

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 juin 2009 (25.06.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/077829 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 220/28 (2006.01) *D21H 19/58* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2008/003368

(22) Date de dépôt international :
2 décembre 2008 (02.12.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0708761 17 décembre 2007 (17.12.2007) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : COA-
TEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, F-69730 Genay
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : DUPONT,
François [FR/FR]; 85, rue Deleuvre, F-69004 Lyon (FR).
SUAU, Jean-Marc [FR/FR]; 60, chemin Perrault, F-69480
Lucenay (FR). MONGOIN, Jacques [FR/FR]; Enchuel,
F-69550 Quincieux (FR).

(74) Mandataire : BILLARD, Olivier; Coatex S.A.S., 35, rue
Ampère, F-69730 Genay (FR).

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

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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(54) Title: ACRYLIC THICKENER COMPRISING A BRANCHED HYDROPHOBIC CHAIN FOR A PAPER-COATING SLIP
WITH IMPROVED WATER RETENTION

(54) Titre : EPAISSISSANT ACRYLIQUE A CHAÎNE HYDROPHOBE ET RAMIFIÉE POUR SAUCE DE COUCHAGE PA-
PETIÈRE A RETENTION D'EAU AMÉLIORÉE

(57) Abstract: The present invention comprises the use, in a method for the manufacture of a paper-coating slip, as a thickener for said slip, of a water-soluble polymer comprising at least one ethylenically unsaturated anionic monomer, and at least one ethylenically unsaturated oxyalkylated monomer terminated with a branched, hydrophobic alkyl, alkylaryl, arylalkyl or aryl chain containing from 14 to 24 carbon atoms and having 2 branches containing at least 6 carbon atoms. The water retention of said slip is thus improved, thereby contributing to better printability of the paper coated with said slip.

(57) Abrégé : L'invention consiste en l'utilisation, dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage papetière, comme agent épaississant de ladite sauce, d'un polymère hydrosoluble constitué d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylenique, et d'au moins un monomère oxyalkyle à insaturation éthylenique et termine par une chaîne hydrophobe ramifiée alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle ayant de 14 à 24 atomes de carbone et possédant 2 ramifications ayant au moins 6 atomes de carbone. On améliore ainsi la rétention d'eau de ladite sauce, ce qui contribue à une meilleure imprimabilité du papier couché par ladite sauce.

WO 2009/077829 A1

**EPAISSISSANT ACRYLIQUE A CHAINE HYDROPHOBE ET RAMIFIEE
POUR SAUCE DE COUCHAGE PAPETIERE A RETENTION D'EAU
AMELIOREE**

5

Dans le cadre de la fabrication d'une feuille de papier couchée, une première étape consiste en la transformation de la pâte à papier, par l'intermédiaire de la machine à papier, en une feuille non encore couchée. La pâte à papier contient essentiellement des fibres naturelles de cellulose ou des fibres synthétiques, de l'eau, et une ou plusieurs
10 matières minérales tel que le carbonate de calcium, ainsi que divers autres additifs tels que des agents dits de "collage". On parle alors de l'utilisation d'une matière minérale (tel que le carbonate de calcium) en "charge de masse".

La deuxième étape réside dans le couchage de la feuille précédemment obtenue. Cette
15 opération consiste à déposer sur la surface du papier support une composition aqueuse dénommée "sauce de couchage" qui contient notamment de l'eau, une ou plusieurs matières minérales tel que le carbonate de calcium, un ou plusieurs liants ainsi que divers additifs. Dans le cas de la fabrication de la sauce de couchage, on parle de l'utilisation d'une matière minérale (tel que le carbonate de calcium) en "pigments de couchage".

20

Après dépôt sur le support, la sauce de couchage possède une tendance naturelle à transférer dans le support, tout ou partie de l'eau et des substances hydrosolubles ou en suspension qu'elle contient. On cherche alors à ralentir cette migration dans le papier support, en vue de maintenir une répartition homogène des substances hydrosolubles ou
25 en suspension dans l'épaisseur de la sauce de couchage ainsi déposée, ce qui améliore au final l'état de surface et l'imprimabilité du papier.

Pour ralentir la pénétration de la sauce de couchage à l'intérieur de la feuille, il existe 2 moyens selon qu'on se place au niveau de la sauce de couchage ou de la feuille de papier.

30

Le premier consiste à modifier les propriétés d'absorption du papier support par réduction de sa porosité ou par augmentation de son degré d'hydrophobicité. A cet effet, on peut utiliser dans la fabrication de la feuille des agents particuliers dits "inhibiteurs de pénétration de la sauce" comme des résines hydrophiles (JP 06-219038), des agents de

“collage” de nature hydrophobe comme des résines avec des sulfates d’alumine (WO 96 / 23105), ou encore des agents de “traitement” qui rendent hydrophobe la surface du carbonate de calcium mis en œuvre dans la feuille comme charge de masse, ces agents étant par exemple des acides gras en C16-C18 (US 5 514 212), ou des polymères hydrophobes à base d’acrylates, d’acrylonitrile et de styrène (WO 01 / 86067).

On peut aussi noter la demande de brevet française déposée sous le numéro 06 08927 mais non encore publiée au jour du dépôt de la présente Demande, et qui décrit l’utilisation en charge de masse d’une suspension aqueuse de carbonate de calcium, dispersée et / ou broyée avec les polymères objets de la présente invention. Ce document ne concerne donc pas la formulation des sauces de couchage, pas plus qu’il ne divulgue l’effet surprenant des polymères de la présente invention, comme agents épaississants desdites sauces. Ce document enseigne toutefois la manière étonnante dont lesdits polymères, en association avec un carbonate de calcium utilisé en charge de masse, permettent de ralentir la pénétration de la sauce dans une feuille de papier en augmentant le degré d’hydrophobicité de ladite feuille.

Par opposition, la présente invention entre dans la catégorie des solutions qui cherchent à ralentir la pénétration de la sauce par une augmentation de sa viscosité. Lorsqu’on augmente ainsi la viscosité de la sauce, on ralentit sa pénétration dans la feuille c’est-à-dire la migration de l’eau et des substances hydrosolubles au sein de la feuille de papier : on parle de “rétention d’eau” améliorée.

A ce titre, il est bien connu d’utiliser comme agents rétenteurs d’eau / épaississants des sauces de couchage, de l’amidon, de l’alcool polyvinylique (PVOH), des polymères à base de carboxyméthylcellulose (CMC), des latex et des émulsions de polymères hautement carboxylés, des polycarboxylates tels que des polyacrylates, ou enfin la classe particulière des polymères gonflables aux alcalis. Ces produits sont notamment décrits dans le document EP 0 509 878, comme objet de l’invention en ce qui concerne les polymères alcali-gonflant, et comme état de la technique pour les autres polymères mentionnés ci-dessus.

D’un point de vue pratique, l’homme du métier met avant tout en œuvre des épaississants acryliques (tels que le Rheocoat™ 35 commercialisé par COATEX™ ou le Sterocoll™

commercialisé par BASF™) et cellulositiques (tel que le produit Finnfix™ commercialisé par BASF™). Les épaississants cellulositiques présentent toutefois l'inconvénient de se présenter sous forme de poudres qui engendrent des problèmes de pollution dans les installations (caractère pulvérulent), de manipulation (difficulté à faire transiter une
5 poudre dans un tuyau), et qui doivent être en général mises en solution aqueuse ce qui représente une étape supplémentaire pour le formulateur. L'homme du métier préfère donc mettre en œuvre les polymères acryliques, tout en restant sensible aux législations environnementales de plus en plus restrictives, comme indiqué dans les documents WO 2006 / 081501 et EP 0 839 956 : on cherche à réduire la quantité de ces polymères
10 acryliques dans les formulations de couchage.

Cette dernière contrainte s'applique évidemment à l'ensemble des polymères acryliques présents dans la sauce de couchage :

- aux épaississants acryliques évoqués ci-dessus, et qui sont introduits dans la sauce
15 au moment de sa fabrication,
- aux dispersants et aux agents d'aide au broyage de nature acrylique qui ont été mis en œuvre pendant une étape de dispersion, de broyage, d'addition ou de concentration d'un carbonate de calcium en milieu aqueux, suivi éventuellement par une étape de séchage, la suspension ou la dispersion ou la matière sèche
20 résultante entrant ensuite dans la fabrication de la sauce de couchage.

Le problème technique objectif de la présente Demande peut donc être assimilé à :

- la recherche d'une solution permettant de ralentir la pénétration d'une sauce de couchage dans une feuille de papier couchée à partir de ladite sauce,
- 25 - par mise en œuvre de polymères acryliques préférés aux épaississants cellulositiques sous forme de poudre,
- avec la nécessité de réduire la quantité totale de polymères acryliques (agents épaississants, dispersants et d'aide au broyage) mis en œuvre dans le procédé global de fabrication de la sauce, comportant à la fois l'étape de fabrication d'une
30 suspension aqueuse de matière minérale, puis l'étape de fabrication de la sauce à partir de la suspension ou de la dispersion ou de la matière minérale sèche précédemment obtenue.

Ce ralentissement de la migration de la sauce au sein de la feuille de papier se traduira par une augmentation de viscosité de ladite sauce et une meilleure rétention d'eau. Il conduira au final à une amélioration des propriétés d'imprimabilité de la feuille de papier couché.

5

A cet égard, la Demanderesse a mis au point l'utilisation, dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage papetière contenant au moins une matière minérale, comme agent épaississant de ladite sauce, d'un polymère hydrosoluble caractérisé en ce qu'il est constitué :

10

- a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique,
 - b) et d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe ramifiée alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle, saturée ou non, ayant de 14 à 21 atomes de carbone et possédant 2
- ramifications ayant au moins 6 atomes de carbone.

15

Il existe 3 modes d'introduction de ce polymère dans la sauce de couchage : tous 3 conduisent à une diminution de la quantité globale des polymères acryliques mis en œuvre (agent dispersant, d'aide au broyage et agent épaississant), par rapport à la même

sauce ne contenant pas le polymère de l'invention et ce, à performances équivalentes voire améliorées en terme d'épaississement et de rétention d'eau.

20

Dans une première variante, ce polymère est mis en œuvre pendant une étape de dispersion, de broyage, d'addition, ou de concentration, d'une matière minérale en milieu aqueux, éventuellement suivie d'une étape de séchage. La dispersion ou la suspension aqueuse résultante entre ensuite dans la fabrication d'une sauce de couchage.

25

Dans une seconde variante, ce polymère est mis en œuvre comme additif direct pendant la fabrication de la sauce de couchage.

30

Dans une troisième variante, ce polymère est mis en œuvre à la fois pendant une étape de dispersion, de broyage, d'addition, ou de concentration, d'une matière minérale en milieu aqueux, et à la fois comme additif direct pendant la fabrication de la sauce de couchage.

Les sauces de couchage résultantes, par rapport aux sauces de couchage de l'art antérieur qui ne contiennent pas ledit polymère :

- présentent alors un effet épaississant plus important (viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours par minutes et 25 °C), et une meilleure rétention d'eau, tout en contenant une quantité en poids de polymères acryliques (agents dispersant, de broyage, épaississant) égale à celle contenue dans les sauces de l'art antérieur,
- ou présentent un effet épaississant (viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours par minutes et 25 °C) et une rétention d'eau identiques, tout en contenant une quantité en poids de polymères acryliques (agents dispersant, de broyage, épaississant) inférieure à celle contenue dans les sauces de l'art antérieur.

D'autre part, outre le fait de conférer de meilleures propriétés à la sauce finale, ledit polymère permet aussi de réaliser des dispersions et des suspensions aqueuses de matières minérales (lorsqu'il est introduit pendant une étape de dispersion, de broyage, d'addition ou de concentration en milieux aqueux) tout à fait acceptables par l'homme du métier, c'est-à-dire notamment pompables et manipulables. Concrètement, on obtient des dispersions et des suspensions aqueuses par une viscosité Brookfield™ à 100 tours par minute et à 25 °C inférieure à 1 000 mPa.s.

Pour expliquer de tels résultats, mais sans pour autant se sentir liée à une quelconque théorie, la Demanderesse pense que le polymère de l'invention est susceptible de développer à la fois des propriétés de stabilisation, de dispersion et de broyage de matières minérales dans l'eau, mais aussi des effets épaississants en présence de latex et ce, via les interactions associatives entre ses groupements hydrophobes R' et les latex contenus dans la sauce de couchage. De telles interactions seraient à l'origine d'un effet d'épaississement induit par le polymère de l'invention.

Ce dernier résultat est d'autant plus surprenant que des polymères de l'acide acrylique avec un monomère de formule (I) et une chaîne latérale R' hydrophobe sont déjà connus, l'homme du métier ayant déjà largement fait varier la longueur de la chaîne R', sans pour autant jamais obtenir un effet épaississant. En effet, tous ces polymères sont décrits comme des agents dispersants de charges minérales : or, ce mécanisme de dispersion est relié à un phénomène de fluidification du milieu, et non pas à l'effet d'épaississement recherché ici par l'homme du métier.

Le document EP 1 294 476 décrit ainsi des polymères avec un monomère anionique comme l'acide acrylique et un monomère de formule (I) dans laquelle R' désigne un radical peu hydrophobe ayant 1 à 5 atomes de carbone ; ces polymères se comportent
5 notamment comme d'excellents agents dispersants du carbonate de calcium.

Le document EP 1 565 504 décrit des copolymères de l'acide acrylique et d'un monomère de formule (I) dans laquelle R' possède de manière très large 1 à 40 atomes de carbone ; ces polymères améliorent l'azuration optique des sauces de couchage, et
10 peuvent être introduits dans les sauces à travers une étape de dispersion du carbonate de calcium. Les documents EP 1 569 970 et EP 1 572 764 décrivent les mêmes structures chimiques, mais mises en œuvre respectivement comme agent d'aide au broyage et comme agent améliorant la brillance d'un papier couché.

15 Le document WO 2007 / 069037 dévoile que des polymères de l'acide acrylique et d'un monomère de formule (I) dans laquelle R' possède 1 à 40 atomes de carbone mais est préférentiellement le groupe méthyle, permettent d'améliorer constamment la rétention d'eau d'une sauce de couchage, tout en maintenant sa viscosité à un niveau relativement bas.

20

Enfin, les documents EP 0 892 020 et EP 0 892 111 enseignent que le choix particulier pour R' d'un radical hydrophobe ayant au moins 22 atomes de carbone permet pour des polymères de l'acide acrylique et d'un monomère de formule (I) de disperser ou de broyer efficacement dans l'eau des matières minérales tant hydrophiles (carbonate de calcium)
25 qu'hydrophobes (talc).

Par conséquent, l'art antérieur avait déjà envisagé de nombreuses possibilités pour le groupement R' : chacune d'entre elles conduisait clairement à un polymère du type dispersant, d'aide au broyage ou à des fins d'amélioration de brillance ou encore de
30 l'azuration optique, et non pas à un épaississant de sauce de couchage papetière. Un des mérites de la Demanderesse est d'avoir imaginé initialement que le choix d'un groupement R' différent conduirait à un effet d'épaississement.

Un autre de ses mérites est d'avoir su ensuite identifier de tels groupements R', à travers le choix très particulier d'une chaîne hydrophobe ramifiée ayant de 14 à 21 atomes de carbone et possédant 2 ramifications ayant au moins 6 atomes de carbone. Rien ne dévoilait ou ne suggérait un tel choix ; rien ne laissait augurer qu'un tel choix eut pu
5 conduire à un effet technique aussi remarquable : la diminution de la quantité de polymères acryliques dans la sauce de couchage, pour une performance épaississante équivalente à l'art antérieur.

Aussi, l'invention consiste en l'utilisation, dans un procédé de fabrication d'une sauce de
10 couchage papetière contenant au moins une matière minérale, comme agent épaississant de ladite sauce, d'un polymère hydrosoluble caractérisé en ce qu'il est constitué :

- a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique,
- b) et d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par
15 une chaîne hydrophobe ramifiée alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle, saturée ou non, ayant de 14 à 21, de préférence de 15 à 20 atomes de carbone et possédant 2 ramifications ayant au moins 6 atomes de carbone.

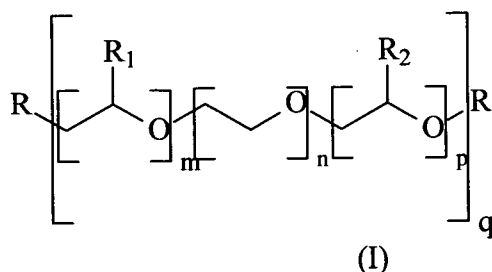
Cette utilisation d'un polymère hydrosoluble, dans un procédé de fabrication d'une sauce
20 de couchage papetière contenant au moins une matière minérale, est aussi caractérisée en ce que ledit polymère comporte, exprimé en pourcentage en poids de chacun des monomères (le total de ces pourcentages étant égal à 100 %) :

- a) de 5 % à 95 %, préférentiellement de 50 % à 95 %, très préférentiellement de 70
25 % à 95 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique,
- b) de 5 % à 95 %, préférentiellement de 5 % à 50 %, très préférentiellement de 5 % à 30 % et d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe ramifiée alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle, saturée ou non, ayant de 14 à 21, de préférence de 15 à 20 atomes de carbone et
30 possédant 2 ramifications ayant au moins 6 atomes de carbone.

Cette utilisation d'un polymère hydrosoluble, dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage papetière contenant au moins une matière minérale, est aussi caractérisée en

ce que le monomère a) est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs mélanges.

Cette utilisation d'un polymère hydrosoluble, dans un procédé de fabrication d'une sauce
5 de couchage papetière contenant au moins une matière minérale, est aussi caractérisée en ce que le monomère b) est un monomère de formule (I) :



où :

- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et
10 au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
- R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acryliques, méthacryliques, maléiques, ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthannes, méthacryluréthannes, α - α' diméthyl-
15 isopropényl-benzyluréthannes, allyluréthannes, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R₁ et R₂ sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyls,
- R' représente une chaîne hydrophobe ramifiée alkyle, alkylaryle, arylalkyle,
20 saturée ou non, ayant de 14 à 21, préférentiellement de 15 à 20 atomes de carbone et possédant 2 ramifications ayant au moins 6 atomes de carbone, et en ce que R' est de manière extrêmement préférentielle choisi parmi le 2-hexyl 1-decanyle, le 2-octyl 1-dodecanyle et leurs mélanges.

25

Cette utilisation d'un polymère hydrosoluble, dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage papetière contenant au moins une matière minérale, est aussi caractérisée en ce que ledit polymère hydrosoluble est partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente ou d'une fonction

polyvalente, choisis préférentiellement parmi les hydroxydes de sodium et de potassium et leurs mélanges.

5 Au cours de cette utilisation dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage contenant au moins une matière minérale, ledit polymère hydrosoluble pourra être mis en œuvre :

- soit par introduction directe dans la sauce de couchage,
 - soit au cours d'une étape de dispersion, de broyage, ou de concentration en milieu aqueux, de ladite matière minérale, éventuellement suivie par une étape de
- 10 séchage.

Cette utilisation d'un polymère hydrosoluble, dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage contenant au moins une matière minérale, est caractérisée en ce que ladite matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, le

15 kaolin, le talc, et leurs mélanges et en ce qu'elle est préférentiellement un carbonate de calcium naturel ou synthétique ou un kaolin ou leurs mélanges, et en ce qu'elle est très préférentiellement un mélange de carbonate de calcium naturel et de kaolin.

Cette utilisation d'un polymère hydrosoluble, dans un procédé de fabrication d'une sauce

20 de couchage contenant au moins une matière minérale, est enfin caractérisée en ce que le pourcentage en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec de matière minérale, est compris entre 0,1 % à 2 %, préférentiellement entre 0,2 % à 0,8 %.

EXEMPLES

Exemple 1

5

Cet essai illustre la mise en œuvre du polymère de l'invention dans une suspension aqueuse de carbonate de calcium, pendant une étape d'addition ou de broyage. Ces suspensions entrent ensuite dans la fabrication de sauces de couchage qui présentent une rétention d'eau et un épaississement améliorés, par rapport à une sauce de couchage de l'art antérieur issue d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium sans le polymère de l'invention, les 2 sauces présentant au final la même quantité de polymère acrylique (agent dispersant ou d'aide au broyage introduit dans la suspension aqueuse + agent épaississant introduit dans la sauce).

15

Essai n° 1

Cet essai illustre l'art antérieur, et met en œuvre, par addition dans une suspension aqueuse réalisée à partir d'un carbonate de calcium (marbre de Norvège) commercialisé par la société OMYA™ sous le nom Setacarb™ ME, 0,2 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un homopolymère de l'acide acrylique :

- 20 - dont 70 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par la soude et 30 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par la chaux,
 - et de poids moléculaire égal à 5 500 g/mole (tel que déterminé selon la méthode décrite dans le document WO 2007 / 069037).

On obtient alors une suspension aqueuse dont la teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 74,2 % de son poids total, et dont la viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute est inférieure à 1 000 mPa.s, ce qui la rend tout à fait manipulable par l'utilisateur.

30

Essai n° 1 bis

Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre, par addition dans une suspension aqueuse réalisée à partir d'un carbonate de calcium (marbre de Norvège) commercialisé par la société OMYA™ sous le nom Setacarb™ ME, 0,2 % en poids sec par rapport au poids

sec dudit carbonate d'un polymère hydrosoluble totalement neutralisé par la soude et constitué de :

- a) 75 % en poids d'acide acrylique,
- b) 25 % en poids du monomère de formule (I) dans lequel :
 - 5 - R représente un radical méthacrylate,
 - R' représente une chaîne hydrophobe ramifiée à 16 atomes de carbone de carbone 2-hexyl 1-decanyle,
 - $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 25$.

On obtient alors une suspension aqueuse comparable à celle obtenue pour l'essai n° 1, 10 puisque sa teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 74,1 % de son poids total, et que sa viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute est inférieure à 1 000 mPa.s, ce qui la rend tout à fait manipulable par l'utilisateur.

Essai n° 2

15 Cet essai illustre l'art antérieur, et met en œuvre, par addition dans une suspension aqueuse réalisée à partir d'un carbonate de calcium (marbre de Norvège) commercialisé par la société OMYA™ sous le nom H90™ ME, 0,2 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un homopolymère de l'acide acrylique :

- 20 - dont 70 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par la soude et 30 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par la chaux,
- et de poids moléculaire égal à 5 500 g/mole (tel que déterminé selon la méthode décrite dans le document WO 2007 / 069037).

On obtient alors une suspension aqueuse dont la teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 77,1 % de son poids total, et dont la viscosité Brookfield™ mesurée à 25 100 tours par minute est supérieure à 1 500 mPa.s, ce qui la rend difficilement manipulable et notamment peu pompable.

Essai n° 2 bis

30 Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre, par addition dans une suspension aqueuse réalisée à partir d'un carbonate de calcium (marbre de Norvège) commercialisé par la société OMYA™ sous le nom de H90™ ME, 0,2 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un polymère hydrosoluble totalement neutralisé par la soude et constitué de :

- a) 75 % en poids d'acide acrylique,

b) 25 % en poids du monomère de formule (I) dans lequel :

- R représente un radical méthacrylate,
- R' représente une chaîne hydrophobe ramifiée à 16 atomes de carbone de carbone 2-hexyl 1-decanyle,
- $m = p = 0, q = 1, n = 25$.

On obtient alors une suspension aqueuse comparable à celle obtenue pour l'essai n° 2, au niveau de sa teneur en poids sec de carbonate de calcium qui est égale à 77,4 % de son poids total. En revanche, sa viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute est inférieure à 1 000 mPa.s, ce qui la rend tout à fait manipulable par l'utilisateur, contrairement à la suspension obtenue pour l'essai n° 2.

Essai n° 3

Cet essai illustre l'art antérieur, et met en œuvre pendant une étape de broyage d'un carbonate de calcium (calcite française) dont le diamètre tel que 50 % en poids des particules ont un diamètre supérieur à cette valeur est égal à 6,7 μm , 1 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un homopolymère de l'acide acrylique :

- dont 70 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par la soude et 30 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par la chaux,
- et de poids moléculaire égal à 5 500 g/mole (tel que déterminé selon la méthode décrite dans le document WO 2007 / 069037).

On obtient alors une suspension aqueuse dont la teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 71,7 % de son poids total, dont 58,9 % et 88,5 % en poids des particules sont respectivement inférieurs à 1 μm et 2 μm , et dont la viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute est inférieure à 1 000 mPa.s, ce qui la rend tout à fait manipulable par l'utilisateur.

Essai n° 3 bis

Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre pendant une étape de broyage d'un carbonate de calcium (calcite française) dont le diamètre tel que 50 % en poids des particules ont un diamètre supérieur à cette valeur est égal à 6,7 μm , 1 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un polymère hydrosoluble totalement neutralisé par la soude et constitué de :

- a) 75 % en poids d'acide acrylique,
- b) 25 % en poids du monomère de formule (I) dans lequel :

- R représente un radical méthacrylate,
 - R' représente une chaîne hydrophobe ramifiée à 16 atomes de carbone de carbone 2-hexyl 1-decanyle,
 - $m = p = 0, q = 1, n = 25$.
- 5 On obtient alors une suspension aqueuse comparable à celle obtenue pour l'essai n° 3, puisque sa teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 71,4 % de son poids total, qu'elle présente 57,8 % et 87,4 % en poids des particules sont respectivement inférieur à 1 μm et 2 μm ; de plus, sa viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute est inférieure à 1 000 mPa.s, ce qui la rend tout à fait manipulable par
- 10 l'utilisateur.

Pour les essais n° 3 et 3 bis, le broyage est réalisé selon la méthode décrite dans le document WO 01 / 96007.

- 15 Pour chacun des essais n° 1 à 3 bis, on réalise ensuite une sauce de couchage papetière, composée de :
- 100 parts en poids sec de la suspension aqueuse de carbonate de calcium à tester
 - 11 parts en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la
 - 20 société DOW™ CHEMICALS sous le nom de DL 966, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium,
 - 0,25 part en poids sec d'alcool polyvinylique, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium,
 - 0,6 part en poids sec d'un azurant optique commercialisé par la société
 - 25 CLARIANT™ sous le nom Blancophor™ P, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium,
 - 0,4 part en poids sec d'un épaississant / rétenteur d'eau acrylique commercialisé par la société COATEX™ sous le nom Rheocarb™.
- 30 Pour chacun des sauces obtenues à partir des essais 1 à 3 bis, on détermine ensuite ses viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours par minute et à 25 °C, et sa rétention d'eau. Cette dernière est déterminée grâce à un appareil du type AAGWR commercialisé par la société GRADEK™. Il est constitué d'une chambre de mesure dans laquelle on dispose un papier test dénommé "Test Blotter Paper", recouvert par un toile plastique perforée

dénommée “Test Filter PCTE”, le papier et la toile étant commercialisés par la société GRADEK™.

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

L'appareil AAGWR permet d'exercer une certaine pression sur la sauce de couchage, conduisant tout ou partie de l'eau et des substances hydrosolubles contenues dans la

Concrètement, on applique une pression de 0,5 bar pendant 90 secondes.

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

L'ensemble des résultats obtenus pour les essais n° 1 à 3 bis figure dans le tableau 1.

Essai n°	1	1 bis	2	2 bis	3	3 bis
Art Antérieur (AA)	AA	IN	AA	IN	AA	IN
Invention (IN)						
$\mu 10$ (mPa.s)	4280	4360	2880	3560	1400	5660
$\mu 100$ (mPa.s)	860	960	620	890	415	1450
AA GWR (g/m ²)	249	203	92	82	106	67

Tableau 1

Si on compare les résultats 2 à 2, on observe que les viscosités Brookfield™ sont systématiquement supérieures dans le cas de l'invention ; ceci est d'autant plus remarquable pour l'essai n° 2 bis, pour lequel la suspension initiale était bien plus fluide que celle correspondant à l'essai n° 2.

De même, la rétention d'eau est toujours largement inférieure dans le cas de l'invention, ce qui signifie que la sauce de couchage a moins migré à travers le papier support.

L'imprimabilité du papier résultant sera donc améliorée et ce, pour une quantité égale de polymère acrylique (agent dispersant ou de broyage pendant la fabrication de la suspension aqueuse, et agent épaississant pour la fabrication de la sauce de couchage), égale à celle mise en œuvre dans l'art.

Exemple 2

Cet essai illustre la mise en œuvre du polymère de l'invention dans une suspension aqueuse de carbonate de calcium, pendant une étape de dispersion ou pendant une étape de concentration. Ces suspensions entrent ensuite dans la fabrication de sauces de couchage qui présentent une rétention d'eau et un épaississement améliorés, par rapport à une sauce de couchage de l'art antérieur issue d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium sans le polymère de l'invention, les 2 sauces présentant au final la même quantité de polymère acrylique (agent dispersant ou d'aide au broyage introduit dans la suspension aqueuse + agent épaississant introduit dans la sauce).

Essai n° 4

Cet essai illustre l'art antérieur, et met en œuvre, en vue de disperser dans l'eau un gâteau de carbonate de calcium (marbre de Norvège) broyé sans agent d'aide au broyage et dont 60 % en poids des particules ont un diamètre médian inférieur à 1 μm , 0,4 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un copolymère de l'acide acrylique et de l'anhydride maléique (dans un ratio massique 70 / 30) :

- totalement neutralisé par la soude,
- et de poids moléculaire égal à 15 600 g/mole (tel que déterminé selon la méthode décrite dans le document WO 2007 / 069037).

On obtient alors une suspension aqueuse dont la teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 67,4 % de son poids total, et dont la viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute est inférieure à 1 000 mPa.s, ce qui la rend tout à fait manipulable par l'utilisateur.

Essai n° 4 bis

Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre, en vue de disperser un carbonate de calcium (marbre de Norvège) dans l'eau, 0,4 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un polymère hydrosoluble constitué de :

- a) 75 % en poids d'acide acrylique,
- b) 25 % en poids du monomère de formule (I) dans lequel :
 - R représente un radical méthacrylate,
 - R' représente une chaîne hydrophobe ramifiée à 16 atomes de carbone de carbone 2-hexyl 1-decanyle,

- $m = p = 0, q = 1, n = 25$.

On obtient alors une suspension aqueuse comparable à celle obtenue pour l'essai n° 4, puisque sa teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 67,0 % de son poids total, et que sa viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute est inférieure à 1 000 mPa.s, ce qui la rend tout à fait manipulable par l'utilisateur.

Essai n° 5

Cet essai illustre l'art antérieur, et met en œuvre pendant une étape de concentration d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium (marbre de Finlande) ayant un extrait sec initial de 20 %, 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un copolymère de l'acide acrylique et de l'anhydride maléique (dans un ratio massique 70 / 30) :

- totalement neutralisé par la soude,
- et de poids moléculaire égal à 15 600 g/mole (tel que déterminé selon la méthode décrite dans le document WO 2007 / 069037).

On obtient alors une suspension aqueuse dont la teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 71,5 % de son poids total, et dont la viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute est inférieure à 1 000 mPa.s, ce qui la rend tout à fait manipulable par l'utilisateur.

Essai n° 5 bis

Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre pendant une étape de concentration d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium (marbre de Finlande) ayant un extrait sec initial de 20 %, 0,8 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un polymère hydrosoluble totalement neutralisé par la soude et constitué de :

- a) 75 % en poids d'acide acrylique,
- b) 25 % en poids du monomère de formule (I) dans lequel :
 - R représente un radical méthacrylate,
 - R' représente une chaîne hydrophobe ramifiée à 16 atomes de carbone de carbone 2-hexyl 1-decanyle,
 - $m = p = 0, q = 1, n = 25$.

On obtient alors une suspension aqueuse comparable à celle obtenue pour l'essai n° 2, au niveau de sa teneur en poids sec de carbonate de calcium qui est égale à 71,4 % de son poids total. En revanche, sa viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute est

inférieure à 1 000 mPa.s, ce qui la rend tout à fait manipulable par l'utilisateur, contrairement à la suspension obtenue pour l'essai n° 2.

Pour les essais n° 5 et 5 bis, la concentration est réalisée selon la méthode bien connue de l'homme du métier, au moyen d'un concentrateur thermique commercialisé par la société EPCOM™.

Pour chacun des essais n° 4 à 5 bis, on réalise ensuite une sauce de couchage papetière, composée de :

- 10 - 70 parts en poids sec de la suspension aqueuse de carbonate de calcium à tester, .
- 30 parts en poids sec d'un kaolin en poudre commercialisé par la société HUBER™ sous le nom Hydragloss™ 90,
- 11 parts en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la
- 15 société DOW™ CHEMICALS sous le nom de DL 966, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium,
- 1 part en poids sec d'alcool polyvinylique, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium,
- 1 part en poids sec d'un azurant optique commercialisé par la société
- 20 CLARIANT™ sous le nom Blancophor™ P, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium,
- 0,8 part en poids sec d'un épaississant / rétenteur d'eau acrylique commercialisé par la société COATEX™ sous le nom Rheocarb™.

25 Pour chacun des sauces obtenues à partir des essais 4 à 5 bis, on détermine ensuite ses viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours par minute et à 25 °C, et sa rétention d'eau.

L'ensemble des résultats obtenus figure dans le tableau 2.

Essai n°	4	4 bis	5	5 bis
Art Antérieur (AA)	AA	IN	AA	IN
Invention (IN)				
μ10 (mPa.s)	1880	3000	1280	3480
μ100 (mPa.s)	455	660	320	830
AA GWR (g/m2)	130	118	199	123

Tableau 2

Si on compare les résultats 2 à 2, on observe que les viscosités Brookfield™ sont systématiquement supérieures et que la rétention d'eau est toujours largement inférieure dans le cas de l'invention, ce qui signifie que la sauce de couchage a moins migré à travers le papier support.

L'imprimabilité du papier résultant sera donc améliorée et ce, pour une quantité égale de polymère acrylique (agent dispersant ou de broyage pendant la fabrication de la suspension aqueuse, et agent épaississant pour la fabrication de la sauce de couchage), égale à celle mise en œuvre dans l'art.

Exemple 3

Cet essai illustre la mise en œuvre du polymère de l'invention dans une suspension aqueuse de carbonate de calcium, pendant une étape de broyage. Ces suspensions entrent ensuite dans la fabrication de sauces de couchage qui présentent une rétention d'eau et un épaississement améliorés, par rapport à une sauce de couchage de l'art antérieur issue d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium sans le polymère de l'invention, les 2 sauces présentant au final la même quantité de polymère acrylique (agent dispersant ou d'aide au broyage introduit dans la suspension aqueuse + agent épaississant introduit dans la sauce).

Essai n° 6

Cet essai illustre l'art antérieur, et met en œuvre, en vue de broyer dans l'eau un carbonate de calcium (craie française) dont le diamètre tel que 50 % en poids des particules ont un diamètre supérieur à cette valeur est égal à 2,4 µm, 0,45 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un homopolymère de l'acide acrylique :

- dont 70 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par la soude et 30 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par la chaux,
- et de poids moléculaire égal à 5 500 g/mole (tel que déterminé selon la méthode décrite dans le document WO 2007 / 069037).

On obtient alors une suspension aqueuse dont la teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 73,9 % de son poids total, dont 39,6 % et 76,7 % en poids des

particules sont respectivement inférieur à 1 μm et 2 μm , et dont la viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute est inférieure à 1 000 mPa.s, ce qui la rend tout à fait manipulable par l'utilisateur.

5 Essai n° 6 bis

Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre, en vue de broyer dans l'eau un carbonate de calcium (craie française) dont le diamètre tel que 50 % en poids des particules ont un diamètre supérieur à cette valeur est égal à 2,4 μm , 0,45 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un polymère hydrosoluble constitué de :

- 10 a) 75 % en poids d'acide acrylique,
 b) 25 % en poids du monomère de formule (I) dans lequel :
- R représente un radical méthacrylate,
 - R' représente une chaîne hydrophobe ramifiée à 16 atomes de carbone de carbone 2-hexyl 1-decanyle,
- 15 - m = p = 0, q = 1, n = 25.

On obtient alors une suspension aqueuse comparable à celle obtenue pour l'essai n° 6, dont la teneur en poids sec de carbonate de calcium est égale à 73,5 % de son poids total, dont 37,8 % et 75,8 % en poids des particules sont respectivement inférieur à 1 μm et 2 μm , et dont la viscosité Brookfield™ mesurée à 100 tours par minute est inférieure à 1 000 mPa.s, ce qui la rend tout à fait manipulable par l'utilisateur.

20

Pour chacun des essais n° 6 et 6 bis, on réalise ensuite une sauce de couchage papetière, composée de :

- 25 - 100 parts en poids sec de la suspension aqueuse de carbonate de calcium à tester,
- 8 parts en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW™ CHEMICALS sous le nom de DL 966, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium,
- 4 parts en poids sec d'amidon commercialisé par la société ROQUETTE™ sous le nom Amilys™,
- 30 - 1,5 part en poids sec d'un azurant optique commercialisé par la société CLARIANT™ sous le nom Blancophor™ P, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium,

- 0,3 part en poids sec d'un épaississant / rétenteur d'eau acrylique commercialisé par la société COATEX™ sous le nom Rheocarb™.

Pour chacune des sauces obtenues à partir des essais 6 et 6 bis, on détermine ensuite ses viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours par minute et à 25 °C, et sa rétention d'eau.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 3.

Essai n°	6	6 bis
Art Antérieur (AA)	AA	IN
Invention (IN)		
μ_{10} (mPa.s)	1760	5440
μ_{100} (mPa.s)	380	1000
AA GWR (g/m ²)	136	86

10 Tableau 3

Si on compare les résultats, on observe que les viscosités Brookfield™ sont systématiquement supérieures et que la rétention d'eau est toujours largement inférieure dans le cas de l'invention, ce qui signifie que la sauce de couchage a moins migré à travers le papier support.

L'imprimabilité du papier résultant sera donc améliorée et ce, pour une quantité égale de polymère acrylique (agent dispersant ou de broyage pendant la fabrication de la suspension aqueuse, et agent épaississant pour la fabrication de la sauce de couchage), égale à celle mise en œuvre dans l'art antérieur.

20

Exemple 4

Cet essai illustre la mise en œuvre du polymère de l'invention dans une suspension aqueuse de carbonate de calcium, pendant une étape de broyage. Cette suspension entre ensuite dans la fabrication d'une sauce de couchage qui présente une rétention d'eau et un épaississement améliorés, par rapport à une sauce de couchage de l'art antérieur issue d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium sans le polymère de l'invention, les 2

sauces présentant au final la même quantité de polymère acrylique (agent dispersant ou d'aide au broyage introduit dans la suspension aqueuse + agent épaississant introduit dans la sauce).

5 Essai n° 7

Cet essai illustre l'art antérieur, et met en œuvre pendant une étape de broyage d'un carbonate de calcium (calcite française) dont le diamètre tel que 50 % en poids des particules ont un diamètre supérieur à cette valeur est égal à 6,7 μm , 1 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un homopolymère de l'acide acrylique :

- 10 - dont 70 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par la soude et 30 % en mole des sites carboxyliques sont neutralisés par la chaux,
 - et de poids moléculaire égal à 5 500 g/mole (tel que déterminé selon la méthode décrite dans le document WO 2007 / 069037).

15 Essai n° 8

Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre pendant une étape de broyage d'un carbonate de calcium (calcite française) dont le diamètre tel que 50 % en poids des particules ont un diamètre supérieur à cette valeur est égal à 6,7 μm , 1 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un polymère hydrosoluble totalement neutralisé
20 par la soude et constitué de :

- a) 85 % en poids d'acide acrylique,
 b) 15 % en poids du monomère de formule (I) dans lequel :
 - R représente un radical méthacrylate,
 - R' représente une chaîne hydrophobe ramifiée à 16 atomes de carbone de
25 2-hexyl 1-decanyle,
 - $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 25$.

Essai n° 9

Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre pendant une étape de broyage d'un
30 carbonate de calcium (calcite française) dont le diamètre tel que 50 % en poids des particules ont un diamètre supérieur à cette valeur est égal à 6,7 μm , 1 % en poids sec par rapport au poids sec dudit carbonate d'un polymère hydrosoluble totalement neutralisé par la soude et constitué de :

- a) 85 % en poids d'acide acrylique,

b) 15 % en poids du monomère de formule (I) dans lequel :

- R représente un radical méthacrylate,
- R' représente une chaîne hydrophobe ramifiée à 20 atomes de carbone de 2-hexyl 1-dodecanyle,
- $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 25$.

5

Pour chacun des essais n° 7 à 9, on réalise ensuite une sauce de couchage papetière, composée de :

10

- 100 parts en poids sec de la suspension aqueuse de carbonate de calcium à tester
- 11 parts en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW™ CHEMICALS sous le nom de DL 966, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium,
- 0,25 part en poids sec d'alcool polyvinylique, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium,
- 0,6 part en poids sec d'un azurant optique commercialisé par la société CLARIANT™ sous le nom Blancophor™ P, pour 100 parts en poids sec de carbonate de calcium,
- 0,2 part en poids sec d'un épaississant / rétenteur d'eau acrylique commercialisé par la société COATEX™ sous le nom Rheocoat™ 35.

15

20

Pour chacun des sauces obtenues à partir des essais 7 à 9, on détermine ensuite ses viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours par minute et à 25 °C, et sa rétention d'eau selon les méthodes précédemment décrites. Les résultats correspondants apparaissent dans le tableau 4.

25

Si on compare les résultats, on observe que les viscosités Brookfield™ sont systématiquement supérieures et que la rétention d'eau est toujours largement inférieure dans le cas de l'invention, ce qui signifie que la sauce de couchage a moins migré à travers le papier support.

30

L'imprimabilité du papier résultant sera donc améliorée et ce, pour une quantité égale de polymère acrylique (agent de broyage pendant la fabrication de la suspension aqueuse, et agent épaississant pour la fabrication de la sauce de couchage), égale à celle mise en œuvre dans l'art antérieur.

Essai n°	7	8	9
Art Antérieur (AA)			
Invention (IN)	AA	IN	IN
$\mu 10$ (mPa.s)	4640	17000	19200
$\mu 100$ (mPa.s)	850	2970	2550
AA GWR (g/m ²)	95	64	60

Tableau 4

REVENDICATIONS

1 - Utilisation, dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage papetière contenant au moins une matière minérale, comme agent épaississant de ladite sauce, d'un polymère hydrosoluble caractérisé en ce qu'il est constitué :

- a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique,
- b) et d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe ramifiée alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle, saturée ou non, ayant de 14 à 21, de préférence de 15 à 20 atomes de carbone et possédant 2 ramifications ayant au moins 6 atomes de carbone.

2 - Utilisation selon la revendication 1, d'un polymère hydrosoluble dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage papetière contenant au moins une matière minérale, caractérisée en ce que ledit polymère comporte, exprimé en pourcentage en poids de chacun des monomères (le total de ces pourcentages étant égal à 100 %) :

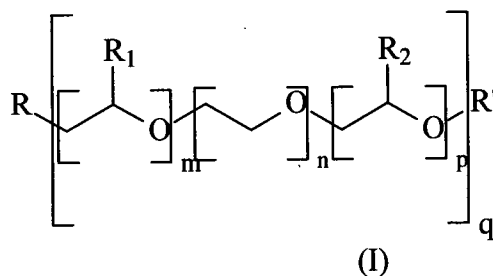
- a) de 5 % à 95 %, préférentiellement de 50 % à 95 %, très préférentiellement de 70 % à 95 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique,
- b) de 5 % à 95 %, préférentiellement de 5 % à 50 %, très préférentiellement de 5 % à 30 % et d'au moins un monomère oxyalkylé à insaturation éthylénique et terminé par une chaîne hydrophobe ramifiée alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle, saturée ou non, ayant de 14 à 21, de préférence de 15 à 20 atomes de carbone et possédant 2 ramifications ayant au moins 6 atomes de carbone.

25

3 - Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, d'un polymère hydrosoluble dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage papetière contenant au moins une matière minérale, caractérisée en ce que le monomère a) est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs mélanges.

30

4 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, d'un polymère hydrosoluble dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage papetière contenant au moins une matière minérale, caractérisée en ce que le monomère b) est un monomère de formule (I) :



où :

- m, n, p et q sont des entiers et m, n, p sont inférieurs à 150, q est supérieur à 0 et au moins un entier parmi m, n et p est non nul,
- 5 - R est un radical comportant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α - α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou
- 10 vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R₁ et R₂ sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyls,
- R' représente une chaîne hydrophobe ramifiée alkyle, alkylaryle, arylalkyle,
- 15 saturée ou non, ayant de 14 à 21, préférentiellement de 15 à 20 atomes de carbone et possédant 2 ramifications ayant au moins 6 atomes de carbone, et en ce que R' est de manière extrêmement préférentielle choisi parmi le 2-hexyl 1-decanyle, le 2-octyl 1-dodecanyle et leurs mélanges.
- 20 5 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, d'un polymère hydrosoluble dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage papetière contenant au moins une matière minérale, caractérisée en ce que ledit polymère hydrosoluble est partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction monovalente ou d'une fonction polyvalente, choisis préférentiellement parmi les
- 25 hydroxydes de sodium et de potassium et leurs mélanges.
- 6 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, d'un polymère hydrosoluble dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage contenant au moins une matière minérale, caractérisée en ce que ladite sauce contient au moins une matière minérale qui

est choisie parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, le kaolin, le talc, et leurs mélanges et en ce qu'elle est préférentiellement un carbonate de calcium naturel ou synthétique ou un kaolin ou leurs mélanges, et en ce qu'elle est très préférentiellement un mélange de carbonate de calcium naturel et de kaolin.

5

7 - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, d'un polymère hydrosoluble dans un procédé de fabrication d'une sauce de couchage contenant au moins une matière minérale, caractérisée en ce que le pourcentage en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec de matière minérale, est compris entre 0,1 % à 2 %, préférentiellement entre

10 0,2 % à 0,8 %.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2008/003368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F220/28 D21H19/58

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F D21H

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

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

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 872 815 A (COATEX SOC PAR ACTIONS SIMPLIF [FR]) 13 January 2006 (2006-01-13) the whole document	1-7
X	FR 2 894 998 A (COATEX SAS [FR]) 22 June 2007 (2007-06-22) page 7, line 31 - page 11, line 25	1-3
A	EP 0 892 020 A (COATEX SA [FR] COATEX SAS [FR]) 20 January 1999 (1999-01-20) cited in the application page 2, line 38 - page 3, line 56; claim 2	1-7
A	EP 0 892 111 A (PLUSS STAUFFER AG [CH]) 20 January 1999 (1999-01-20) cited in the application page 3, line 5 - page 5, line 39	1-7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 avril 2009

Date of mailing of the international search report

16/04/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Lanniel, Geneviève

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2008/003368

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 491 209 A (HELMER BRADLEY J [US] ET AL) 13 February 1996 (1996-02-13) column 1, line 60 - column 3, line 61 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2008/003368

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2872815	A	13-01-2006	AU 2005271126 A1	16-02-2006
			BR PI0513154 A	29-04-2008
			CA 2572323 A1	16-02-2006
			CN 1993430 A	04-07-2007
			EP 1778797 A1	02-05-2007
			WO 2006016035 A1	16-02-2006
			JP 2008505997 T	28-02-2008
			US 2008103248 A1	01-05-2008
FR 2894998	A	22-06-2007	AR 059395 A1	09-04-2008
			AU 2006325096 A1	21-06-2007
			CA 2628548 A1	21-06-2007
			CN 101331274 A	24-12-2008
			EP 1966441 A1	10-09-2008
			WO 2007069037 A1	21-06-2007
			KR 20080083138 A	16-09-2008
EP 0892020	A	20-01-1999	AT 332941 T	15-08-2006
			AU 746264 B2	18-04-2002
			AU 7730798 A	28-01-1999
			BR 9802509 A	14-09-1999
			CA 2240854 A1	18-01-1999
			CN 1210752 A	17-03-1999
			CZ 9802242 A3	17-02-1999
			DE 69835187 T2	05-07-2007
			ES 2268759 T3	16-03-2007
			FR 2766106 A1	22-01-1999
			HU 9801623 A2	28-11-2000
			ID 20607 A	21-01-1999
			IN 190489 A1	02-08-2003
			JP 11104479 A	20-04-1999
			NO 983312 A	19-01-1999
			NZ 330899 A	29-11-1999
			PL 327526 A1	01-02-1999
			PT 892020 E	30-11-2006
			SK 97098 A3	14-02-2000
			TR 9801356 A2	21-10-1999
			TW 225871 B	01-01-2005
			US 6093764 A	25-07-2000
			ZA 9806371 A	20-04-1999
EP 0892111	A	20-01-1999	AT 403776 T	15-08-2008
			AU 747463 B2	16-05-2002
			AU 7730498 A	28-01-1999
			BR 9803713 A	07-12-1999
			CA 2240859 A1	18-01-1999
			CN 1211654 A	24-03-1999
			CZ 9802241 A3	17-02-1999
			ES 2312182 T3	16-02-2009
			FR 2766107 A1	22-01-1999
			HU 9801624 A2	28-07-1999
			ID 20601 A	21-01-1999
			IN 190671 A1	16-08-2003
			JP 11116238 A	27-04-1999
			NO 983310 A	19-01-1999
			NZ 331003 A	29-11-1999
			PL 327527 A1	01-02-1999
			SI 0892111 T1	31-12-2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2008/003368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0892111	A	SK 96998 A3	14-02-2000
		TR 9801401 A2	21-02-2000
		US 6057398 A	02-05-2000
		ZA 9806372 A	19-04-1999
US 5491209	A	13-02-1996 CN 1092430 A	21-09-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2008/003368

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08F220/28 D21H19/58

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C08F D21H

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 872 815 A (COATEX SOC PAR ACTIONS SIMPLIF [FR]) 13 janvier 2006 (2006-01-13) le document en entier	1-7
X	FR 2 894 998 A (COATEX SAS [FR]) 22 juin 2007 (2007-06-22) page 7, ligne 31 - page 11, ligne 25	1-3
A	EP 0 892 020 A (COATEX SA [FR] COATEX SAS [FR]) 20 janvier 1999 (1999-01-20) cité dans la demande page 2, ligne 38 - page 3, ligne 56; revendication 2	1-7
A	EP 0 892 111 A (PLUSS STAUFFER AG [CH]) 20 janvier 1999 (1999-01-20) cité dans la demande page 3, ligne 5 - page 5, ligne 39	1-7
	----- -/-	

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 avril 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/04/2009

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

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

Fonctionnaire autorisé

Lanniel, Geneviève

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2008/003368

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 491 209 A (HELMER BRADLEY J [US] ET AL) 13 février 1996 (1996-02-13) colonne 1, ligne 60 - colonne 3, ligne 61 -----	1-7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2008/003368

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2872815	A	13-01-2006	AU 2005271126 A1	16-02-2006
			BR PI0513154 A	29-04-2008
			CA 2572323 A1	16-02-2006
			CN 1993430 A	04-07-2007
			EP 1778797 A1	02-05-2007
			WO 2006016035 A1	16-02-2006
			JP 2008505997 T	28-02-2008
			US 2008103248 A1	01-05-2008
FR 2894998	A	22-06-2007	AR 059395 A1	09-04-2008
			AU 2006325096 A1	21-06-2007
			CA 2628548 A1	21-06-2007
			CN 101331274 A	24-12-2008
			EP 1966441 A1	10-09-2008
			WO 2007069037 A1	21-06-2007
			KR 20080083138 A	16-09-2008
EP 0892020	A	20-01-1999	AT 332941 T	15-08-2006
			AU 746264 B2	18-04-2002
			AU 7730798 A	28-01-1999
			BR 9802509 A	14-09-1999
			CA 2240854 A1	18-01-1999
			CN 1210752 A	17-03-1999
			CZ 9802242 A3	17-02-1999
			DE 69835187 T2	05-07-2007
			ES 2268759 T3	16-03-2007
			FR 2766106 A1	22-01-1999
			HU 9801623 A2	28-11-2000
			ID 20607 A	21-01-1999
			IN 190489 A1	02-08-2003
			JP 11104479 A	20-04-1999
			NO 983312 A	19-01-1999
			NZ 330899 A	29-11-1999
			PL 327526 A1	01-02-1999
			PT 892020 E	30-11-2006
			SK 97098 A3	14-02-2000
			TR 9801356 A2	21-10-1999
			TW 225871 B	01-01-2005
			US 6093764 A	25-07-2000
			ZA 9806371 A	20-04-1999
EP 0892111	A	20-01-1999	AT 403776 T	15-08-2008
			AU 747463 B2	16-05-2002
			AU 7730498 A	28-01-1999
			BR 9803713 A	07-12-1999
			CA 2240859 A1	18-01-1999
			CN 1211654 A	24-03-1999
			CZ 9802241 A3	17-02-1999
			ES 2312182 T3	16-02-2009
			FR 2766107 A1	22-01-1999
			HU 9801624 A2	28-07-1999
			ID 20601 A	21-01-1999
			IN 190671 A1	16-08-2003
			JP 11116238 A	27-04-1999
			NO 983310 A	19-01-1999
			NZ 331003 A	29-11-1999
			PL 327527 A1	01-02-1999
			SI 0892111 T1	31-12-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2008/003368

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0892111	A	SK 96998 A3	14-02-2000
		TR 9801401 A2	21-02-2000
		US 6057398 A	02-05-2000
		ZA 9806372 A	19-04-1999
US 5491209	A	13-02-1996 CN 1092430 A	21-09-1994