

12 BREVET D'INVENTION B1

54 COMPOSITION DE SAUCE DE COUCHAGE.

22 Date de dépôt : 12.06.23.

30 Priorité :

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COATEX Société par Action
Simplifiée — FR.

43 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 13.12.24 Bulletin 24/50.

45 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 04.07.25 Bulletin 25/27.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

72 Inventeur(s) : BONY Francis et PARRENIN Laurie.

73 Titulaire(s) : COATEX Société par Action Simplifiée.

74 Mandataire(s) :

FR 3 149 624 - B1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION DE SAUCE DE COUCHAGE

- [0001] L'invention concerne une composition de couchage papetière comprenant notamment un agent rhéologique aqueux combinant un composé hydrophobe poly-alkoxylé et un copolymère hydrosoluble préparé en présence d'un dérivé dialkylsulfo-succinate. L'invention concerne également l'utilisation de cette composition pour la préparation de papier ou de carton ainsi que cet agent rhéologique aqueux qui permet de contrôler efficacement les différentes composantes de viscosité de la sauce de couchage, tout en améliorant sa rétention d'eau.
- [0002] Outre l'amélioration des propriétés finales du papier préparé au moyen de ces sauces de couchage, il est également nécessaire d'améliorer les conditions de préparation et les conditions de mise en œuvre de ces compositions de sauce de couchage papetière.
- [0003] De plus, ces compositions doivent avoir des viscosités sous différents gradients de cisaillement qui permettent de les utiliser efficacement, en particulier lors de leur application à la surface d'une feuille de papier. Ces compositions doivent avoir une viscosité apparente, donc sous faible gradient de cisaillement, qui soit bien adaptée à une application efficace.
- [0004] Par ailleurs, augmenter les viscosités sous haut et bas gradients de cisaillement peut avoir des conséquences sur le phénomène de migration de l'eau et des substances hydrosolubles à travers le papier. Cette migration doit être réduite le plus possible, en particulier afin d'éviter une évolution de la rhéologie de la sauce de couchage non-utilisée et recyclée dans le procédé de couchage. Il est donc nécessaire de bien contrôler la rétention d'eau de la sauce de couchage.
- [0005] De plus, la viscosité des compositions doit être contrôlée et permettre qu'elles puissent être pompées ou filtrées facilement, notamment dans les circuits d'alimentation des procédés de couchage du papier.
- [0006] Les compositions de préparation de sauce de couchage papetière comprennent des matières insolubles, notamment des particules minérales. Une concentration élevée et un extrait sec élevé de ces compositions sont souvent recherchés bien qu'en augmentant la concentration ou l'extrait sec, le risque de dérive de viscosité, notamment à haut gradient de cisaillement, soit accru.
- [0007] La possibilité de mettre en œuvre efficacement des particules minérales de très petite taille est également recherchée, notamment pour améliorer les propriétés optiques du papier. Toutefois, ces particules minérales de très petite taille peuvent perturber la viscosité et la stabilité des compositions de couchage papetière.

- [0008] Ces compositions doivent également limiter ou éviter la sédimentation des particules utilisées. Elles doivent également permettre de limiter, voire d'éviter, la formation de mousses ou d'éclaboussures.
- [0009] La compatibilité des différents constituants d'une sauce de couchage papetière doit également être prise en compte. Notamment, il est important de bénéficier d'une bonne compatibilité avec le latex liant mis en œuvre.
- [0010] On connaît des copolymères épaississants utilisés pour la préparation de sauces de couchage papetières ainsi que des adjuvants rhéologiques. Toutefois, les agents rhéologiques connus ne permettent pas toujours d'apporter de solution satisfaisante à ces différents problèmes.
- [0011] Il existe donc un besoin de disposer d'agents rhéologiques améliorés pour fournir des compositions de couchage papetières.
- [0012] La composition aqueuse de couchage papetière selon l'invention permet d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes des compositions de l'état de la technique. Ainsi, l'invention fournit une composition aqueuse C de couchage papetière comprenant :
- [0013] - au moins un agent rhéologique aqueux R comprenant :
- [0014] - au moins un copolymère P hydrosoluble préparé par réaction de polymérisation en présence d'au moins un composé E choisi parmi dialkylsulfosuccinate, sel sodique de dialkylsulfosuccinate et leurs combinaisons :
- [0015] - d'au moins un composé (a) choisi parmi acide méthacrylique, un sel d'acide méthacrylique, un oligomère d'acide méthacrylique, un sel d'oligomère d'acide méthacrylique, acide acrylique, un sel d'acide acrylique, un oligomère d'acide acrylique, un sel d'oligomère d'acide acrylique, leurs sels et leurs combinaisons ;
- [0016] - d'au moins un composé (b) choisi parmi méthacrylate de C₁-C₁₀-alkyl, acrylate de C₁-C₁₀-alkyl, styrène, vinylcaprolactam, vinylacetate et leurs combinaisons ;
- [0017] - au moins un composé F de formule I :
- [0018]
$$R-(OE)_x-OH$$
- [0019] dans laquelle R représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl linéaire ou un groupement C₆-C₄₀-alkyl ramifié et x représente un nombre allant de 1 à 50 ;
- des particules d'au moins un matériau minéral M ;
 - au moins un agent liant L et
 - de l'eau.
- [0020] De manière préférée selon l'invention, la composition C selon la revendication 1 comprend un polymère P préparé en présence d'un composé E choisi parmi dioctylsulfosuccinate, sel sodique de dioctylsulfosuccinate et leurs combinaisons, éventuellement associé à au moins un composé mercaptan. De préférence selon l'invention, le composé mercaptan comprend un groupement C₈-C₁₆-alkyl linéaire ou un groupement

C₈-C₁₆-alkyl ramifié, plus préférentiellement, le composé mercaptan est choisi parmi *tert*-nonylmercaptan, *tert*-dodecylmercaptan, n-dodecylmercaptan et leurs combinaisons. De manière plus préférée, le composé E est le *tert*-nonylmercaptan.

[0021] Selon l'invention, le polymère P est hydrosoluble, de préférence à un pH supérieur à 5, de manière plus préférée à un pH supérieur à 6.

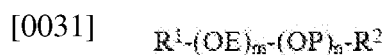
[0022] De manière préférée selon l'invention, le polymère P a une masse moléculaire Mw, mesurée par CES, allant de 20 000 g/mol à 800 000 g/mol ou de 20 000 g/mol à 500 000 g/mol, de manière plus préférée de 20 000 g/mol à 400 000 g/mol ou de 20 000 g/mol à 300 000 g/mol.

[0023] Selon l'invention, la masse moléculaire Mw est déterminée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) ou en anglais « Gel Permeation Chromatography » (GPC). Cette technique met en œuvre un appareil de chromatographie liquide de marque « Waters » doté d'un détecteur. Ce détecteur est un détecteur de concentration réfractométrique de marque « Waters ». Cet appareillage de chromatographie liquide est doté d'une colonne d'exclusion stérique afin de séparer les différents poids moléculaires des copolymères étudiés. La phase liquide d'élution est une phase aqueuse ajustée à pH 9,00 au moyen de soude 1 N contenant 0,05 M de NaHCO₃, 0,1 M de NaNO₃, 0,02 M de triéthanolamine et 0,03 % de NaN₃.

[0024] Selon une première étape, on dilue à 0,9 % sec la solution de copolymère dans le solvant de solubilisation de la CES, qui correspond à la phase liquide d'élution de la CES à laquelle est ajoutée 0,04 % de diméthylformamide qui joue le rôle de marqueur de débit ou étalon interne. Puis, on filtre à 0,2 µm. 100 µL sont ensuite injectés dans l'appareil de chromatographie (éluant : une phase aqueuse ajustée à pH 9,00 par de la soude 1N contenant 0,05 M de NaHCO₃, 0,1 M de NaNO₃, 0,02 M de triéthanolamine et 0,03 % de NaN₃).

[0025] L'appareil de chromatographie liquide contient une pompe isocratique (« Waters » 515) dont le débit est réglé à 0,8 mL/min. L'appareil de chromatographie comprend également un four qui lui-même comprend en série le système de colonnes suivant : une précolonne de type « Guard Column Ultrahydrogel Waters » de 6 cm de longueur et 40 mm de diamètre intérieur et une colonne linéaire de type « Ultrahydrogel Waters » de 30 cm de longueur et 7,8 mm de diamètre intérieur. Le système de détection se compose d'un détecteur réfractométrique de type « RI Waters » 410. Le four est porté à la température de 60°C et le réfractomètre est porté à la température de 45°C. L'appareil de chromatographie est étalonné au moyen d'étalons de polyacrylate de sodium en poudre de différentes masses moléculaires certifiées par le fournisseur : Polymer Standards Service ou American Polymers Standards Corporation (masse moléculaire allant de 900 à 2 250 000 g/mol et indice de polymolécularité allant de 1,4 à 1,7).

- [0026] De préférence selon l'invention, le polymère P est totalement ou partiellement acide ou totalement ou partiellement neutralisé. Plus préférentiellement, le polymère P est partiellement neutralisé, de manière préférée au moyen d'au moins un composé choisi parmi LiOH, NaOH, KOH, Zn(OH)₂, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, ZnO, MgO, CaO, dérivés ammonium, ammoniac, ammoniacque, bases aminées, par exemple triéthanolamine, aminométhylpropanol ou 2-amino-2-méthyl-propanol (AMP) et leurs combinaisons. Plus préférentiellement, le copolymère P est neutralisé au moyen de LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, ammoniacque et leurs combinaisons.
- [0027] De manière essentielle selon l'invention, le polymère P est préparé par réaction de polymérisation d'au moins un monomère (a) et d'au moins un monomère (b), en présence d'au moins un composé E.
- [0028] De manière préférée selon l'invention, le monomère (a) est l'acide méthacrylique seul ou combiné à l'acide acrylique. Plus préférentiellement lors de l'utilisation d'acide acrylique, la quantité en masse d'acide acrylique est inférieure à la quantité en masse d'acide méthacrylique.
- [0029] Également de manière préférée selon l'invention, le monomère (b) est choisi parmi acrylate de C₁-C₄-alkyl, méthacrylate de C₁-C₄-alkyl et leurs combinaisons. Plus préférentiellement, le monomère (b) est choisi parmi acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de propyle, acrylate d'isobutyle, acrylate de n-butyle, méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de propyle, méthacrylate d'isobutyle, méthacrylate de n-butyle, acrylate d'aryle, en particulier phénylacrylate, benzy-lacrylate, phénoxyéthylacrylate, méthacrylate d'aryle, en particulier de préférence phé-nylméthacrylate, benzylméthacrylate, phénoxyéthylméthacrylate et leurs com-binaisons. Bien plus préférentiellement, il est choisi parmi acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate d'isobutyle, acrylate de n-butyle, méthacrylate de méthyle, encore plus préférentiellement parmi acrylate de méthyle et acrylate d'éthyle.
- [0030] Outre les monomères (a) et (b), le polymère P peut également être préparé au moyen d'un ou plusieurs autres monomères. Alors, de préférence selon l'invention, le co-polymère P peut être préparé par une réaction de polymérisation mettant également en œuvre au moins un composé (c) de formule II :



[0032] dans laquelle :

- m ou n est différent de 0 ;
- m représente indépendamment 0 ou un nombre inférieur à 150 ;
- n représente indépendamment 0 ou un nombre inférieur à 150 ;
- OE représente un groupement oxyéthylène ;
- OP représente indépendamment un groupement oxypropylène ;

- R¹ représente un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un groupement choisi parmi acrylate, méthacrylate, acryluréthane, méthacryluréthane, vinyl, allyl, méthallyl et isoprényl ; plus préférentiellement un groupement méthacrylate ;
 - R² représente un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique comprenant de 6 à 40 atomes de carbone, de préférence un groupement C₆-C₄₀-alkyl, linéaire ou ramifié, de préférence un groupement C₈-C₃₀-alkyl, linéaire ou ramifié, un groupement C₆-C₄₀-aryl, de préférence un groupement C₈-C₃₀-aryl, par exemple un groupement tristyrylphényl.
- [0033] De préférence selon l'invention, le composé (c) est un composé de formule II dans laquelle :
- [0034] - m représente un nombre entier ou décimal allant de 20 à 40 et n est nul ou
- [0035] - m et n représentent indépendamment un nombre entier ou décimal allant de 5 à 100 ou le rapport massique m/n va de 90/10 à 70/30.
- [0036] De manière plus préférée selon l'invention, le composé (c) est un composé de formule II dans laquelle :
- m représente indépendamment un nombre allant de 2 à 50 ;
 - n représente indépendamment 0 ;
 - OE représente un groupement oxyéthylène ;
 - R¹ représente un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un groupement choisi parmi acrylate, méthacrylate, vinyl, allyl, méthallyl et isoprényl ; plus préférentiellement un groupement méthacrylate ;
 - R² représente un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique comprenant de 6 à 40 atomes de carbone, de préférence un groupement C₆-C₄₀-alkyl, linéaire ou ramifié, de préférence un groupement C₈-C₃₀-alkyl, linéaire ou ramifié, un groupement C₆-C₄₀-aryl, de préférence un groupement C₈-C₃₀-aryl, par exemple un groupement tristyrylphényl.
- [0037] Selon l'invention, la réaction de polymérisation peut également mettre en œuvre au moins un composé (d) choisi parmi :
- [0038] - acrylate de polyalkylèneglycol, de préférence parmi acrylate de polyéthylèneglycol et acrylate de polyéthylèneglycolpolypropylèneglycol,
- méthacrylate de polyalkylèneglycol, de préférence parmi méthacrylate de polyéthylèneglycol et méthacrylate de polyéthylèneglycolpolypropylèneglycol,
 - allylpolyalkylèneglycol, de préférence parmi allylpolyéthylèneglycol et allylpolyéthylèneglycolpolypropylèneglycol,

[0039] Selon l'invention, la réaction de polymérisation peut également mettre en œuvre au moins un composé (e) réticulant ou au moins un composé (e) comprenant au moins deux insaturations oléfiniques. Néanmoins, de manière préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation n'utilise pas de composé (e).

[0040] Selon l'invention, la réaction de polymérisation peut également mettre en œuvre au moins un composé choisi parmi acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, méthacrylate de 2-sulfoéthyl, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate, leurs sels et leurs combinaisons. Néanmoins, de manière préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation n'utilise pas de composé choisi parmi acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, méthacrylate de 2-sulfoéthyl, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate et leurs sels.

[0041] Les proportions des différents monomères mis en œuvre lors de la préparation du copolymère P peuvent varier dans des proportions assez larges. De manière préférée, le copolymère P comprend, par rapport à la quantité totale en masse de monomères,

- de 20 % à 50 % en masse de monomère (a) et de 50 % à 80 % en masse de monomère (b) ; ou
- de 35 % à 44,9 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,9 % en masse de monomère (b) et de 0,1 % à 10 % en masse de monomère (c) ; ou
- de 40 % à 44,9 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,9 % en masse de monomère (b) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (d) ; ou
- de 40 % à 44,9 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,9 % en masse de monomère (b) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (e) ; ou
- de 30 % à 44,8 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,8 % en masse de monomère (b), de 0,1 % à 10 % en masse de monomère (c) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (d) ; ou
- de 30 % à 44,8 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,8 % en masse de monomère (b), de 0,1 % à 10 % en masse de monomère (c) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (e) ; ou
- de 35 % à 44,8 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,8 % en masse de monomère (b), de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (d) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (e) ; ou
- de 25 % à 44,7 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,7 % en masse de monomère (b), de 0,1 % à 10 % en masse de monomère (c), de 0,1 % à 5 %

en masse de monomère (d) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (e).

- [0042] De manière essentielle selon l'invention, l'agent rhéologique R comprend au moins un composé F de formule I. De manière préférée selon l'invention, le composé F est un composé de formule I dans laquelle R représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl linéaire, de préférence un groupement C₁₂-C₂₄-alkyl linéaire.
- [0043] Également de manière préférée selon l'invention, le composé F est un composé de formule I dans laquelle x représente un nombre allant de 1 à 30, de préférence un nombre allant de 5 à 25. Plus préférentiellement selon l'invention, R représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl linéaire, de préférence un groupement C₁₂-C₂₄-alkyl linéaire, et x représente un nombre allant de 1 à 30.
- [0044] De manière plus préférée selon l'invention, le composé F est un composé de formule I dans laquelle x représente un nombre allant de 1 à 30, de préférence un nombre allant de 5 à 25. Plus préférentiellement selon l'invention, R représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl linéaire, de préférence un groupement C₁₂-C₂₄-alkyl linéaire, et x représente un nombre allant de 5 à 25.
- [0045] Outre de l'eau, l'agent rhéologique R selon l'invention comprend également le copolymère hydrosoluble P et le composé F de formule I. Les quantités de ces composants peuvent varier. De manière préférée pour la composition C selon l'invention, l'agent rhéologique aqueux R comprend de 0,05 % à 5 %, de préférence de 0,1 % à 2 %, en masse sèche de composé F, par rapport à la quantité massique sèche de copolymère P.
- [0046] Outre de l'eau, la composition aqueuse C selon l'invention comprend également un agent rhéologique aqueux R, des particules d'au moins un matériau minéral M et un agent liant L. Les quantités de ces composants peuvent varier. De manière préférée selon l'invention, la composition selon l'invention comprend, par rapport à la quantité massique de la composition :
- [0047] - 0,02 % à 2 % sec en masse d'agent rhéologique aqueux R ;
- [0048] - 30 % à 90 % sec en masse de particules de matériau minéral M ;
- [0049] - 2 % à 25 % sec en masse d'agent liant L et
- [0050] - 7,98 % à 44,98 % en masse d'eau.
- [0051] De manière essentielle, la composition C selon l'invention comprend un matériau minéral M sous forme particulaire. De manière préférée selon l'invention, les particules de matériau minéral M ont une taille inférieure à 50 µm ou bien une taille allant de 0,05 µm à 50 µm ou bien une taille inférieure à 10 µm, de préférence inférieure à 5 µm ou à 2 µm, plus préférentiellement inférieure à 1 µm ou inférieure à 0,5 µm.
- [0052] Également de manière préférée selon l'invention, les particules de matériau minéral M ont un diamètre équivalent sphérique, pour une taille allant de 0,05 µm à 50 µm ou

inférieure à 50 μm , de préférence pour une taille inférieure à 10 μm , plus préférentiellement inférieure à 5 μm ou à 2 μm , encore plus préférentiellement inférieure à 1 μm ou inférieure à 0,5 μm , qui est égal à 60 % en poids ou égal à 70 % en poids.

[0053] De manière plus préférée selon l'invention, les particules de matériau minéral M ont un diamètre équivalent sphérique, pour une taille allant de 0,05 μm à 50 μm ou inférieure à 50 μm , de préférence pour une taille inférieure à 10 μm , plus préférentiellement inférieure à 5 μm ou à 2 μm , encore plus préférentiellement inférieure à 1 μm ou inférieure à 0,5 μm , qui est égal à 80 % en poids ou bien encore égal à 90 % en poids.

[0054] Selon l'invention, la composition C peut comprendre un seul matériau minéral M ou bien comprendre deux ou trois matériaux minéraux M. De manière préférée, la composition C comprend un seul matériau minéral M.

[0055] De manière préférée selon l'invention, le matériau minéral M est synthétique ou d'origine naturelle. Plus préférentiellement, il est choisi parmi les carbonates de métal alcalino-terreux, de préférence carbonate de calcium (carbonate de calcium naturel ou carbonate de calcium précipité), carbonate de strontium, carbonate de magnésium, carbonate de baryum, dolomie, kaolin, dioxyde de titane, talc, chaux, sulfate de calcium, sulfate de baryum, silices. Plus préférentiellement, le matériau M est du carbonate de calcium (carbonate de calcium naturel ou carbonate de calcium précipité) ou du kaolin.

[0056] De manière préférée selon l'invention, l'agent liant L est un agent liant naturel comme l'amidon, la carboxyméthylcellulose (CMC), des hydroxyéthyl celluloses, l'alcool polyvinylique (PVOH), la caséine, des protéines, des alginates, ou un agent liant synthétique comme un latex. Plus préférentiellement, l'agent liant L est choisi parmi un polymère styrène-butadiène, un polymère styrène-acrylique, un polymère styrène-acétate, bien plus préférentiellement un polymère styrène-butadiène.

[0057] Outre l'agent rhéologique aqueux R, les particules de matériau minéral M et l'agent liant L, la composition C selon l'invention peut également comprendre au moins un adjuvant, en particulier au moins un adjuvant choisi parmi agents dispersants, agents anti-mousse, agents biocides, agents colorants, agents lubrifiants et agents azurants optiques.

[0058] La composition C selon l'invention possède plusieurs propriétés avantageuses. Ces propriétés sont particulièrement efficaces lors de la préparation de papier ou de carton. Ainsi, l'invention fournit également une méthode de préparation de papier ou de carton comprenant l'utilisation d'une composition aqueuse C selon l'invention. De préférence, cette composition C est mise en œuvre lors d'une ou plusieurs étapes de couchage du papier ou de carton.

[0059] Les sauces de couchage papetières préparées selon l'invention sont particulièrement

avantageuses lors de la préparation d'une couche de revêtement primaire (pre-couche) ou lors de la préparation d'une couche de revêtement final de papier (top-couche) ou encore d'une simple couche.

- [0060] De plus, lors de la mise en œuvre de la méthode de préparation de papier ou de carton comprenant l'utilisation d'une composition aqueuse selon l'invention, la rétention d'eau de la composition lors du couchage du papier est améliorée. De préférence selon l'invention, la rétention d'eau de la composition C, mesurée selon la méthode des exemples, lors du couchage du papier est améliorée de 50 % à 400 % en volume par rapport à l'absence d'utilisation du copolymère P.
- [0061] Également, lors de la mise en œuvre de la méthode de préparation de papier ou de carton comprenant l'utilisation d'une composition aqueuse C selon l'invention, la viscosité de la composition est contrôlée grâce aux propriétés du copolymère P. De manière préférée, la méthode selon l'invention comprend l'utilisation d'une composition C selon l'invention qui possède une viscosité Brookfield, mesurée à 100 tr/min et à 25°C selon la méthode des exemples, qui est suffisante et compatible pour le procédé de couchage et cette viscosité est supérieure à celle de la composition exempte de copolymère P.
- [0062] De manière plus préférée selon l'invention, la viscosité Brookfield de la composition C, mesurée à 100 tr/min et à 25°C selon la méthode des exemples, va de 150 mPa.s à 3 500 mPa.s, plus préférentiellement de 500 mPa.s à 2 000 mPa.s.
- [0063] Également de manière plus préférée selon l'invention, la viscosité capillaire de la composition C, mesurée à 1 000 000 s⁻¹ et à 25°C selon la méthode des exemples, va de 10 mPa.s à 100 mPa.s, plus préférentiellement de 20 mPa.s à 80 mPa.s.
- [0064] De manière également préférée lors de la mise en œuvre de la composition C selon l'invention pour la préparation de papier ou de carton, la composition est déposée à la surface du papier ou du carton lors d'au moins une étape de couchage avec une dépose, après séchage de 5 à 50 g/m², plus préférentiellement de 8 à 40 g/m², mesurée selon la méthode des exemples.
- [0065] La dépose peut être assurée par un procédé de couchage à lame ou à crayon, par une presse à transfert de film, une lame d'air, une presse encolleuse ou un couchage à rideau.
- [0066] De manière essentielle selon l'invention, la composition aqueuse C de couchage papetière comprend l'agent rhéologique aqueux R lui conférant de nombreuses propriétés recherchées pour la préparation de papier ou de carton, en particulier le contrôle de sa viscosité et notamment de sa viscosité à haut gradient de cisaillement. Ainsi l'invention fournit une méthode de contrôle de la viscosité à haut gradient, mesurée à 1 000 000 s⁻¹ et à 25°C selon la méthode des exemples, d'une composition aqueuse C de couchage papetière comprenant des particules d'au moins un matériau

minéral M, au moins un agent liant L et de l'eau, comprenant l'addition dans la composition d'au moins un agent rhéologique aqueux R comprenant :

- [0067] - au moins un copolymère P hydrosoluble préparé par réaction de polymérisation en présence d'au moins un composé E choisi parmi dialkylsulfosuccinate, sel sodique de dialkylsulfosuccinate et leurs combinaisons :
- [0068] - d'au moins un composé (a) choisi parmi acide méthacrylique, un sel d'acide méthacrylique, un oligomère d'acide méthacrylique, un sel d'oligomère d'acide méthacrylique, acide acrylique, un sel d'acide acrylique, un oligomère d'acide acrylique, un sel d'oligomère d'acide acrylique et leurs combinaisons ;
- [0069] - d'au moins un composé (b) choisi parmi méthacrylate de C₁-C₁₀-alkyl, acrylate de C₁-C₁₀-alkyl, styrène, vinylcaprolactam, vinylacetate et leurs combinaisons ;
- [0070] - au moins un composé F de formule I :
- [0071] $R-(OE)_x-OH$
- [0072] dans laquelle R représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl linéaire ou un groupement C₆-C₄₀-alkyl ramifié et x représente un nombre allant de 1 à 50.
- [0073] De manière essentielle selon l'invention, l'agent R combine le copolymère P et le composé F. Selon l'invention, l'agent R peut être préparé de manière préalable à son introduction dans une composition aqueuse, de préférence dans une composition aqueuse de couchage papetière. Selon l'invention, l'agent R peut aussi être préparé de manière extemporanée lors de l'introduction du copolymère P et du composé F dans une composition aqueuse, de préférence dans une composition aqueuse de couchage papetière.
- [0074] L'invention fournit donc aussi un agent rhéologique aqueux R combinant :
- [0075] - au moins un copolymère P hydrosoluble préparé par réaction de polymérisation en présence d'au moins un composé E choisi parmi dialkylsulfosuccinate, sel sodique de dialkylsulfosuccinate et leurs combinaisons :
- [0076] - d'au moins un composé (a) choisi parmi acide méthacrylique, un sel d'acide méthacrylique, un oligomère d'acide méthacrylique, un sel d'oligomère d'acide méthacrylique, acide acrylique, un sel d'acide acrylique, un oligomère d'acide acrylique, un sel d'oligomère d'acide acrylique et leurs combinaisons ;
- [0077] - d'au moins un composé (b) choisi méthacrylate de C₁-C₁₀-alkyl, acrylate de C₁-C₁₀-alkyl, styrène, vinylcaprolactam, vinylacetate et leurs combinaisons ;
- [0078] - au moins un composé F de formule I :
- [0079] $R-(OE)_x-OH$
- [0080] dans laquelle R représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl linéaire ou un groupement C₆-C₄₀-alkyl ramifié et x représente un nombre allant de 1 à 50.
- [0081] Selon l'invention, l'agent R peut être préparé de manière préalable. Ainsi, l'invention fournit aussi un agent rhéologique aqueux R comprenant :

- [0082] - au moins un copolymère P hydrosoluble préparé par réaction de polymérisation en présence d'au moins un composé E choisi parmi dialkylsulfosuccinate, sel sodique de dialkylsulfosuccinate et leurs combinaisons ;
- [0083] - d'au moins un composé (a) choisi parmi acide méthacrylique, un sel d'acide méthacrylique, un oligomère d'acide méthacrylique, un sel d'oligomère d'acide méthacrylique, acide acrylique, un sel d'acide acrylique, un oligomère d'acide acrylique, un sel d'oligomère d'acide acrylique et leurs combinaisons ;
- [0084] - d'au moins un composé (b) choisi méthacrylate de C₁-C₁₀-alkyl, acrylate de C₁-C₁₀-alkyl, styrène, vinylcaprolactam, vinylacetate et leurs combinaisons ;
- [0085] - au moins un composé F de formule I :
- [0086] $R-(OE)_x-OH$
- [0087] dans laquelle R représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl linéaire ou un groupement C₆-C₄₀-alkyl ramifié et x représente un nombre allant de 1 à 50.
- [0088] De manière préférée selon l'invention, l'agent rhéologique aqueux R comprend un polymère P et un composé F définis selon l'invention.
- [0089] Les caractéristiques particulières, avantageuses ou préférées de la composition C selon l'invention définissent des méthodes ainsi que des agents R selon l'invention qui sont également particuliers, avantageux ou préférés.
- [0090] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les différents aspects de l'invention, en particulier la préparation et la caractérisation de compositions de couchage papetière selon l'invention.
- [0091] Préparation de polymères P1 et P2 selon l'invention et d'agents rhéologiques R1 et R2 selon l'invention :
- [0092] On utilise les composés suivants :
- composé (a), AMA : acide méthacrylique,
 - composé (b), AE : acrylate d'éthyle,
 - composé E, DOS : dioctylsulfosuccinate solution à 50% dans l'eau,
 - *tert*-nonyl mercaptan,
 - persulfate de sodium, (NH₄)₂S₂O₈,
 - metabisulfite de sodium, Na₂S₂O₅,
 - composé F, Genapol T200 Clariant : méthacrylate de n-C₁₆-C₁₈-alkyl éthoxylé 20 fois.
- [0093] Dans un réacteur de 1 L agité et chauffé à l'aide d'un bain d'huile, on prépare le mélange 1 en introduisant de l'eau désionisée et une solution de dioctylsulfosuccinate. On prépare, sous agitation dans un bécher, un mélange 2 de monomères, comprenant dans de l'eau désionisée :
- monomère (a), AMA,
 - monomère (b), AE,

- une solution aqueuse à 50% de dioctylsulfosuccinate,
- agent de transfert, *tert*-nonyl mercaptan.

[0094] On prépare une solution d'initiateur comprenant du persulfate d'ammonium, de l'eau désionisée et du métabisulfite de sodium. Le réacteur est chauffé à $76 \pm 1^\circ\text{C}$ puis la solution d'initiateur est injectée ainsi que le mélange 2 durant 2 heures. Puis, on chauffe durant 1 heure à $80 \pm 1^\circ\text{C}$. L'ensemble est ensuite refroidi à température ambiante. On ajoute enfin le composé F. Les réactifs et des quantités mis en œuvre ainsi que les caractéristiques des polymères P1 et P2 et des agents R1 et R2 sont présentés dans le tableau 1.

[0095] [tab 1]

quantité (g)		P1 et R1	P2 et R2
mélange 1	eau désionisée	460,9	460,9
	DOS	9,57	9,57
mélange 2	eau désionisée	137	137
	DOS	1,45	1,45
	AMA (a)	108,5	108,5
	AE (b)	185	185
	<i>tert</i> -nonyl mercaptan	0,3	0
initiateur	eau désionisée	9,7	9,7
	persulfate d'ammonium	0,902	0,902
	metabisulfite de sodium	0,09	0,09
composition des polymères	monomère (a) (% massique)	37	37
	monomère (b) (% massique)	63	63
	composé F (g / 100 g de polymère sec)	0,26	0,26
	mercaptan (ppm / quantité de monomères)	1 000	0
caractéristiques	extrait sec final (% en poids)	30,1	30,2

[0096] Préparation et caractérisation de compositions C1 et C2 selon l'invention :

[0097] Le pH est mesuré à 25°C avec un pH-mètre (WTW) équipé d'une électrode conventionnelle couplée à une sonde de température.

[0098] L'extrait sec est mesuré à sec à l'aide d'une balance micro-ondes (CEM). On dépose sur un papier de verre une masse déterminée entre 1 et 4 g de composition. Puis, la

balance sèche cette masse par micro-ondes. La balance arrête le séchage lorsque le poids ne varie plus pendant 10 s. La différence de poids est exprimée en % ; ce qui détermine l'extrait sec.

- [0099] À l'aide d'un viscosimètre analogique, on mesure la viscosité Brookfield des compositions préparées à 100 tr/min et à 25°C. Le mobile est choisi en fonction de la viscosité de la composition considérée afin d'être dans la plage d'utilisation optimale du rhéomètre.
- [0100] La viscosité capillaire à 25°C et à 10^6 s^{-1} est mesurée au moyen d'un viscosimètre capillaire (ACAV A2 ACA).
- [0101] La rétention d'eau est déterminée à 25°C (AAGWR Gradek) qui comprend une chambre de mesure dans laquelle on dispose un papier test (Test Blotter Paper Gradek), recouvert par une toile plastique perforée (Test Filter PCTE Gradek - 2 μm). On introduit ensuite dans la chambre 10 mL de composition. L'appareil AAGWR permet d'exercer une pression (1,5 bar) sur la composition, conduisant tout ou partie de l'eau et des substances hydrosolubles contenues dans la composition à traverser la toile plastique perforée et à migrer dans le papier test. On applique une pression de 1,5 bar pendant 90 s. La différence entre le poids du papier test avant la mesure (P0) et après la mesure (P1) donne la quantité d'eau et de substances hydrosolubles contenues dans la composition qui ont migré dans le papier test au cours de la mesure. La valeur relative d'augmentation de la rétention d'eau est égale à $1\,250 \times (P1 - P0) / P0$.
- [0102] On mélange sous agitation 90 parts en masse de particules de matériau M (carbonate de calcium, « Hydrocarb 95 » « Omya »), 10 parts en masse de particules d'un deuxième matériau M (kaolin, « Capim DG » « Imerys »), 0,15 part d'un agent dispersant (polyacrylate de sodium « Topseperse GX N » « COATEX »), 10 parts d'un agent liant L (latex styrène-butadiène DL 1066 « Trinseo »), 0,5 part d'un agent azurant optique (« Blankophor 4900 »).
- [0103] Ce mélange possède un extrait sec de 67 % et un pH de 9 ainsi qu'une viscosité capillaire de 60 mPa.s mesurée à $1\,000\,000 \text{ s}^{-1}$.
- [0104] On obtient la composition C1 selon l'invention en ajoutant C, sous agitation au moyen d'un moteur « V.M.I. Turbotest », 0,2 part en masse d'agent R1 dans ce mélange. On mesure les caractéristiques de la composition C1 selon l'invention :
- [0105] - viscosité Brookfield à 100 tour/min : 1 000 mPa.s,
- [0106] - rétention d'eau : 210 g/m²,
- [0107] - viscosité capillaire : 65 mPa.s.
- [0108] De manière analogue, on prépare et on caractérise la composition C2 selon l'invention au moyen de 0,2 part en masse d'agent R2 :
- [0109] - viscosité Brookfield à 100 tour/min : 1 000 mPa.s,
- [0110] - rétention d'eau : 185 g/m²,

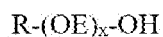
- [0111] - viscosité capillaire : 65 mPa.s.
- [0112] Les agents R1 et R2 combinant le composé F et, respectivement, les polymères P1 et P2 selon l'invention permettent de préparer des compositions aqueuses C de couchage papetières possédant une viscosité Brookfield autorisant une utilisation aisée lors de la préparation du papier.
- [0113] Les agents R1 et R2 sont particulièrement efficaces pour limiter la viscosité capillaire et pour améliorer la rétention d'eau des compositions aqueuses C de couchage papetières.

Revendications

[Revendication 1]

Composition aqueuse C de de couchage papetière comprenant :

- au moins un agent rhéologique aqueux R comprenant :
- au moins un copolymère P hydrosoluble préparé par réaction de polymérisation en présence d'au moins un composé E choisi parmi dialkylsulfosuccinate, sel sodique de dialkylsulfosuccinate et leurs combinaisons :
- d'au moins un composé (a) choisi parmi acide méthacrylique, un sel d'acide méthacrylique, un oligomère d'acide méthacrylique, un sel d'oligomère d'acide méthacrylique, acide acrylique, un sel d'acide acrylique, un oligomère d'acide acrylique, un sel d'oligomère d'acide acrylique, leurs sels et leurs combinaisons ;
- d'au moins un composé (b) choisi parmi méthacrylate de C₁-C₁₀-alkyl, acrylate de C₁-C₁₀-alkyl, styrène, vinylcaprolactam, vinylacetate et leurs combinaisons ;
- au moins un composé F de formule I :



dans laquelle R représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl linéaire ou un groupement C₆-C₄₀-alkyl ramifié et x représente un nombre allant de 1 à 50 ;

- des particules d'au moins un matériau minéral M ;
- au moins un agent liant L et
- de l'eau.

[Revendication 2]

Composition selon la revendication 1 pour laquelle :

- le polymère P est préparé en présence d'un composé E choisi parmi dioctylsulfosuccinate, sel sodique de dioctylsulfosuccinate et leurs combinaisons, éventuellement associé à au moins un composé mercaptan, de préférence un composé mercaptan comprenant un groupement C₈-C₁₆-alkyl linéaire ou un groupement C₈-C₁₆-alkyl ramifié, plus préférentiellement un composé mercaptan choisi parmi *tert*-nonylmercaptan, *tert*-docecylmercaptan, n-dodecylmercaptan et leurs combinaisons ; ou
- le polymère P est hydrosoluble à un pH supérieur à 5, de préférence à un pH supérieur à 6 ; ou
- le polymère P a une masse moléculaire Mw, mesurée par CES, allant de 20 000 g/mol à 800 000 g/mol ou de 20 000 g/mol à 500 000 g/mol,

de préférence de 20 000 g/mol à 400 000 g/mol ou de 20 000 g/mol à 300 000 g/mol ; ou

- le polymère P est totalement ou partiellement acide ou totalement ou partiellement neutralisé, de préférence le polymère P est partiellement neutralisé, de manière préférée au moyen d'au moins un composé choisi parmi LiOH, NaOH, KOH, Zn(OH)₂, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, ZnO, MgO, CaO, dérivés ammonium, ammoniac, ammoniacque, bases aminées, par exemple triéthanolamine, aminométhylpropanol ou 2-amino-2-méthyl-propanol (AMP) et leurs combinaisons, plus préférentiellement LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, ammoniacque et leurs combinaisons.

[Revendication 3]

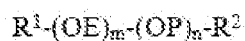
Composition selon l'une des revendications 1 ou 2 pour laquelle :

- le monomère (a) est l'acide méthacrylique seul ou combiné à l'acide acrylique, de préférence en une quantité en masse d'acide acrylique inférieure à la quantité en masse d'acide méthacrylique ; ou
- le monomère (b) est choisi parmi acrylate de C₁-C₄-alkyl, méthacrylate de C₁-C₄-alkyl et leurs combinaisons ; préférentiellement parmi acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de propyle, acrylate d'isobutyle, acrylate de n-butyle, méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de propyle, méthacrylate d'isobutyle, méthacrylate de n-butyle, acrylate d'aryle, en particulier phénylacrylate, benzy-lacrylate, phénoxyéthylacrylate, méthacrylate d'aryle, en particulier de préférence phénylméthacrylate, benzylméthacrylate, phénoxyéthylméthacrylate et leurs combinaisons ; plus préférentiellement choisi parmi acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate d'isobutyle, acrylate de n-butyle, méthacrylate de méthyle, bien plus préférentiellement parmi acrylate de méthyle et acrylate d'éthyle.

[Revendication 4]

Composition selon l'une des revendications 1 à 3 pour laquelle le co-polymère P est préparé par une réaction de polymérisation mettant également en œuvre :

- au moins un composé (c) de formule II :



dans laquelle :

- m ou n est différent de 0,
- m représente indépendamment 0 ou un nombre inférieur à 150,
- n représente indépendamment 0 ou un nombre inférieur à 150,
- OE représente un groupement oxyéthylène,
- OP représente indépendamment un groupement oxypropylène,
- R¹ représente un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un groupement choisi parmi acrylate, méthacrylate, acryluréthane, méthacryluréthane, vinyl, allyl, méthallyl et isoprényl ; plus préférentiellement un groupement méthacrylate,
- R² représente un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, insaturé ou aromatique comprenant de 6 à 40 atomes de carbone, de préférence un groupement C₆-C₄₀-alkyl, linéaire ou ramifié, de préférence un groupement C₈-C₃₀-alkyl, linéaire ou ramifié, un groupement C₆-C₄₀-aryl, de préférence un groupement C₈-C₃₀-aryl, par exemple un groupement tristyrylphényl ;

de préférence le composé (c) est un composé de formule II dans laquelle :

- m représente un nombre entier ou décimal allant de 20 à 40 et n est nul ou
- m et n représentent indépendamment un nombre entier ou décimal allant de 5 à 100 ou
- le rapport massique m/n va de 90/10 à 70/30 ; ou
- au moins un composé (d) choisi parmi :
 - acrylate de polyalkylèneglycol, de préférence parmi acrylate de polyéthylèneglycol et acrylate de polyéthylèneglycol et acrylate de polyéthylèneglycol,
 - méthacrylate de polyalkylèneglycol, de préférence parmi méthacrylate de polyéthylèneglycol et méthacrylate de polyéthylèneglycol et méthacrylate de polyéthylèneglycol,
 - allylpolyalkylèneglycol, de préférence parmi allylpolyéthylèneglycol et allylpolyéthylèneglycol et allylpolyéthylèneglycol,
 - méthallylpolyalkylèneglycol, de préférence parmi méthallylpolyéthylèneglycol et méthallylpolyéthylèneglycol,

polyéthylèneglycol et méthallylpolyéthylèneglycol ; ou

- 3-méthyl-3-buten-1-ylpolyalkylèneglycol, de préférence parmi 3-méthyl-3-buten-1-ylpolyéthylèneglycol et 3-méthyl-3-buten-1-ylpolyéthylèneglycol ; ou

- au moins un composé (e) réticulant ou au moins un composé (e) comprenant au moins deux insaturations oléfiniques.

[Revendication 5]

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 pour laquelle le polymère P comprend, par rapport à la quantité totale en masse de monomères,

- de 20 % à 50 % en masse de monomère (a) et de 50 % à 80 % en masse de monomère (b) ; ou
- de 35 % à 44,9 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,9 % en masse de monomère (b) et de 0,1 % à 10 % en masse de monomère (c) ; ou
- de 40 % à 44,9 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,9 % en masse de monomère (b) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (d) ; ou
- de 40 % à 44,9 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,9 % en masse de monomère (b) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (e) ; ou
- de 30 % à 44,8 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,8 % en masse de monomère (b), de 0,1 % à 10 % en masse de monomère (c) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (d) ; ou
- de 30 % à 44,8 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,8 % en masse de monomère (b), de 0,1 % à 10 % en masse de monomère (c) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (e) ; ou
- de 35 % à 44,8 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,8 % en masse de monomère (b), de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (d) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (e) ; ou
- de 25 % à 44,7 % en masse de monomère (a), de 55 % à 74,7 % en masse de monomère (b), de 0,1 % à 10 % en masse de monomère (c), de 0,1 % à 5 % en masse de monomère

(d) et de 0,1 % à 5 % en masse de monomère (e).

- [Revendication 6] 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 pour laquelle le composé F est un composé de formule I dans laquelle R représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl linéaire, de préférence un groupement C₁₂-C₂₄-alkyl linéaire ; ou dans laquelle x représente un nombre allant de 1 à 30, de préférence un nombre allant de 5 à 25 ; de préférence R représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl linéaire, de préférence un groupement C₁₂-C₂₄-alkyl linéaire, et x représente un nombre allant de 1 à 30, de préférence un nombre allant de 5 à 25.
- [Revendication 7] 7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant, par rapport à la quantité massique de la composition :
- 0,02 % à 2 % sec en masse d'agent rhéologique aqueux R ;
 - 30 % à 90 % sec en masse de particules de matériau minéral M ;
 - 2 % à 25 % sec en masse d'agent liant L et
 - 7,98 % à 44,98 % en masse d'eau ; ou pour laquelle l'agent rhéologique aqueux R comprend de 0,05 % à 5 %, de préférence de 0,1 % à 2 %, en masse sèche de composé F, par rapport à la quantité massique sèche de copolymère P.
- [Revendication 8] 8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7 pour laquelle :
- les particules de matériau minéral M ont une taille inférieure à 50 µm ou bien une taille allant de 0,05 µm à 50 µm ou bien une taille inférieure à 10 µm, de préférence inférieure à 5 µm ou à 2 µm, plus préférentiellement inférieure à 1 µm ou inférieure à 0,5 µm ; ou pour laquelle :
 - le diamètre équivalent sphérique des particules de matériau minéral M, pour une taille allant de 0,05 µm à 50 µm ou inférieure à 50 µm, de préférence pour une taille inférieure à 10 µm, plus préférentiellement inférieure à 5 µm ou à 2 µm, encore plus préférentiellement inférieure à 1 µm ou inférieure à 0,5 µm, est égal à 60 % en poids ou égal à 70 % en poids ou encore égal à 80 % en poids ou bien encore égal à 90 % en poids ; ou comprenant :
 - un seul matériau minéral M ou deux ou trois matériaux minéraux M ; ou pour laquelle
 - le matériau minéral M est synthétique ou d'origine naturelle, de préférence choisi parmi les carbonates de métal alcalino-terreux, de préférence carbonate de calcium (carbonate de calcium naturel ou carbonate de calcium précipité), carbonate de strontium, carbonate de

magnésium, carbonate de baryum, dolomie, kaolin, dioxyde de titane, talc, chaux, sulfate de calcium, sulfate de baryum, silices, plus préférentiellement carbonate de calcium (carbonate de calcium naturel ou carbonate de calcium précipité) ou kaolin ; ou pour laquelle

- l'agent liant L est un agent liant naturel comme l'amidon, la carboxyméthylcellulose (CMC), des hydroxyéthyl celluloses, l'alcool polyvinylique (PVOH), la caséine, des protéines, des alginates, ou un agent liant synthétique comme un latex, de préférence choisi parmi un polymère styrène-butadiène, un polymère styrène-acrylique, un polymère styrène-acétate, plus préférentiellement un polymère styrène-butadiène ; ou qui comprend également

- au moins un adjuvant, en particulier au moins un adjuvant choisi parmi agents dispersants, agents anti-mousse, agents biocides, agents colorants, agents lubrifiants et agents azurants optiques.

[Revendication 9]

Méthode de préparation de papier ou de carton comprenant l'utilisation d'une composition aqueuse C selon l'une des revendications 1 à 8, de préférence cette composition C est mise en œuvre lors d'une ou plusieurs étapes de couchage du papier ou de carton.

[Revendication 10]

10. Méthode selon la revendication 9 pour laquelle :

- la rétention d'eau de la composition C, mesurée selon la méthode de la description, lors du couchage du papier est améliorée, de préférence la rétention d'eau de la composition C est améliorée de 50 % à 400 % en volume par rapport à l'absence d'utilisation du copolymère P ; ou pour laquelle :

- la viscosité Brookfield de la composition C, mesurée à 100 tr/min et à 25°C selon la méthode de la description, est suffisante et compatible pour le procédé de couchage et cette viscosité est supérieure à celle de la composition exempte de copolymère P ; de préférence

- la viscosité Brookfield de la composition C, mesurée à 100 tr/min et à 25°C selon la méthode de la description, va de 150 mPa.s à 3 500 mPa.s, plus préférentiellement de 500 mPa.s à 2 000 mPa.s ; ou pour laquelle

- la viscosité capillaire de la composition C, mesurée à 1 000 000 s⁻¹ et à 25°C selon la méthode de la description, va de 10 mPa.s à 100 mPa.s, plus préférentiellement de 20 mPa.s à 80 mPa.s ; ou pour laquelle

- la composition C est déposée à la surface du papier ou du carton lors d'au moins une étape de couchage avec une dépose, mesurée après séchage de 5 à 50 g/m², préférentiellement de 8 à 40 g/m², selon la

méthode de la description.

[Revendication 11]

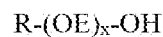
11. Méthode de contrôle de la viscosité à haut gradient, mesurée à $1\ 000\ 000\ s^{-1}$ et à $25^{\circ}C$ selon la méthode de la description, d'une composition aqueuse C de de couchage papetière comprenant des particules d'au moins un matériau minéral M, au moins un agent liant L et de l'eau, comprenant l'addition dans la composition d'au moins un agent rhéologique aqueux R comprenant :

- au moins un copolymère P hydrosoluble préparé par réaction de polymérisation en présence d'au moins un composé E choisi parmi dialkylsulfosuccinate, sel sodique de dialkylsulfosuccinate et leurs combinaisons :

- d'au moins un composé (a) choisi parmi acide méthacrylique, un sel d'acide méthacrylique, un oligomère d'acide méthacrylique, un sel d'oligomère d'acide méthacrylique, acide acrylique, un sel d'acide acrylique, un oligomère d'acide acrylique, un sel d'oligomère d'acide acrylique et leurs combinaisons ;

- d'au moins un composé (b) choisi parmi méthacrylate de C_1 - C_{10} -alkyl, acrylate de C_1 - C_{10} -alkyl, styrène, vinylcaprolactam, vinylacetate et leurs combinaisons ;

- au moins un composé F de formule I :



dans laquelle R représente un groupement C_6 - C_{40} -alkyl linéaire ou un groupement C_6 - C_{40} -alkyl ramifié et x représente un nombre allant de 1 à 50.

[Revendication 12]

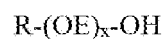
Agent rhéologique aqueux R combinant ou comprenant :

- au moins un copolymère P hydrosoluble préparé par réaction de polymérisation en présence d'au moins un composé E choisi parmi dialkylsulfosuccinate, sel sodique de dialkylsulfosuccinate et leurs combinaisons :

- d'au moins un composé (a) choisi parmi acide méthacrylique, un sel d'acide méthacrylique, un oligomère d'acide méthacrylique, un sel d'oligomère d'acide méthacrylique, acide acrylique, un sel d'acide acrylique, un oligomère d'acide acrylique, un sel d'oligomère d'acide acrylique et leurs combinaisons ;

- d'au moins un composé (b) choisi parmi méthacrylate de C_1 - C_{10} -alkyl, acrylate de C_1 - C_{10} -alkyl, styrène, vinylcaprolactam, vinylacetate et leurs combinaisons ;

- au moins un composé F de formule I :



dans laquelle R représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl linéaire ou un groupement C₆-C₄₀-alkyl ramifié et x représente un nombre allant de 1 à 50.

[Revendication 13] Agent rhéologique aqueux R selon la revendication 12 pour lequel le polymère P et le composé F sont définis selon l'une des revendications 2 à 6.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2014/302335 A1 (SEYFFER HERMANN [DE] ET
AL) 9 octobre 2014 (2014-10-09)

US 2017/175335 A1 (DANIELS CHRISTIAN
LEONARD [US] ET AL)
22 juin 2017 (2017-06-22)

US 2015/274350 A1 (SEYFFER HERMANN [DE] ET
AL) 1 octobre 2015 (2015-10-01)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT