

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 492 425

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 22501**

(54) Procédé de préparation par des techniques papetières d'un matériau en feuille avec une rétention sur machine améliorée, matériau en feuille ainsi obtenu et son application notamment dans le domaine de l'impression-écriture, de l'emballage et des revêtements.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). D 21 D 3/00; B 65 D 65/00; D 21 H 3/00.

(22) Date de dépôt 21 octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 23-4-1982.

(71) Déposant : Société anonyme dite : PAPETERIES DE GASCOGNE, résidant en France.

(72) Invention de : Daniel Gomez.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Procédé de préparation par des techniques papetières d'un matériau en feuille avec une rétention sur machine améliorée, matériau en feuille ainsi obtenu et son application notamment dans le domaine de l'impression-écriture, de l'emballage et des revêtements.

5

La présente invention concerne un procédé de préparation par des techniques papetières d'un matériau en feuille comprenant outre des fibres, un liant organique, une charge minérale non liante et un floculant ainsi que divers adjuvants classiques en papeterie, visant à améliorer la rétention de la charge minérale dans la feuille, la formation de la feuille et ses caractéristiques physiques.

10

L'invention vise également un procédé permettant de diminuer la pollution d'une part, grâce à la réduction de la quantité de matières minérales qui traversent la toile de la machine à papier et d'autre part, grâce à la réutilisation de bains de couchage dans la masse du papier.

15

Le coût de plus en plus élevé des fibres utilisées dans la production de matériaux en feuille ont conduit l'industrie papetière à remplacer les fibres par des charges minérales, qui peuvent être utilisées en quantités plus ou moins importantes.

20

On connaît des procédés papetiers pour la fabrication de matériaux en feuille comprenant des fibres, des charges minérales non liantes, des liants et des floculants. Ces procédés font appel à des techniques de précipitation in situ dans la suspension comprenant les fibres, des charges minérales et des liants à l'aide de floculants qui peuvent être introduits soit avant et après le liant, comme dans les demandes de brevets français publiées n° 2.410.084 et 2.429.293, ou dans la demande de brevet européen publiée n° 0 006 390, soit après le liant comme cela est courant en papeterie et décrit par exemple dans la demande de brevet français publiée n° 2.416.291.

25

30 Dans les procédés de ce type, les charges minérales et les liants organiques usuels en papeterie et destinés à être incorporés dans la masse du papier sont généralement ajoutés

30

35

aux fibres à des stades successifs de la préparation de la pâte. Lorsque les charges minérales et les liants organiques sont utilisés pour les traitements de surface tels que le couchage sur machine ou hors machine, les particules minérales 5 sont préalablement dispersées en phase aqueuse avec un tensio-actif préférentiellement anionique avant d'être mélangées à un ou plusieurs types de liants organiques. Le bain de couchage qui se caractérise par une très bonne stabilité, propriété indispensable à une bonne régularité du couchage, n'est jamais 10 injecté dans la masse.

La présente invention vise par contre un procédé de préparation par des techniques papetières d'un matériau en feuille selon lequel on incorpore simultanément dans la suspension fibreuse, sous agitation, la charge minérale et le 15 liant organique qui ont été préalablement flokulés.

Le procédé de l'invention permet ainsi un meilleur contrôle de la flocculation et une bonne régularité de la granulométrie des flocs, ce qui favorise la formation, l'aspect, l'uni de surface et l'inertie de la feuille.

20 Le procédé selon l'invention permet également d'améliorer les liaisons fibres-charge-liant ce qui aboutit à l'obtention de caractéristiques physiques de la feuille améliorées, notamment en ce qui concerne la cohésion interne, la résistance à l'éclatement et la tenue de la feuille qui devient suffisante 25 pour des machines très rapides.

Grâce au procédé selon l'invention, la rétention des charges minérales dans la feuille est fortement améliorée.

En outre, le procédé selon l'invention permet le recyclage des bains de couchage dans la masse du papier, ce qui 30 diminue la pollution.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation par des techniques papetières d'un matériau en feuille comprenant des fibres, une charge minérale non liante, un liant organique et un flocculant, selon lequel la charge 35 minérale et le liant organique sont préalablement flokulés avant d'être incorporés à la suspension fibreuse.

La présente invention a également pour objet le matériau en feuille ainsi obtenu et son application en tant que support d'impression-écriture, support de revêtement ou support d'emballage ou pour l'obtention de complexes à usage industriel ou alimentaire.

Le procédé selon l'invention consiste à préparer une dispersion aqueuse de particules de charges minérales enrobées de liant, à laquelle on fait subir en continu une déstabilisation ionique au moyen d'un floculant cationique avant de 10 l'introduire dans la suspension fibreuse.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, avant d'incorporer la charge et le liant floculés dans la suspension fibreuse, on renforce le pouvoir anionique de cette dernière en ajoutant, sous agitation, un agent de 15 rétention à caractère anionique.

Le procédé selon l'invention permet de préparer avec des moyens classiques de fabrication, de surfaçage ou de couchage et de finissage de la papeterie, un matériau en feuille doué de propriétés intéressantes pour l'impression-écriture, l'im- 20 prégnation, l'enduction, l'emballage et l'obtention de complexes avec divers matériaux destinés notamment à l'industrie alimentaire.

Toutes les fibres conviennent pour la fabrication du matériau en feuille selon l'invention, mais on utilise de 25 préférence les fibres cellulosiques nobles, c'est-à-dire provenant de pâte de bois résineux et/ou de bois feuillus, éventuellement associées à des fibres de récupération provenant par exemple de vieux papiers et de textiles. Pour certaines applications spéciales, il est également possible de 30 combiner les fibres cellulosiques à des fibres de hauts polymères synthétiques telles que les fibres de polyamides ou de polyesters ou à des fibres minérales telles que les fibres de verre, de céramique, de sulfate de calcium et de carbone, ou encore à des fibres de régénération de la cellulose, ou à 35 leurs mélanges..

Pour une application impression-écriture ou pour les revêtements muraux, on choisira par exemple des combinaisons

de pâtes de bois résineux traitées à la soude ou au bisulfite, mi-blanchies ou blanchies.

5 Pour l'emballage ou pour l'obtention de complexes alimentaires, on préférera des pâtes de bois résineux traitées à la soude blanchies ou écrues.

Les charges minérales non liantes pouvant être utilisées dans le procédé selon l'invention sont toutes les charges minérales usuelles en papeterie et dans l'industrie des peintures comme par exemple le talc, le kaolin, le carbonate de calcium naturel, précipité ou provenant des opérations de régénération des liqueurs noires extraites de la cuisson des pâtes kraft et plus particulièrement après l'opération de caustification, le carbonate de magnésium, les hydrates d'alumine, le sulfate de calcium, la silice colloïdale, le sulfate de baryum, le dioxyde de titane, le blanc satin (sulfoaluminate de calcium hydraté), l'hydroxyde de magnésium, ou leurs mélanges.

20 Pour des applications classiques en impression-écriture, emballage ou pour les supports d'enduction en phase aqueuse, à l'aide de solvants ou pour plastisols, on choisira de préférence pour des raisons économiques, le talc ou le kaolin en collage acide (pH habituel 4,5 - 6) ou le carbonate de calcium naturel précipité ou provenant de la régénération des liqueurs de cuisson de pâte kraft en collage neutre ou basique (pH 6,5).

La quantité de charge minérale à introduire par rapport à la quantité de fibres peut être très variable en fonction des applications désirées.

30 Par exemple, en impression-écriture, la quantité de charges restantes dans la feuille pourra varier de 5 à 40% en poids, et notamment de 10 à 30% en poids par rapport au papier. Pour les revêtements divers destinés au bâtiment, le taux de charge pourra être supérieur à 50% en poids par rapport au papier. Pour des applications emballages du type sac de petite, moyenne grande contenance ou pour des enveloppes kraft ou les supports bande adresse par exemple, la quantité de charges restantes pourra varier entre 2 et 15% en poids par rapport au papier.

Le liant organique pouvant être utilisé dans le procédé suivant l'invention est un liant organique quelconque, naturel ou synthétique, utilisé habituellement en papeterie dans la masse ou dans un bain de couchage. Il assure la liaison des constituants du matériau entre eux et permet d'améliorer les propriétés physiques du matériau en feuille. A titre de liants convenant dans le procédé de l'invention, on peut citer les amidons natifs ou modifiés par voie chimique, enzymatique ou thermique, les dextrines, les alcools polyvinyliques, la caséine, la colle animale, les protéines végétales, les esters cellulosiques comme la carboxyméthylcellulose, les alginates, les dispersions de polymères synthétiques comme les latex styrène-butadiène carboxylés ou non carboxylés, les latex acryliques, styrène-acryliques, les acétates de vinyle, les latex de néoprène, les latex d'acrylonitrile, les latex de chlorure de vinyle.

La quantité de liant est fonction de l'usage final envisagé pour le matériau en feuille, mais elle peut varier entre 1 et 40 parties en poids, et de préférence entre 1 et 25 parties en poids, par rapport à 100 parties en poids de fibres et de charges.

Selon une autre caractéristique du procédé de l'invention, on utilise un agent de déstabilisation minéral ou organique du bain renfermant la charge minérale et le liant organique, encore appelé flocculant. Ce produit pourra être du type agent de rétention ou flocculant cationique classique en papeterie. Le flocculant a pour rôle de précipiter la charge minérale et le liant organique avant mélange avec les fibres par déstabilisation ionique. Cet agent de flocculation permet aussi d'améliorer la résistance à l'état humide de la feuille.

Parmi les flocculants cationiques qui conviennent dans le procédé de l'invention, on peut citer notamment les solutions aqueuses de polyéthylène-imine, de polyamide-amine, de polyalkyamine réticulée, de polyacrylamides modifiés, le poly-chlorure d'aluminium, les solutions aqueuses d'ammonium quaternaires tels que le chlorohydroxypropyltriméthylammonium et les amidons cationiques.

L'agent de flocculation est incorporé en continu dans la suspension aqueuse renfermant la charge minérale et le liant organique, en une quantité généralement comprise entre 0,006 et 5 parties en poids, et de préférence entre 0,01 et 2 parties en poids pour 100 parties de charge minérale et de liant.

La quantité exacte à utiliser dépend de quatre facteurs :

- la concentration de la suspension aqueuse de charge et de liant;
- le temps de contact flocculant - charge - liant, qui est lié à la configuration des circuits de tête de la machine à papier;
- l'agitation;
- le pouvoir cationique du flocculant.

Cependant, en règle générale, cette quantité est réglée pour que la flocculation totale se réalise en une minute au maximum.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, on ajoute à la suspension fibreuse, avant l'incorporation des particules flocculées charge-liant, un agent de rétention anionique afin d'augmenter son pouvoir anionique. En tant qu'agent de rétention anionique, on peut utiliser par exemple un polyacrylamide modifié de poids moléculaire élevé (5×10^6 à 10^7) ou un polyacrylate de sodium.

L'agent de rétention anionique associé au liant floqué sur la charge a pour rôle de renforcer les liaisons fibres-chARGE afin d'obtenir d'une part une meilleure rétention sur toile et d'autre part une augmentation de la cohésion interne de la feuille.

La quantité d'agent de rétention anionique est fonction de l'anionicité de la pâte utilisée, qui est liée au procédé de fabrication (pâte kraft ou bisulfite) mais aussi aux conditions de lavage de la pâte avant utilisation. Une pâte kraft provenant d'une usine intégrée possède un caractère anionique beaucoup plus marqué qu'une pâte séchée et stockée avant d'être envoyée sur la machine à papier. On utilisera avantageusement 0,005 à 1 partie en poids d'agent de rétention anionique pour 100 parties en poids de fibres.

Outre les fibres, la charge minérale, le liant organique et les flocculants anionique et cationique, on peut utiliser dans le procédé de préparation d'un matériau en feuille selon l'invention divers adjuvants classiques en papeterie tels

5 que :

- Un agent de collage utilisé habituellement en papeterie pour réduire la sensibilité à l'eau de la feuille, tel que les colophanes modifiées, les émulsions de paraffine, les alkyl-cétènes dimères.

10 - Un agent de régulation du pH, par exemple le sulfate d'aluminium ou l'acide sulfurique destiné à régler le pH à 4,5-6 pour un collage en milieu acide.

- Un agent anti-mousse.

- Un azurant optique.

15 - Un agent de coloration ou de nuancage.

- Un agent de résistance à l'état humide comme l'urée-formol, la mélamine-formol, le glyoxal, les polyalkylènes amines cationiques réticulées, les produits de condensation mélamine-formaldéhyde et acide amino-caproïque.

20 - Un agent fongicide et/ou bactéricide ainsi que des additifs auxiliaires classiques des bains de couchage impression-écriture comme :

- un agent dispersant tel que l'hexamétaphosphate ou le pyrophosphate de sodium, la soude ou le polyacrylate de so-

25 dium;

- un agent lubrifiant tel que les dérivés d'acide gras, par exemple le stéarate de sodium ou de calcium;

- un régulateur de viscosité tel que la gélatine, la carboxyméthylcellulose, le polyacrylate d'ammonium, le silicate de sodium, l'éthylènediamine ou l'urée.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention comprend les stades suivants.

1er Stade

1°) Les fibres en suspension aqueuse provenant soit du 35 défibrage dans un pulpeur (usine non intégrée), soit directement de l'usine de pâte (usine intégrée) sont stockées à 40-100 g/l sous agitation dans un cuvier.

2°) La pâte est raffinée de façon classique à un degré Schoepper Riegler variant entre 15 et 65 selon les applications, à une concentration variable comprise entre 20 et 60 g/l, à l'aide de raffineurs coniques ou double disques standards, ou bien à 250-350 g/l avec des raffineurs spéciaux pour raffinage haute concentration, notamment dans le cas de la fabrication de supports d'emballage, afin d'obtenir une résistance élevée à la déchirure.

3°) On ajoute éventuellement, sous agitation, l'agent de rétention anionique en solution aqueuse.

2ème Stade

1°) Préparation de la suspension charge minérale-liant organique.

La charge minérale est dispersée en milieu aqueux dans une cuve à une concentration variable comprise entre 400 et 600 g/l. Selon la nature de la charge et pour favoriser l'homogénéité de la dispersion afin d'éviter la formation d'agregats, il est parfois avantageux d'employer un dispersant minéral tel que l'hexamétaphosphate de sodium, ou organique tel que le polyacrylate de sodium en une quantité comprise entre 0,02 et 1% par rapport à la charge minérale. Si l'on utilise le talc en tant que charge minérale, cette opération n'est pas nécessaire car cette charge peut être délitée très facilement dans l'eau à 150-600 g/l, sans additif spécial.

2°) Le liant organique prêt à l'emploi s'il s'agit par exemple d'un latex ou après cuisson s'il s'agit d'amidons natifs, oxydés ou éthérifiés, de dextrines, ou d'esters d'amidons, ou après enzymation s'il s'agit d'un amidon natif, est mélangé à la charge délitée sous agitation. Cette opération de mélange sous agitation peut très facilement se réaliser en continu dans un mélangeur statique type conique ou cylindrique à hélice(s) décalée(s) ou dans des mélangeurs dynamiques, d'autant plus que dans ces types d'appareils, il est également possible de régler la dilution en fonction de la concentration souhaitée du bain final, qui est de 50 à 200 g/l avant flocculation.

Si l'installation n'est pas équipée d'un mélangeur, il est recommandé d'homogénéiser le bain charge-liant à 200-500 g/l avant de le diluer entre 100 et 350 g/l.

3°) Le floculant cationique est incorporé dans la suspension charge-liant, de préférence par pompe doseuse, après avoir été préalablement dilué 1 à 10 fois.

3ème Stade

Les flocons charge minérale-liant organique en suspension aqueuse sont alors introduits en continu dans la pâte du 10 premier stade, avant ou après épuration de cette dernière.

4ème Stade

Les autres additifs nécessaires pour l'obtention des propriétés finales du matériau en feuille, tels que les azurants optiques, les agents de résistance à l'état humide, etc... 15 peuvent être ajoutés soit dans le cuvier de stockage de la pâte raffinée, soit en continu dans le circuit de tête après l'incorporation de la charge minérale et du liant organique floculés.

Toutefois, le régulateur de pH et l'agent de collage 20 usuel en papeterie sont de préférence incorporés dans la pâte après tous les autres adjuvants, ce qui est habituel dans la fabrication du papier.

Le cas échéant il est possible également, comme cela se fait couramment en papeterie, en particulier lorsque les taux 25 de charges sont très élevés, d'incorporer un agent de rétention classique avant la caisse de tête.

Le mélange ainsi préparé est véhiculé vers la caisse de tête et est soumis ensuite aux traitements usuels du procédé de fabrication du papier tels que égouttage, pressage humide, 30 séchage, éventuellement frictionnage, surfacage sur machine à papier ou hors machine, lissage, calandrage, couchage, graignage.

Les exemples qui suivent, donnés à titre d'illustration et nullement limitatifs de la portée de la présente invention, 35 permettront de mieux comprendre les avantages du procédé selon l'invention.

EXEMPLES 1 A 4

On prépare plusieurs supports kraft d'emballage par des procédés de l'art antérieur (exemples 1 et 2) et par le procédé selon l'invention (exemples 3 et 4). Le taux de cendres restantes du support témoin est fixé à environ 10%.

5

EXAMPLE 1

On prépare un support kraft d'emballage témoin en n'utilisant ni liant, ni flocculant, à l'aide des constituants suivants :

10

Parties en poids

Kraft résineux écrû *	ayant un degré de
raffinage SR de 25	100
Talc	30
Emulsion de colophane modifiée	1
Sulfate d'aluminium en solution q.s.p. pH 4,5	

15

* Pâte de bois résineux traitée à la soude et écrue.

EXAMPLE 2

On prépare un support kraft d'emballage témoin en utilisant un liant et un flocculant qui est ajouté après le liant dans la suspension fibreuse, à l'aide des constituants suivants :

30

Parties en poids

Kraft résineux écrû ayant un degré de	
raffinage SR de 25	100
Talc	30
Amidon natif cuit	3
Flocculant polychlorure d'aluminium	0,3
Emulsion de colophane modifiée	1
Sulfate d'aluminium en solution q.s.p. pH 4,5	

EXAMPLE 3

On prépare un support kraft d'emballage en utilisant le procédé selon l'invention.

35

On prépare d'abord un premier mélange de pâte de bois résineux ayant un degré de raffinage SR de 25 et d'un agent de rétention anionique.

Ce premier mélange a la composition suivante :

- | | Parties en poids |
|--|---|
| Kraft résineux écru | 100 |
| Agent de rétention anionique polyacryl-amide modifié type PA de ZSCHIMMER & | |
| 5 SCHWARZ | 0,1. |
| On prépare ensuite un second mélange liant-charge minérale à l'aide des constituants suivants : | |
| | Parties en poids |
| Talc à disperser à 400 g/l | 29 |
| 10 Amidon natif cuit | 3 |
| Le liant est mélangé au talc, dispersé, puis on ajoute au mélange 0,2 partie en poids de polyéthylèneimine en solution à titre de floculant. | |
| On incorpore le second mélange au premier mélange. | |
| 15 On ajoute ensuite : | |
| | Parties en poids |
| Emulsion de colophane modifiée | 1 |
| Sulfate d'aluminium en solution q.s.p. pH 4,5. | |
| <u>EXAMPLE 4</u> | |
| 20 | On prépare un support kraft d'emballage selon le procédé de l'invention de la même façon que dans l'exemple 3, mais en supprimant l'agent de rétention anionique. |
| Les caractéristiques des supports kraft d'emballage obtenus dans les exemples 1 à 4 sont rassemblées dans le | |
| 25 | tableau 1 qui suit. |

TABLEAU 1

N° d'exemples	<u>Exemple 1</u>	<u>Exemple 2</u>	<u>Exemple 3</u>	<u>Exemple 4</u>
	<u>Art antérieur</u>	<u>Art antérieur</u>	<u>Procédé selon l'invention</u>	<u>Procédé selon l'invention sans agent de rétention anionique</u>
	Témoin sans liant ni flocculant	Témoin avec liant et flocculant	l'invention avec agent de rétention anionique	l'invention sans agent de rétention anionique
Grammage g/m ²	72	71	72	72
Longueur de rupture moyenne selon norme NF 03004 - en mètres	5.310	5.600	5.830	5.950
Allongement moyen à la rupture %	3,8	3,6	3,5	3,6
Indice d'éclatement moyen selon norme NF 03053	3,7	4,2	4,9	5
Résistance à la déchirure moyenne selon norme NF 03011	1.110	1.050	1.090	1.080
Collage à l'eau - Cobb g/m ²	24	21	22	21,8
Cendres minérales restantes en %	10,4	12,5	15,2	13
Rétention globale en %	46	54	67	59

Il ressort des résultats indiqués dans le tableau 1 que la préfloculation selon l'invention de la charge et du liant avant leur incorporation dans la suspension fibreuse améliore fortement le pourcentage de rétention globale des charges minérales dans le support ainsi que certaines caractéristiques physiques du support, notamment la longueur de rupture moyenne, l'indice d'éclatement moyen et le taux de cendres minérales restantes.

On voit également que la rétention est d'autant meilleure que la pâte contient un agent de rétention anionique.

En outre, la cohésion interne du matériau en feuille préparé selon le procédé de l'invention est supérieure d'environ 10% à celle obtenue par les procédés de l'art antérieur.

EXEMPLES 5 A 8

On prépare selon un procédé de l'art antérieur et selon le procédé de l'invention un support d'impression-écriture collé en milieu neutre ayant des grammages variables.

EXAMPLE 5

On prépare un support témoin d'impression-écriture ayant un grammage de 100 g/m², collé en milieu neutre, en utilisant un procédé de l'art antérieur selon lequel on ajoute le floculant dans la suspension fibreuse contenant la charge minérale et le liant organique.

On obtient un mélange ayant la composition suivante :

	Parties en poids
25 Kraft résineux blanchi *	45
Kraft bouleau blanchi **	55
(pâte ayant un degré de raffinage SR de 30)	
Carbonate de calcium naturel	50
30 Amidon natif cuit	5
Floculant polychlorure d'aluminium en solution	0,3
Alkylcétène dimère type Aquapel (exprimé en poids sec)	0,1
35 Polyéthylène imine en solution	0,15
* Pâte de bois résineux traitée à la soude et blanchie.	
** Pâte de bouleau traitée à la soude et blanchie.	

EXEMPLE 6

On prépare un support témoin d'impression-écriture du type précédent, mais ayant un grammage de 200 g/m².

EXEMPLE 7

- 5 On prépare un support d'impression-écriture collé en milieu neutre, ayant un grammage de 100 g/m², selon le procédé de l'invention.

On prépare d'abord un premier mélange ayant la composition suivante :

	Parties en poids
10 Kraft résineux blanchi	45
Kraft bouleau blanchi	55
(pâte de degré de raffinage 30°SR)	
Agent de rétention anionique poly-	
15 acrylamide modifié du type PA de ZSCHIMMER & SCHWARZ	0,1

On prépare un second mélange liant-chARGE minérale ayant la composition suivante :

	Parties en poids
20 Carbonate de calcium naturel (à disperser à 500 g/l)	50
Amidon natif cuit	5

Le liant d'amidon est mélangé à la charge de carbonate, dispersé, puis on ajoute pour floculer le mélange 0,3 partie en poids de polyéthylène imine en solution.

Le second mélange est incorporé au premier mélange, puis on introduit :

	Parties en poids
Alkylcétène dimère type Aquapel	0,1
30 Polyéthylène imine en solution	0,15.

EXEMPLE 8

On prépare un support d'impression-écriture de la même façon que dans l'exemple 7, ce support ayant un grammage de 200 g/m².

- 35 Les caractéristiques des supports d'impression-écriture obtenus dans les exemples 5 à 8 sont rassemblées dans le tableau 2 suivant.

TABLEAU 2

N° d'exemples	Exemple 5 Témoin art anté- rieur 100 g/m ²	Exemple 6 Témoin art anté- rieur 200 g/m ²	Exemple 7 Procédé de l'invention 100 g/m ²	Exemple 8 Procédé de l'invention 200 g/m ²
Grammage g/m ²	99	201	100	198
Longueur de rupture moyen- ne en mètres (norme NF O3004)	4.900	5.300	5.200	5.100
Indice d'écla- tement moyen (norme NF O3053)	2,9	2,7	2,8	2,6
Cendres miné- rales res- tantes en %	19,8	20,2	26	28
Rétention globale en %	59	61	78	82

Il ressort des résultats indiqués dans le tableau ci-dessus que le procédé selon l'invention permet d'améliorer le pourcentage de rétention globale des charges minérales dans le support et la solidité de ce dernier puisque, à taux de cendres plus élevé, les caractéristiques mécaniques des supports selon l'invention sont sensiblement équivalentes à celles des témoins.

EXEMPLE 9

Cet exemple illustre la réutilisation d'un bain couramment utilisé en couchage dans le procédé selon l'invention.

On prépare un premier mélange ayant la composition suivante :

	Parties en poids
Résineux bisulfite blanchi*	40
Feuillus bisulfite blanchi**	30
Vieux papiers	30
(pâte ayant un degré de raffinage SR de 35)	
Agent de rétention anionique polyacrylamide modifié du type PA de	
ZSCHIMMER & SCHWARZ	0,1

* Pâte de bois résineux traitée au bisulfite et blanchie.

** Pâte de bois feuillus traitée au bisulfite et blanchie.

Le second mélange est constitué par un bain de couchage utilisé pour des supports d'impression-écriture imprimables en offset. Ce bain de couchage a la composition suivante :

	Parties en poids
Kaolin	100
Dispersant polyacrylate de sodium	0,3
Amidon oxydé	15
Latex styrène-butadiène	10.

On dilue préalablement le bain à 150 g/l puis, sous agitation, on incorpore le floculant cationique préalablement dilué cinq fois, qui est constitué par 0,15 partie en poids de polyéthylène imine en solution pour 100 parties en poids de charges et de liant.

On incorpore le second mélange floculé au premier mélange, puis on introduit :

Parties en poids

Emulsion de colophane modifiée	1
Sulfate d'aluminium en solution q.s.p. pH 4,5	
Agent de rétention polyacrylamide	
modifié cationique	0,15
5	
La feuille formée se caractérise par un taux de charges restantes de 26%, ce qui indique une bonne rétention sur toile, et par une cohésion interne élevée.	

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation par des techniques papetières d'un matériau en feuille comprenant des fibres, une charge minérale non liante, un liant organique et un floculant, caractérisé par le fait que la charge minérale et le liant sont préalablement flocculés avant d'être incorporés dans la suspension fibreuse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on prépare un bain comprenant la charge minérale et le liant organique, que l'on déstabilise avec un floculant cationique avant de l'introduire dans la suspension fibreuse.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'avant d'incorporer le bain de charge et de liant flocculés dans la suspension fibreuse, on ajoute à cette dernière un agent de rétention de caractère anionique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les fibres sont des fibres cellulaires nobles éventuellement associées à des fibres de récupération.
- 20 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les fibres cellulaires sont mélangées à des fibres de hauts polymères synthétiques, à des fibres minérales ou à des fibres de régénération de la cellulose ou à leurs mélanges.
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la charge minérale non liante est choisie parmi les charges classiques de la papeterie ou de l'industrie des peintures, de préférence parmi le talc, le kaolin et le carbonate de calcium naturel, précipité ou provenant des opérations de régénération des liqueurs noires extraites de la cuisson des pâtes kraft et plus particulièrement après l'étape de caustification.
- 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le liant organique est choisi parmi les liants organiques, naturels ou synthétiques, usuels en papeterie tels que notamment les amidons natifs ou modifiés par voie chimique, enzymatique ou thermique, les dextrines,

les alcools polyvinyliques, la caséine, la colle animale, les protéines végétales, les esters cellulosaques, les alginates et les dispersions de polymères synthétiques telles que les latex.

5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la quantité de liant est comprise entre 1 et 40 parties en poids et de préférence entre 1 et 25 parties en poids, pour 100 parties en poids de fibres et de charge.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le floculant cationique est choisi parmi les agents de rétention usuels de la papeterie tels que notamment les solutions aqueuses de polyéthylène imine, de polyamide-amine, de polyalkylamine réticulée, de polyacrylamides modifiés, le polychlorure d'aluminium et les 15 amidons cationiques, ainsi que les solution d'ammonium quaternaires tels que le chlorohydroxypropyltriméthylammonium.

20 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'agent de flocculation est incorporé en une quantité comprise entre 0,006 et 5 parties en poids, et de préférence entre 0,01 et 2 partie en poids, pour 100 parties en poids de charge minérale et de liant.

25 11. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'agent de rétention à caractère anionique est choisi parmi les agents de rétention usuels en papeterie tels que notamment les polyacrylamides modifiés de poids moléculaire élevé et les polyacrylates de sodium.

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait qu'on utilise en outre des adjuvants usuels en papeterie tels qu'un agent de collage, un agent de régulation du pH, un agent anti-mousse, un azurant optique, un agent de coloration ou de nuancage, un agent de résistance à l'état humide, un agent fongicide et/ou bactéricide, un agent dispersant, un agent lubrifiant et un régulateur de viscosité.

35 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait qu'il comprend, après la formation du matériau en feuille, des traitements complémentaires tels

que le frictionnage, le surfâçage sur machine ou hors machine à papier, le lissage, le calandrage, le couchage ou le graignage.

14. Matériaux en feuille ayant une rétention de charges minérales et des caractéristiques physiques améliorées, obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15. Application du matériau en feuille selon la revendication 14 en tant que support d'impression-écriture, support de revêtement ou support d'emballage ou pour l'obtention de complexes à usage industriel ou alimentaire.