invention réside dans la meilleure plastification de la couche, apportée par la présence dans les compositions des sucres hydrogénés et plus particulièrement du sorbitol.

L'invention pourra être mieux comprise à l'aide des exemples suivants.

Exemple 1

50 Comparaison entre deux compositions de couchage selon l'art antérieur comportant comme systèmes liants respectivement un amidon dépolymérisé et un latex pour la première, un amidon non dépolymérisé et un latex pour la deuxième.

Les pigments utilisés sont du carbonate de calcium naturel et du kaolin, et le dispersant utilisé est constitué par un polyacrylate, vendu sous la marque « DISPEX N 40 » par la Société ALLIED COLLOIDS.

55 La première composition a été préparée à partir d'amidon dépolymérisé par voie enzymatique.

Pour ce faire, on a traité une suspension d'amidon de maïs dans un convertisseur enzymatique continu tel que construit selon le brevet français N° 1.391.011 et commercialisé par la Société Demanderesse, la transformation enzymatique étant effectuée pendant 30 minutes à 85 °C en présence de 1,4 partie d'alpha-amylase pour 1 000 parties d'amidon. L'inhibition de l'enzyme a été réalisée sur 60 l'appareil par un flash thermique à 140 °C pendant 90 secondes.

Par ailleurs, on a préparé une dispersion des pigments à partir des constituants suivants :

— eau potable	3 600 g
— « DISPEX N 40 »	35 g
65 — kaolin (de marque « DINKIE A », commercialisé par la Société ENGLISH	

0 106 763

CHINA CLAYS) 6 030 g
 — ammoniacque 80 ml
 — carbonate de calcium (commercialisé sous la marque « OMYALITE 90 »
 par la Société OMYA) 2 590 g

5 en traitant le mélange par passage dans un déliteur de marque « CELLIER » pendant 15 minutes.
 A la dispersion de pigments ainsi obtenue, on a ajouté tout d'abord 2 153 g de la susdite colle d'amidon dépolymérisé par voie enzymatique présentant une teneur en matières sèches de 28 %, soit 7 % de « matière sèche/matière sèche » (ci-après désignée « sec/sec » par souci de simplicité) par rapport au pigment. Puis on a ajouté 1 380 g de latex SB 024 (commercialisé par la Société RHONE POULENC) à 50 % de matières sèches, ce qui équivaut à 8 % sec/sec par rapport au pigment.

10 Pour préparer la deuxième composition de couchage, on a ajouté 1 725 g d'une colle d'amidon non dépolymérisé présentant une matière sèche de 20 % (ce qui équivaut à 4 parties d'amidon compté en sec pour 100 parties de pigment), à une dispersion de pigments préparée de la même manière que
 15 précédemment. On a ajouté ensuite 1 380 g de latex SB 024 à 50 % de matières sèches, soit 8 % sec/sec par rapport au pigment.

La colle d'amidon non dépolymérisé a été préparée par passage d'amidon de maïs natif sur un Jet-Cooker à une température de 150 °C et durant 3 minutes sous une pression de 5 bars.

20 Les viscosités des deux susdites colles d'amidon ont été mesurées sur un viscosimètre de marque BROOKFIELD du type R.V.T., pour une vitesse de 20 tours par minute ; puis elles ont été mesurées une nouvelle fois, les colles d'amidon ayant été maintenues au bain-marie pendant 24 heures à 90 °C sans et avec une légère agitation. Ces viscosités enregistrées sont réunies dans le tableau I.

Tableau I

	% de matières sèches	Viscosité BROOKFIELD	Viscosité BROOKFIELD	
			après 24 h	
			avec agitation	sans agitation
Amidon dépolymérisé par voie enzymatique	28	0,075 Pa.s	0,0625 Pa.s	0,088 Pa.s
Amidon non dépolymérisé	20	3 Pa.s	3,7 Pa.s	4,55 Pa.s

40 Les viscosités des deux compositions de couchage ont ensuite été mesurées à 30 °C, le stockage étant réalisé avec et sans agitation.

La rétention d'eau a été mesurée sur une rampe et des filtres de marque FANN classiques du genre de ceux utilisés pour l'étude des boues de forage, sous une pression de 6,9 bars.

45 Dans le tableau II, on a réuni les résultats obtenus.

Tableau II

	Composition à base d'amidon dépolymérisé par voie enzymatique				Composition à base d'amidon non dépolymérisé			
	0 h	3 h	24 h	24 h	0 h	3 h	24 h	24 h
		avec agitation	avec agitation	sans agitation		avec agitation	avec agitation	sans agitation
Viscosité Brookfield type R.V.T. 20 t/min. (Pa.s)	3,1	4	3,8	5,6	8,2	7,4	6,3	9
Viscosité mesurée sur appareil de marque Hercules 1100 t/min. (Pa.s) (orocne n° 2,5)	0,113	0,164	0,176	0,147	0,326	0,193	0,144	0,215
Matière sèche	61,5				61,4			

Tabelle II (Fortsetzung)

5		Composition à base d'amidon dépolymérisé par voie enzymatique			Composition à base d'amidon non dépolymérisé		
		0 h	3 h	24 h	0 h	3 h	24 h
			avec agi- tation	avec agi- tation	sans agi- tation		avec agi- tation
10	Rétention d'eau (en ml de filtration)						
	7 mn 30	0,3	0,5	0,5	0,7	0,7	0,9
15	15 mn	0,5	0,9	0,9	1,2	1,2	1,3
	30 mn	1,1	1,3	1,3	1,8	1,8	2,0
	45 mn	1,5	1,8	1,8	2,5	2,5	2,5
	60 mn	1,8	2,0	1,9	2,8	2,8	3,0

20

On constate que la viscosité de la composition de couchage à base d'amidon non dépolymérisé est très supérieure à celle de la composition à base d'amidon dépolymérisé par voie enzymatique. La viscosité HERCULES, très représentative étant donné le cisaillement appliqué, est ainsi pratiquement double de celle obtenue avec amidon dépolymérisé ; une telle viscosité rend pratiquement inapplicable l'utilisation de la composition correspondante pour le couchage du papier et du carton. En particulier, la filtration de la composition destinée à la débarrasser des agglomérats éventuellement présents est rendue extrêmement difficile.

25

On constate également que l'on obtient, avec la composition à base d'amidon non dépolymérisé, une rétention d'eau très correcte, malgré l'utilisation d'un taux d'amylacé sensiblement moins élevé (4 % au lieu de 7 %).

30

Ceci confirme l'intérêt de l'emploi de l'amidon non dépolymérisé, à condition que l'on arrive à réduire la viscosité sans pour autant nuire aux autres caractéristiques.

Exemple 2

35

Cet exemple illustre l'effet de l'addition de sorbitol en fonction du moment choisi pour cette addition à une composition de couchage contenant l'amidon non dépolymérisé en tant que liant.

Pour préparer la composition de couchage, on a réalisé la dispersion dans 3 500 g d'eau des produits suivants :

40

- dispersant « DISPEX N 40 » 35 g
- kaolin « DINKIE A » 6 030 g
- ammoniacque 80 ml
- « OMYALITE 90 » 2 590 g

45

en utilisant un appareil du type CELLIER pendant 30 minutes.

On a ajouté ensuite à la dispersion environ 1 725 g d'une colle d'amidon de maïs non dépolymérisé à 20 % de matières sèches, préparée sur Jet-Cooker dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, soit 4 % d'amidon sec par rapport aux pigments.

50

On a ajouté enfin 1 380 g de latex SB 024, soit 8 % en sec par rapport aux pigments.

A plusieurs échantillons de cette composition, on a ajouté chaque fois 160 g d'une solution de sorbitol NEOSORB 70/02® à 70 % de matières sèches, soit 0,7 % de sorbitol sec par rapport à l'ensemble de la composition ou 1,29 % sec/sec par rapport aux pigments, les additions de sorbitol étant effectuées à différentes phases de la préparation, à savoir :

55

- addition dans la dispersion de pigments, après 25 minutes de dispersion (préparation A)
- addition à la fin de la préparation, après l'introduction du latex (préparation B)
- addition à la fois dans la dispersion de pigments et dans la préparation finale après l'introduction du latex, en deux parties égales, soit 80 g dans la dispersion et 80 g dans la préparation finale (préparation C).

60

Pour la préparation sans sorbitol et pour chacune des autres préparations ainsi réalisées, on a mesuré les viscosités ainsi que la rétention d'eau et on a réuni les chiffres dans le tableau III.

(Siehe Tabelle III Seite 8 f.)

65

0 106 763

Tableau III

5		Viscosité BROOKFIELD (20 t/min.)	Viscosité HERCULES (broche n°1)	Matières sèches %	Rétention d'eau	
					10 mn	60 mn
	Préparation sans sorbitol	13,5 Pa.s	3,196 Pa.s	62,4	0,7	2,6
10	Préparation A	8,8 Pa.s	2,327 Pa.s	62,4	0,8	2,5
	Préparation B	7 Pa.s	1,682 Pa.s	62,4	0,8	2,7
15	Préparation C	7,8 Pa.s	2,187 Pa.s	62,4	-	-

On constate que, quelle que soit la phase d'introduction, l'addition de 0,7 % de sorbitol dans la composition de couchage permet de réduire la viscosité de façon très significative.

20 Les caractéristiques de rétention d'eau et de migration ne sont par ailleurs pas affectées par l'addition de sorbitol.

Exemple 3

25 Influence de la proportion (taux croissants) de sorbitol dans une composition de couchage contenant de l'amidon non dépolymérisé comme agent liant.

On utilise la formule suivante :

30	— eau	5 400 g
	— « DISPEX N 40 »	52,5 g
	— kaolin « DINKIE A »	9 045 g
	— ammoniac	120 ml
35	— « OMYALITE 90 »	3 860 g

Le kaolin représente donc 70 % de la charge totale et le carbonate de calcium 30 %.

La dispersion des pigments a été effectuée en 15 minutes à grande vitesse sur déliteur CELLIER.

On a ensuite ajouté à la dispersion de pigments ainsi obtenue, une colle d'amidon de maïs non dépolymérisé à 20 % de matières sèches, préparée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, la quantité ajoutée étant de 2 587 g, soit 4 % sec/sec par rapport aux pigments.

A l'ensemble, on a ajouté ensuite 2 070 g de latex SB 024, soit 8 % sec/sec.

45 A différents échantillons identiques de la composition ainsi préparée, on a alors ajouté des proportions croissantes de sorbitol sous forme d'une solution à 70 % de matière sèche tel que celui commercialisé par la Société Demanderesse sous la marque NEOSORB 70/02®. Le taux d'introduction était de 0 à 2,1 % de sorbitol sec par rapport à l'ensemble de la préparation de couchage.

Les mesures de viscosité sont rassemblées dans le tableau IV.

Tableau IV

50	POURCENTAGE de sorbitol (%)	VISCOSITE BROOKFIELD Type RVT - 20 t/min. (broche n°5)	VISCOSITE HERCULES 1100 t/min. (broche n°2,5)
	0	8,9 Pa.s	0,357 Pa.s
55	0,35	6,3 Pa.s	0,286 Pa.s
	0,70	5,1 Pa.s	0,241 Pa.s
	1,40	4,4 Pa.s	0,215 Pa.s
60	2,10	4,2 Pa.s	0,170 Pa.s

65 A l'examen de ces résultats, on constate que l'effet du sorbitol augmente avec le pourcentage introduit, l'action fluidifiante ne passant pas par un maximum. C'est là une différence fondamentale par rapport aux effets enregistrés uniquement sous l'influence d'agents dispersants de pigments.

O 106 763

En particulier, pour un taux de sorbitol de 2,1 % par rapport à l'ensemble de la formule, la viscosité est diminuée de moitié.

Lors de ces mesures, le pH était de 8,8 et la teneur en matière sèche d'environ 62 %.

On a ensuite étudié sur les mêmes compositions la rétention d'eau en utilisant une rampe et des filtres FANN. La pression était de 6,9 bars, obtenue à l'aide d'air comprimé.

Les résultats sont réunis dans le tableau V.

Tableau V

	POURCENTAGE DE SORBITOL	FILTRAT (en ml) APRES			
		7,5 mn	15 mn	30 mn	60 mn
10					
15	0	1	1,3	1,9	2,8
	0,35	1	1,3	2,0	2,9
	0,70	0,9	1,2	1,8	2,7
20	1,40	0,8	1,1	1,7	2,5
	2,10	1	1,3	2	3

On constate, au vu de ces résultats, que la rétention d'eau n'est pas perturbée par la présence du sorbitol, même en quantité importante.

De plus, on constate que les compositions selon l'invention ne donnent pas lieu à des effets néfastes de migration.

Ensuite et toujours à l'aide des susdites compositions, on a procédé à des essais de couchage sur un support papier préalablement surfacé de 70 g/m².

La vitesse de la machine de couchage était de 140 mètres/minute, la température du séchoir de 170 °C et la dépose (quantité de composition par unité de surface) de 12 g/m².

Les tests auxquels ont été soumis les papiers ainsi « couchés » sont :

- le test dit aux « Cires Dennison » (cf. norme TAPPI T 459 os 75),
- le test dit « IGI-encre 3805 » (cf. norme TAPPI T 499 su 64) et
- le test dit « IGI humide-encre 3801 » (cf. norme TAPPI T 499 su 64).

Les résultats obtenus dans ces tests sont réunis dans le tableau VI.

Tableau VI

	Proportion de sorbitol (%)	TESTS		
		Cires DENNISSON	IGT encre 3805	IGT humide encre 3801
40				
45	0	8 LA (1)	80 cm	bon
	0,35	8	sup. 121 cm	bon
50	0,70	9 LA	sup. 121 cm	bon
	1,40	9 LA	sup. 121 cm	bon
55	2,10	9	sup. 121 cm	bon

(1) LA : Léger Arrachage

On observe que le test aux cires DENNISSON est légèrement amélioré par l'utilisation de sorbitol. Il s'ensuit que la résistance de surface est meilleure.

Le test IGT est également sensiblement amélioré.

Exemple 4

Comparaison entre la viscosité d'une composition de couchage à base d'amidon non dépolymérisé ne contenant pas d'agent fluidifiant et les viscosités de différentes compositions de couchage selon

0 106 763

l'invention comprenant divers sucres hydrogénés.

La formule et le mode de préparation de la composition de couchage témoin sont les mêmes qu'à l'exemple 2.

Le taux d'incorporation des différents agents fluidifiants testés a été dans tous les cas de 1,29 % sec/sec par rapport aux pigments, les agents fluidifiants ayant été ajoutés dans la préparation finale.

Les agents fluidifiants testés sont :

- une solution de sorbitol commercialisée sous la marque de fabrique NEOSORB 70/02[®],
- un hydrolysat d'amidon hydrogéné n° 1,
- un hydrolysat d'amidon hydrogéné n° 2,
- le mannitol,
- le xylitol.

L'hydrolysat d'amidon hydrogéné n° 1 correspond à celui commercialisé par la Société Demande-resse sous la marque de fabrique NEOSORB 70/70[®]; il présente la composition suivante, les pourcentages étant exprimés sur la matière sèche :

— sorbitol	74 %
— disaccharides hydrogénés	20 %
— autres saccharides hydrogénés	6 %

L'hydrolysat d'amidon hydrogéné n° 2, obtenu par hydrogénation d'un hydrolysat d'amidon de D.E. égal à 33, présente la composition suivante :

— sorbitol	6,5 %
— maltitol	26 %
— DP 3 (produit de degré de polymérisation égal à 3)	20 %
— DP 4	10 %
— DP 5 à DP 9	16 %
— DP 10 à DP 20	14 %
— DP supérieur à 20	7,5 %

Les résultats des mesures de viscosité sont réunis dans le tableau VII.

Tableau VII

	VISCOSITE BROOKFIELD (Pa.s) (20 t/min.)	VISCOSITE HERCULES (Pa.s) (broche n°1)
Témoin	13,5	3,196
Sorbitol (NEOSORB 70/02)	7	1,682
Hydrolysat d'a- midon hydrogéné n° 1	7,4	1,734
Hydrolysat d'a- midon hydrogéné n° 2	7,8	1,887
Mannitol	7,2	1,7
Xylitol	7,5	1,852

On constate, à l'examen de ces résultats, que les compositions de couchage conformes à l'invention présentent une viscosité très nettement inférieure à la composition témoin, ce qui rend possible leur utilisation dans le couchage du papier.

Revendications

1. Composition aqueuse de couchage pour le papier et le carton comprenant du pigment et un liant

au moins partiellement constitué par de l'amidon non dépolymérisé, caractérisée par le fait qu'elle comprend, outre le pigment :

— un ou plusieurs agents fluidifiants choisis dans le groupe constitué par les sucres hydrogénés comprenant notamment le sorbitol, le mannitol, le maltitol, le xylitol, le lactitol et les hydrolysats d'amidon hydrogénés, la proportion d'agent fluidifiant étant de 0,40 à 20 parties en poids pour 100 parties de pigment, et

— un ou plusieurs amidons non dépolymérisés, éventuellement modifiés par étherification, estérification ou réticulation, en une quantité correspondant à un pourcentage exprimé en sec/sec par rapport au poids de pigment compris entre 0,2 et 30 %.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le liant comprend, outre le ou les amidons non dépolymérisés, un ou plusieurs produits synthétiques du groupe comprenant notamment l'alcool de polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, les produits acryliques, les styrène-butadiène, les copolymères synthétiques et/ou une ou plusieurs protéines choisies notamment dans le groupe comprenant la caséine et les protéines de soja, ledit liant étant présent en une quantité correspondant à un pourcentage de 5 à 30 % en poids par rapport au poids de pigment.

3. Composition aqueuse de couchage selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que la proportion d'agent fluidifiant est de 0,50 à 15 % en poids et, de préférence, de 0,50 à 7,5 % en poids par rapport à la quantité de pigment.

4. Composition aqueuse de couchage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la proportion d'amidon non dépolymérisé est de 0,5 à 30 % par rapport au poids du pigment.

5. Procédé de préparation d'une composition aqueuse de couchage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on prépare, d'une part, une colle d'amidon non dépolymérisé, d'autre part, une dispersion de pigment, que l'on réalise le mélange de la colle d'amidon et de la dispersion de pigment dans des proportions telles que l'amidon dépolymérisé représente une proportion, exprimée en sec/sec par rapport au poids de pigment, comprise entre 0,2 et 30 %, et que l'on introduit une proportion de 0,40 à 20 parties en poids pour 100 parties de pigment d'agent fluidifiant choisi dans le groupe constitué par les sucres hydrogénés comprenant notamment le sorbitol, le mannitol, le maltitol, le xylitol, le lactitol et les hydrolysats d'amidon hydrogénés, par addition soit dans l'eau servant à la préparation de la colle d'amidon et/ou de la dispersion de pigment, soit dans la colle d'amidon, soit dans la dispersion de pigment, soit dans le mélange des deux ou dans la préparation finale de couchage.

6. Procédé de couchage du papier et du carton, caractérisé par le fait que l'on applique, sur l'une ou les deux faces du papier ou du carton, la composition aqueuse de couchage selon l'une des revendications 1 à 4.

35

Claims

1. Aqueous coating composition for paper and cardboard, comprising pigment and a binding agent at least partially constituted by undepolymerized starch, characterized by the fact that it comprises, besides the pigment :

— one or several fluidizing agents selected from the group constituted by hydrogenated sugars comprising particularly sorbitol, mannitol, maltitol, xylitol, lactitol and by hydrogenated starch hydrolysates, the proportion of fluidizing agents being from 0.40 to 20 parts by weight per 100 parts of pigment, and

— one or several undepolymerized starches, possibly modified by etherification, esterification or crosslinking, in an amount corresponding to a percentage, expressed dry/dry with respect to the weight of pigment, comprised between 0.2 and 30 %.

2. Composition according to claim 1, characterized by the fact that the binding agent comprises, besides the undepolymerized starch or starches, one or several synthetic products of the group comprising particularly polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, acrylic products, styrene-butadiene, synthetic copolymers and/or one or several proteins selected particularly from the group agent being present in an amount corresponding to a percentage from 5 to 30 % by weight with respect to the weight of pigment.

3. Aqueous coating composition according to one of claims 1 and 2, characterized by the fact that the proportion of fluidizing agent is from 0.50 to 15 % by weight and, preferably, from 0.50 to 7.5 % by weight with respect to the amount of pigment.

4. Aqueous coating composition according to one of claims 1 to 3, characterized by the fact that the proportion of undepolymerized starch is from 0.5 to 30 % with respect to the weight of pigment.

5. Method for preparing an aqueous coating composition according to one of claims 1 to 4, characterized by the fact that there is prepared, on the one hand, a glue with undepolymerized starch, on the other hand, a pigment dispersion, that there is formed the mixture of the starch glue and of the pigment dispersion in such proportions that the undepolymerized starch represents a proportion, expressed dry/dry with respect to the weight of pigment, comprised between 0.2 to 30 %, and that there is introduced an amount from 0.40 to 20 parts by weight per 100 parts of pigment, of a fluidizing agent selected from the group constituted by hydrogenated sugars comprising particularly sorbitol, mannitol, maltitol, xylitol, lactitol and by hydrogenated starch hydrolysates, either into the water serving for the preparation of the starch glue and/or of the pigment dispersion, or into the starch glue, or into the

pigment dispersion, or into the mixture of the two or in the final coating preparation.

6. Method of coating paper and cardboard, characterized by the fact that there is applied, to one or both surfaces of the paper or of the cardboard, the aqueous coating composition according to one of claims 1 to 4.

5

Patentansprüche

1. Wässrige Zusammensetzung zum Gautschen von Papier und Karton, mit einem Gehalt an
10 Pigment und einem Bindemittel, das wenigstens teilweise aus nichtdepolymerisierter Stärke besteht, dadurch gekennzeichnet, daß sie, zusätzlich zu dem Pigment, enthält :

— ein oder mehrere fluidifizierende Mittel, ausgewählt aus der Gruppe, die aus den hydrierten
Zuckern, umfassend insbesondere Sorbit, Mannit, Maltit, Xylit, Lactit, und den hydrierten Stärkehydroly-
saten gebildet ist, wobei der Anteil an fluidifizierendem Mittel von 0,40 bis 20 Gewichtsteile je 100 Teile
15 Pigment beträgt, und

— eine oder mehrere nicht depolymerisierte Stärken, in gegebenem Falle durch Veretherung,
Veresterung oder Vernetzung modifiziert, in einer Menge, entsprechend einem in Trockenmate-
rial/Trockenmaterial ausgedrückten Prozentsatz, bezogen auf das Gewicht des Pigmentes, zwischen 0,2
und 30 %.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel zusätzlich zu
der oder den nichtdepolymerisierten Stärken ein oder mehrere synthetische Produkte aus der Gruppe,
die insbesondere Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Acrylprodukte, Styrol-Butadiene, synthetische Copo-
lymere und/oder ein oder mehrere Proteine, ausgewählt insbesondere aus der das Casein und die
Sojaproteine umfassenden Gruppe, enthält, wobei das genannte Bindemittel in einer Menge ent-
sprechend einem Prozentsatz von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pigmentes, vorliegt.

3. Wässrige Zusammensetzung zum Gautschen nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch
gekennzeichnet, daß der Anteil des fluidifizierenden Mittels von 0,50 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise von
0,50 bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentmenge, beträgt.

4. Wässrige Zusammensetzung zum Gautschen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß der Anteil der nichtdepolymerisierten Stärke von 0,5 bis 30 %, bezogen auf das
Gewicht des Pigmentes, beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Zusammensetzung zum Gautschen gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einerseits einen Klebstoff aus nichtdepolymeri-
sierter Stärke und andererseits eine Pigmentdispersion bereitet, daß man das Vermischen des Stärkekleb-
stoffes und der Pigmentdispersion in solchen Verhältnissen vornimmt, daß die nicht depolymerisierte
35 Stärke einen Anteil, ausgedrückt als Trockenmaterial/Trockenmaterial, bezogen auf das Gewicht des
Pigmentes, zwischen 0,2 und 30 % ausmacht, und daß man einen Anteil von 0,40 bis 20 Gewichtsteile je
100 Teile Pigment eines fluidifizierenden Mittels, ausgewählt aus der durch die hydrierten Zucker,
umfassend insbesondere Sorbit, Mannit, Maltit, Xylit, Lactit, und die hydrierten Stärkehydrolysate
gebildeten Gruppe, durch Zugabe zu dem der Bereitung des Stärkeklebstoffes und/oder der Pigment-
dispersion dienenden Wasser, zum Stärkeklebstoff, zur Pigmentdispersion, zum Gemisch dieser beiden
oder zum fertigen Gautschpräparat einführt.

6. Verfahren zum Gautschen von Papier und Karton, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine oder
beide Seiten des Papiers oder Kartons die wässrige Gautschzusammensetzung gemäß einem der
45 Ansprüche 1 bis 4 aufträgt.

50

55

60

65