



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/07/10  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/01/25  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2009/06/02  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/01/15  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/001992  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/006057  
(30) Priorité/Priority: 1999/07/16 (FR99/09416)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *D21H 19/58* (2006.01),  
*D21H 21/10* (2006.01), *D21H 21/14* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:  
DUPONT, FRANCOIS, FR;  
GRONDIN, HENRI, FR;  
RAVET, GEORGES, FR;  
SUAU, JEAN-MARC, FR

(73) Propriétaire/Owner:  
COATEX S.A.S., FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : AGENT DE RETENTION D'EAU HYDROSOLUBLE  
(54) Title: WATER SOLUBLE RETENTION AGENT

(57) **Abrégé/Abstract:**

Utilisation, pour la fabrication des sauces de couchage papetières, d'un copolymère hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin comme agent permettant de régler, simultanément, la rétention d'eau des sauces de couchages et la viscosité Brookfield desdites sauces de couchages. Nouvel agent de rétention d'eau des sauces de couchage papetières hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin. Sauces de couchage, papier et carton couchés ainsi obtenus.

(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 janvier 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 01/06057 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: D21H 19/58

Perrin, F-69580 Sathonay Village (FR). RAVET, Georges [FR/FR]; Domaine Sainte Claire, 10, rue Sainte Claire, F-34140 Bouzigues (FR). SUAU, Jean-Marc [FR/FR]; Le Perrault, F-69480 Lucenay (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01992

(22) Date de dépôt international: 10 juillet 2000 (10.07.2000)

(74) Mandataire: HESSANT, Eric; COATEX S.A., 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(25) Langue de dépôt: français

(81) États désignés (*national*): AU, BG, BR, CA, CN, CZ, HR, HU, ID, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SI, SK, TR, US, YU.

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/09416 16 juillet 1999 (16.07.1999) FR(84) États désignés (*régional*): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): COATEX S.A. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): DUPONT, François [FR/FR]; 85, rue Deleuvre, F-69004 Lyon (FR). GRONDIN, Henri [FR/FR]; 18, rue du Professeur*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(54) Title: WATER SOLUBLE RETENTION AGENT

(54) Titre: AGENT DE RETENTION D'EAU HYDROSOLUBLE

(57) Abstract: The invention concerns the use for making paper coating slips of a water soluble copolymer in neutral or alkaline medium as agent for simultaneously adjusting water retention in coating slips and the Brookfield viscosity of said coating slips. The invention also concerns a novel water retention agent of paper coating slips water soluble in neutral or alkaline medium. The invention further concerns coating slips and coated paper and cardboard resulting therefrom.

(57) Abrégé: Utilisation, pour la fabrication des saucés de couchage papetières, d'un copolymère hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin comme agent permettant de régler, simultanément, la rétention d'eau des saucés de couchages et la viscosité Brookfield desdites saucés de couchages. Nouvel agent de rétention d'eau des saucés de couchage papetières hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin. Saucés de couchage, papier et carton couchés ainsi obtenus.



WO 01/06057 A1

## AGENT DE RETENTION D'EAU HYDROSOLUBLE

5 La présente invention concerne le secteur technique de la fabrication des papiers et cartons, et notamment le secteur des agents de rétention d'eau et des agents modificateurs de rhéologie utilisés pour la fabrication de sauces de couchage.

On sait que, dans les techniques de couchage des feuilles de papier, cartons ou analogues, on dépose sur la ou les surfaces du support une composition de couchage qui peut contenir une ou  
10 plusieurs charges minérales, un ou plusieurs liants et divers additifs.

Parmi ces additifs, on peut citer les agents de rétention d'eau, à ne pas confondre avec les agents de rétention de fines ou de charge sur la toile lors de la fabrication du papier.

Une composition pour couchage de papier est généralement constituée d'une charge qui peut être un ou plusieurs pigments, d'un ou plusieurs liants polymère et de divers additifs tels que  
15 notamment un lubrifiant comme un stéarate de calcium, une cire, ou un ester d'acide gras, et éventuellement des agents anti-mousse, et analogues, bien connus de l'homme du métier.

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 parties hydrosolubles qu'elle contient. Il faut  
20 contrôler une migration trop rapide qui nuirait aux caractéristiques physiques et optiques de la couche.

On cherche donc à retenir l'eau dans la composition ou sauce de couchage. Aussi, cette rétention d'eau doit elle être contrôlée, pour éviter une évolution de la rhéologie de la sauce de couchage non utilisée et recyclée dans le procédé de couchage.

On utilise habituellement comme agent rétenteur d'eau des agents naturels ou synthétiques  
25 comme la carboxyméthylcellulose (CMC), l'amidon, des alcools polyvinyliques (PVA) ou

encore certains latex ou émulsions de polymères hautement carboxylés ou des polycarboxylates, par exemple de type polyacrylate. De tels produits sont décrits par exemple dans le brevet EP 0 509 878.

5 Une classe particulière d'agents de rétention est dite polymères gonflables aux alcalis, et est décrite dans le brevet précité, et comme art antérieur dans le brevet US 4,780,500 qui décrit des agents de rétention d'eau constitués essentiellement de monomère d'acide acrylique et secondairement de monomère d'acide itaconique, de poids moléculaire de 100 000 à 800 000.

10 On sait par ailleurs que des produits connus de type PVA ou CMC ont une utilisation limitée à cause des hautes viscosités qu'ils développent dans les sauces de couchage parallèlement à leur efficacité sur la rétention d'eau.

Ainsi, de tels additifs posent les problèmes suivants :

- 15 - obligation de compatibilité avec les autres ingrédients de la sauce de couchage, comme les pigments tels que les carbonates, le kaolin et analogues, ou les liants comme les latex de type SBR (latex « styrène-butadiène-rubber »), et autres ingrédients bien connus de l'homme du métier ;
- augmentation de la viscosité jusqu'à des valeurs qui ne sont pas optimales pour la préparation et l'emploi de la sauce de couchage ;
- risque d'affecter la machinabilité ;
- 20 - risque d'affecter les propriétés de la sauce de couchage ou des propriétés du papier couché fabriqué, telles que la bonne brillance ;
- les éclaboussures de couche ;
- la formation de baves lors du dépôt pouvant aller jusqu'à la présence de rayures sur le papier couché encore appelé phénomène de « bleeding ».

Le problème posé par les insuffisances actuelles de la technologie en la matière est donc de

parvenir à concilier des impératifs souvent contradictoires, comme notamment l'obligation d'une excellente rétention d'eau de la sauce de couchage, que l'on ne sait obtenir que par ajout d'additifs augmentant la viscosité de la sauce mais qui peuvent poser des problèmes de machinabilité et également des problèmes du fait que, par hypothèse, la viscosité de la sauce  
5 devient trop élevée par rapport à la valeur optimale qui serait souhaitable.

L'invention concerne en particulier des agents visant à obtenir les propriétés ci-dessus.

On a cherché dans l'art antérieur à résoudre ce problème de diverses manières, notamment dans les documents suivants, que l'on peut classer en plusieurs catégories.

On a notamment cherché dans l'art antérieur à produire des agents consistant en copolymères non hydrosolubles, comme par exemple dans le document de brevet allemand DD 231 819, qui  
10 vise des liants adaptés aux sauces de couchages et qui procurent des effets défavorables aux propriétés rhéologiques.

Le brevet US 4,474,919 décrit également des agents non hydrosolubles du type latex contenant du styrène et par exemple de l'acide acrylique.

De même, le brevet FR 2 675 165 concerne une composition pour le couchage du papier à pH  
15 alcalin comportant un mélange de deux latex insolubles de granulométries spéciales, ces granulométries formant l'enseignement essentiel de ce brevet, et un pigment minéral lui aussi bien spécifié, visant à améliorer la rétention d'eau et la machinabilité, avec une viscosité « convenable ». A noter que la granulométrie est également l'enseignement principal du brevet  
20 FR 2 740 456.

De même, on connaît le document JP 58-054096 qui décrit des agents qui, en fonction des proportions de leurs composants, sont des latex.

On citera encore le brevet JP-56101996 qui concernant un mélange d'un copolymère de styrène et hémioester de l'acide maléique et d'un terpolymère de styrène, acide acrylique et ester  
25 acrylique, ne dit rien sur la maîtrise simultanée de la viscosité et de la rétention d'eau de la sauce de couchage.

La même analyse s'applique au brevet JP-56101995.

De même, le brevet DD 151 463 décrit un latex régulateur de viscosité qui est du type liant classique et ne concerne que l'amélioration de la viscosité et pas de la rétention d'eau.

5 Le brevet US 5,650,458 décrit également des compositions à base de mélanges de polymères du styrène et éventuellement d'acide acrylique, de phtalate de butyl- benzyle, de latex butadiène-styrène, et d'un copolymère de styrène et d'acide acrylique. Ce document ne concerne que la rétention d'eau et la qualité du papier final.

10 Egalement, le brevet JP-55018423 décrit un copolymère d'acide acrylique et d'autres monomères comme le styrène afin de produire un simple dispersant qui n'améliore que les caractéristiques d'écoulement de la sauce.

Ainsi, le styrène et les monomères (méth)acryliques sont naturellement des monomères connus de manière générale dans le domaine des sauces de couchage pour papier, et également dans bien d'autres domaines comme les dispersants, les agents pour peinture, etc.....

15 Comme on le voit à la lecture de l'analyse ci-dessus, l'art antérieur ne dirige pas particulièrement l'homme du métier vers un choix de comonomères pour résoudre les problèmes dont l'invention vise la solution.

20 Au contraire, l'art antérieur montre que de nombreux comonomères sont utilisés dans des buts différents ou très spécifiques, comme les propriétés de viscosité, ou la rétention d'eau, ou comme dispersants, etc... ou comme liants classiques, ou co-liants, etc..... et pour préparer aussi bien des copolymères hydrosolubles qu'insolubles.

Le mérite de l'invention est d'avoir abordé le problème sous un angle différent en recherchant un agent unique qui permette de résoudre l'ensemble du problème ci-dessus et de ses composantes techniques également décrites ci-dessus.

25 Il a été maintenant découvert que l'utilisation de certains copolymères permet de régler simultanément d'une part la rétention d'eau de sauces de couchage papetières pour la

fabrication de papier et carton, et d'autre part la viscosité desdites sauces.

Ainsi un des buts de l'invention consiste en l'utilisation, pour la fabrication des sauces de couchage papetières, d'un copolymère comme agent permettant de régler simultanément la rétention d'eau de la sauce de couchage et sa viscosité Brookfield c'est-à-dire permettant d'obtenir simultanément une rétention d'eau élevée de la sauce de couchage et une viscosité Brookfield faible de ladite sauce de couchage ou encore une rétention d'eau élevée de la sauce de couchage et une viscosité Brookfield élevée de ladite sauce de couchage lorsque cette dernière est souhaitée par l'utilisateur final.

10

Cette utilisation est caractérisée en ce que ledit copolymère est hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de :

A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères dont l'homopolymère a une  $T_g > 90^\circ\text{C}$ ,

B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques,

C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A), et

20

D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères réticulants.

Par copolymère hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin, la Demanderesse entend des copolymères qui donnent une solution homogène, limpide à trouble en milieu neutre ou alcalin.

Selon un mode de réalisation préféré, l'invention propose l'utilisation d'un agent d'une part réglant la rétention d'eau de sauces de couchage pour la fabrication du papier et carton, et d'autre part permettant de régler sans additifs complémentaires la viscosité de ladite sauce de couchage, utilisation caractérisée en ce que ledit agent est hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de :

30

A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères choisis parmi le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, leurs dérivés, et le méthacrylate de méthyle;

B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs mélanges ou encore choisis parmi:

- l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique ou AMPS,
- les phosphates ou sulfates ou phosphonates ou sulfonates de (méth)acrylate d'éthylène glycol ou de propylène glycol,
- le méthallylsulfonate (MTAS) ou l'allylsulfonate de sodium,

10

- l'acide itaconique,
- le styrène sulfonate de sodium, et
- l'anhydride tétrahydrophthalique;

C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A) choisis d'une manière non limitative parmi les esters ou éthers d'acide acrylique ou méthacrylique et les monomères oxyalkylés à insaturation éthylénique terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée, de préférence les groupes linéaires ou ramifiée alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle ayant 1 à 50 atomes de carbone et notamment les groupes di-, tri- et tétrastyrylphénol, les nonylsphénols et autres, ou encore choisis parmi les esters vinyliques, les éthers allyliques, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, l'acrylonitrile, les insaturés uréthannes et les acrylamides ou méthacrylamides substitués ou non, et

20

D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères réticulants choisis parmi les monomères possédant au moins deux insaturations éthyléniques.

30

Selon un mode particulier de réalisation, l'invention propose l'utilisation d'un agent d'une part réglant la rétention d'eau de sauces de couchage pour la fabrication du papier et carton, et

d'autre part permettant de régler sans additifs complémentaires la viscosité de ladite sauce de couchage, utilisation caractérisée en ce ledit agent est hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de :

- A) 25 % à 45 % en poids de motifs monomères choisis parmi le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène et leurs dérivés ou encore parmi le méthacrylate de méthyle,
- B) 30 % à 65 % en poids de motifs monomères anioniques choisis parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou leurs mélanges et éventuellement choisis parmi :

- 10 - l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique ou AMPS,
- les phosphates ou sulfates ou phosphonates ou sulfonates de (méth)acrylate d'éthylène glycol ou de propylène glycol,
- le méthallylsulfonate (MTAS) ou l'allylsulfonate de sodium,
- l'acide itaconique,
- le styrène sulfonate de sodium, et
- l'anhydride tétrahydrophthalique;

20

- C) 0 % à 30 % en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A) choisis d'une manière plus particulière parmi les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthyl-hexyle, d'éthylène ou propylène glycol, les acrylates ou méthacrylates oxyéthylés terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée telle que les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle ayant 1 à 50 atomes de carbone et notamment les groupes di-, tri- et tétrastyrylphénol, les nonylsphénols, l'acétate de vinyle, les éthers allyliques ou encore le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, l'acrylonitrile, les acryluréthanes, les méthacryluréthanes, l' $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-m-isopropénylbenzyl uréthane, l'allyluréthane, les acrylamides et méthacrylamides substitués ou non; et

30

D) 0 % à 5 % en poids de motifs monomères possédant au moins deux insaturations éthyléniques choisis d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, le trivinylcyclohexane, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres.

10 Le polymère utilisé comme agent selon l'invention, d'une part règle la rétention d'eau de sauces de couchage pour la fabrication du papier et carton, et d'autre part permet de régler sans additifs complémentaires la viscosité de ladite sauce de couchage.

Une rétention d'eau élevée des sauces de couchage signifie, dans le cadre de l'invention, une rétention d'eau supérieure à celle de l'art antérieur, à viscosité Brookfield égale.

Une viscosité Brookfield faible signifie, dans le cadre de l'invention, une viscosité inférieure à celle de l'art antérieur, à rétention d'eau égale.

20 L'invention concerne également les sauces de couchage contenant ledit agent.

Ces sauces de couchage selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent, outre les additifs usuels, 0,1 % à 2,0 % en poids sec et préférentiellement 0,5 % à 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec des charges, du nouvel agent selon l'invention.

30 Ces sauces de couchage selon l'invention, sont préparées de manière classique par l'homme du métier par mélange dans l'eau, de suspensions aqueuses de charges minérales telles que par exemple les carbonates de calcium naturels notamment la craie, la calcite, le marbre ou encore les carbonates de calcium synthétiques, les dolomies, les kaolins, le talc, le dioxyde de titane, le blanc satin, le mica, l'argile calcinée, l'hydroxyde d'aluminium, le sulfate de calcium ou leurs mélanges, de l'agent rétenteur d'eau, éventuellement d'un ou plusieurs liants d'origine naturelle ou synthétique tels que par exemple la caséine, l'amidon, la carboxyméthylcellulose, d'alcools

polyvinyliques ou encore de latex du type styrène-acrylate ou styrène-butadiène ou encore des latex acryliques ou vinyliques ou autres.

Les saucés de couchages selon l'invention peuvent également contenir de manière connue des additifs usuels tels que des modificateurs de rhéologie, des charges organiques, des agents anti-  
5 mousse, des azurants optiques, des agents biocides, des lubrifiants, des hydroxydes alcalins, des agents insolubilisants tels que par exemple les urées et/ou mélamine-formol, l'épichlorhydrine, et autres.

Selon l'invention, les saucés de couchage papetières contenant une ou plusieurs charges, le ou les rétenteurs d'eau, éventuellement un ou plusieurs liants polymères, des pigments, des  
10 azurants optiques et divers autres additifs papetiers sont caractérisées en ce que la rétention d'eau et les viscosités Brookfield des saucés de couchage papetière sont simultanément réglées par l'utilisation de l'agent rétenteur d'eau selon l'invention.

La rétention d'eau des saucés de couchage est déterminée par la méthode décrite ci-après.

La sauce de couchage papetière à tester est soumise à une pression de 100 psi (7 bars) dans un  
15 cylindre standardisé, équipé d'une surface de type papier filtre capable de laisser passer l'eau.

Après 20 minutes, le volume d'eau collecté est mesuré en ml.

Plus le volume d'eau collecté au bout de 20 minutes est faible, meilleure est la rétention.

Pour ce faire, on utilise un filtre-presse « API Fluid Loss Measurement » (figure 1/1) de la  
20 société Baroïd qui se compose essentiellement d'un étrier (1) muni d'une vis de serrage (2) permettant le blocage des trois parties du corps du filtre (3).

Ce corps (3) se compose :

- d'une embase (4) percée d'un trou et dotée d'un ajutage par lequel s'écoule le filtrat. Cette embase (4) supporte un tamis métallique (5) de 60 à 80 mesh sur lequel est placé le papier

filtre (6) de 90 mm de diamètre (Whatman™ n° 50) dont l'équivalent est le type DURIEUX BLEU™ n° 3 ;

- d'un cylindre de diamètre intérieur de 76,2 mm et de hauteur de 128 mm ;
- d'un couvercle (7) muni d'une arrivée de gaz comprimé, dont l'étanchéité avec le cylindre est assurée à l'aide d'un joint plat (8), du même type que ceux (9) placés sur l'embase (4).

Pour utiliser le filtre-presse, on pose dans l'ordre :

- le joint (9) sur l'embase (4)
- le tamis (5) sur les joints (9)
- le papier filtre (6) sur le tamis (5)
- le second joint (10) sur le papier filtre (6)

et on emboîte le cylindre sur l'embase (4) avant de verrouiller le système à baillonnette.

Puis on remplit de sauce de couchage à tester (environ 480 g jusqu'à 3 cm du haut du cylindre), avant de poser le couvercle (7) sur le cylindre en intercalant un joint (8).

On place ensuite l'ensemble dans l'étrier (1) et on bloque à l'aide de la vis de serrage (2), puis on dispose d'une éprouvette (12) graduée sous l'ajutage.

On applique une pression de 7 bars en déclenchant simultanément un chronomètre.

On note alors après 20 minutes le volume de fluide recueilli dans l'éprouvette (12). La précision du résultat obtenu est de  $\pm 0,2$  ml.

L'invention concerne enfin les papiers et cartons couchés avec les sauces de couchage selon l'invention.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, et en se référant aux exemples ci-dessous qui ne sauraient présenter un quelconque caractère limitatif de l'invention.

5 EXEMPLE 1 :

Cet exemple concerne l'évaluation de l'efficacité des agents selon l'invention par la détermination des différentes valeurs de viscosité Brookfield et de rétention d'eau des différentes sauces de couchage 100 % carbonate de calcium qui sont composées de :

- 10 - 100 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium commercialisée par la société Omya sous le nom de « HYDROCARB™ 90/78 ME » ;
- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW sous le nom de « DL 950 » ;
- 0,5 partie, exprimée en matière sèche, de l'agent rétenteur d'eau à tester, à l'exception de la sauce de couchage de l'essai n° 2 qui en contient 0,1 partie.

15 Essai n° 1 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) A de viscosité comprise entre 50 et 200 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

20 Essai n° 2 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) A de viscosité comprise entre 50 et 200 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 3 :

5 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) B de viscosité comprise entre 20 et 50 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 4 :

10 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) C de viscosité comprise entre 200 et 500 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 5 :

15 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un agent rétenteur d'eau de l'art antérieur composé, en pourcentage massique en monomère, de 37 % d'acide méthacrylique et 63 % d'acrylate d'éthyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 6 :

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de styrène,

- 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

5 Essai n° 7 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de méthacrylate de méthyle,
- 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

10 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 8 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 30,6 % en poids de styrène,
- 15
- 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,
  - 15,3 % en poids d'acrylate de butyle,
  - 10,0 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol oxyéthylé par 2 moles d'oxyde d'éthylène.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de

l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 9 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 31,0 % en poids de styrène,
- 5 - 53,7 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

10 Essai n° 10 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 39,7 % en poids de styrène,
- 43,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,0 % en poids d'acrylate de butyle,
- 15 - 2,2 % en poids de diméthacrylate d'éthylène glycol.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 11 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de styrène,
- 30,8 % en poids d'acide méthacrylique,
- 13,3 % en poids d'acide acrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

5 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,9 % et le pH est de l'ordre de 8,5 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 12 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 10
- 40,6 % en poids de styrène,
  - 35,2 % en poids d'acide méthacrylique,
  - 15,3 % en poids d'acrylate de butyle,
  - 8,9 % en poids de méthacrylate d'éthylène glycol.

15 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 13 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 39,7 % en poids de styrène,

- 43,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,0 % en poids d'acrylate de butyle,
- 2,2 % en poids de trivinyl cyclohexane.

5 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 14 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,1 % en poids de styrène,
- 43,5 % en poids d'acide méthacrylique,
- 10 - 13,1 % en poids d'acrylate de butyle,
- 1,3 % en poids de diméthacrylate d'éthylène glycol.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,5 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

15 Les résultats de la mesure de rétention d'eau obtenus selon la méthode décrite plus haut dans la description sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

Figurent également dans le tableau 1, les résultats des mesures de viscosité Brookfield déterminées à 10 et 100 tours par minute à 25°C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield de type DV-1 équipé du mobile adéquat.

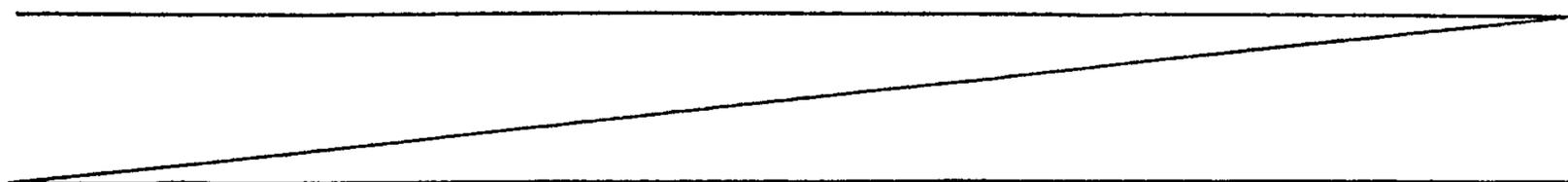


TABLEAU 1

Essai n°	ART ANTERIEUR														INVENTION														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Charge : CaCO3 (sec)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Liant : Latex styrène butadiène( sec)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Additif ( sec) :																													
CMC A	0,5																												
CMC A		0,1																											
CMC B			0,5																										
CMC C				0,5																									
Copolymère essai n° 5					0,5																								
Copolymère essai n° 6						0,5																							
Copolymère essai n° 7							0,5																						
Copolymère essai n° 8								0,5																					
Copolymère essai n° 9									0,5																				
Copolymère essai n° 10										0,5																			
Copolymère essai n° 11											0,5																		
Copolymère essai n° 12												0,5																	
Copolymère essai n° 13													0,5																
Copolymère essai n° 14														0,5															
pH	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	
Extrait Sec	65,8	66,2	66,2	66,2	66,1	65,8	66,0	66,0	66,2	66,1	65,9	66,1	66,1	65,8	66,1	66,2	66,1	66,1	66,1	66,1	66,1	66,1	66,1	65,9	66,1	66,1	66,1	65,8	
Viscosités Brookfield	7280	1380	6000	10520	16300	840	2260	2260	7300	5920	1720	770	2320	1420	1350	7300	1350	480	1460	1460	1460	1460	1460	500	275	610	340		
mPas	1160	360	960	1600	2750	320	660	660	1460	1120	500	275	610	340	480	1460	480	610	610	610	610	610	500	275	610	340			
Rétention d'eau (ml)	5,0	5,9	5,7	3,6	1,5	5,0	2,6	2,6	1,7	3,1	4,6	4,5	3,9	4,9	4,3	1,7	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,6	4,5	4,5	3,9	4,9		

5

10

15

20

La lecture du tableau 1 permet de mettre en évidence d'une part que, par rapport à un couple de viscosité et de rétention d'eau, dit ici standard, et représenté par l'essai n° 1, l'art antérieur ne permet de baisser (essais n° 2 et n° 3) ou d'élever (essais n° 4 et n° 5) la viscosité et la rétention d'eau que de façon concomitante.

5 D'autre part ce tableau 1 permet de mettre en évidence que, par rapport à un couple de viscosité et de rétention d'eau, dit ici standard, et représenté par l'essai n° 1 de l'art antérieur, l'objet de l'invention représenté par les essais n° 6, 7, 8, 10, 11 et 12 permet d'obtenir des rétentions d'eau supérieures ou égales au standard avec des viscosités correspondantes inférieures à celles du standard.

10 L'essai n° 9 montre qu'une valeur de rétention d'eau trois fois supérieure à celle du standard est obtenue pour une valeur de viscosité légèrement supérieure à celle du standard de l'art antérieur.

#### EXEMPLE 2 :

15 Cet exemple concerne l'évaluation de l'efficacité des agents selon l'invention par la détermination des différentes valeurs de viscosité Brookfield et de rétention d'eau des différentes sauces de couchage (80 % carbonate de calcium - 20 % kaolin) qui sont composées de :

- 20 - 80 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium commercialisée par la société Omya sous le nom de « HYDROCARB™ 90/78ME »,
- 20 parties, exprimées en matière sèche, d'un kaolin commercialisé par la société Huber sous le nom de « HYDRAGLOSS™ 90 »,
- 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW sous le nom de « DL 950 »,
- 25 - 0,5 partie, exprimée en matière sèche, de l'agent rétenteur d'eau à tester à l'exception de la sauce de couchage de l'essai n° 16 qui en contient 0,1 partie.

Essai n° 15 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) A de viscosité comprise entre 50 et 200 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

5 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 16 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) A de viscosité comprise entre 50 et 200 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

10 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 17 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) B de viscosité comprise entre 20 et 50 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

15 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 18 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre une carboxyméthylcellulose (CMC) C de viscosité comprise entre 200 et 500 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

20 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 19 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un agent rétenteur d'eau de l'art antérieur composé, en pourcentage massique en monomère, de 37 % d'acide méthacrylique et 63 % d'acrylate d'éthyle.

5 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 20 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de styrène,
- 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 10 - 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 21 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 15 - 40,6 % en poids de méthacrylate de méthyle,
- 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,9 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

20 Essai n° 22 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 30,6 % en poids de styrène,
- 44,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle,
- 5 - 10,0 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol oxyéthylé par 2 moles d'oxyde d'éthylène.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 23 :

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 31,0 % en poids de styrène,
- 53,7 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

15 La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 24 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 39,7 % en poids de styrène,
- 43,1 % en poids d'acide méthacrylique,

- 15,0 % en poids d'acrylate de butyle,
- 2,2 % en poids de diméthacrylate d'éthylène glycol.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

5 Essai n° 25 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,6 % en poids de styrène,
  - 30,8 % en poids d'acide méthacrylique,
  - 13,3 % en poids d'acide acrylique,
- 10 - 15,3 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,5 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 26 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 15
- 40,6 % en poids de styrène,
  - 35,2 % en poids d'acide méthacrylique,
  - 15,3 % en poids d'acrylate de butyle,
  - 8,9 % en poids de méthacrylate d'éthylène glycol.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,9 % et le pH est de

l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 27 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 39,7 % en poids de styrène,
- 5 - 43,1 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15,0 % en poids d'acrylate de butyle,
- 2,2 % en poids de trivinyl cyclohexane.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

10 Essai n° 28 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 40,1 % en poids de styrène,
- 43,5 % en poids d'acide méthacrylique,
- 13,1 % en poids d'acrylate de butyle,
- 15 - 1,3 % en poids de diméthacrylate d'éthylène glycol.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,6 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 29 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent selon l'invention composé de :

- 20 - 30,0 % en poids de styrène,

- 60,0 % en poids d'acide méthacrylique,
- 10,0 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 65,8 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

- 5 Les résultats de la mesure de rétention d'eau obtenus selon la méthode décrite plus haut dans la description sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

Figurent également dans le tableau 2, les résultats des mesures de viscosité Brookfield déterminées à 10 et 100 tours par minute à 25°C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield de type DV-1 équipé du mobile adéquat.

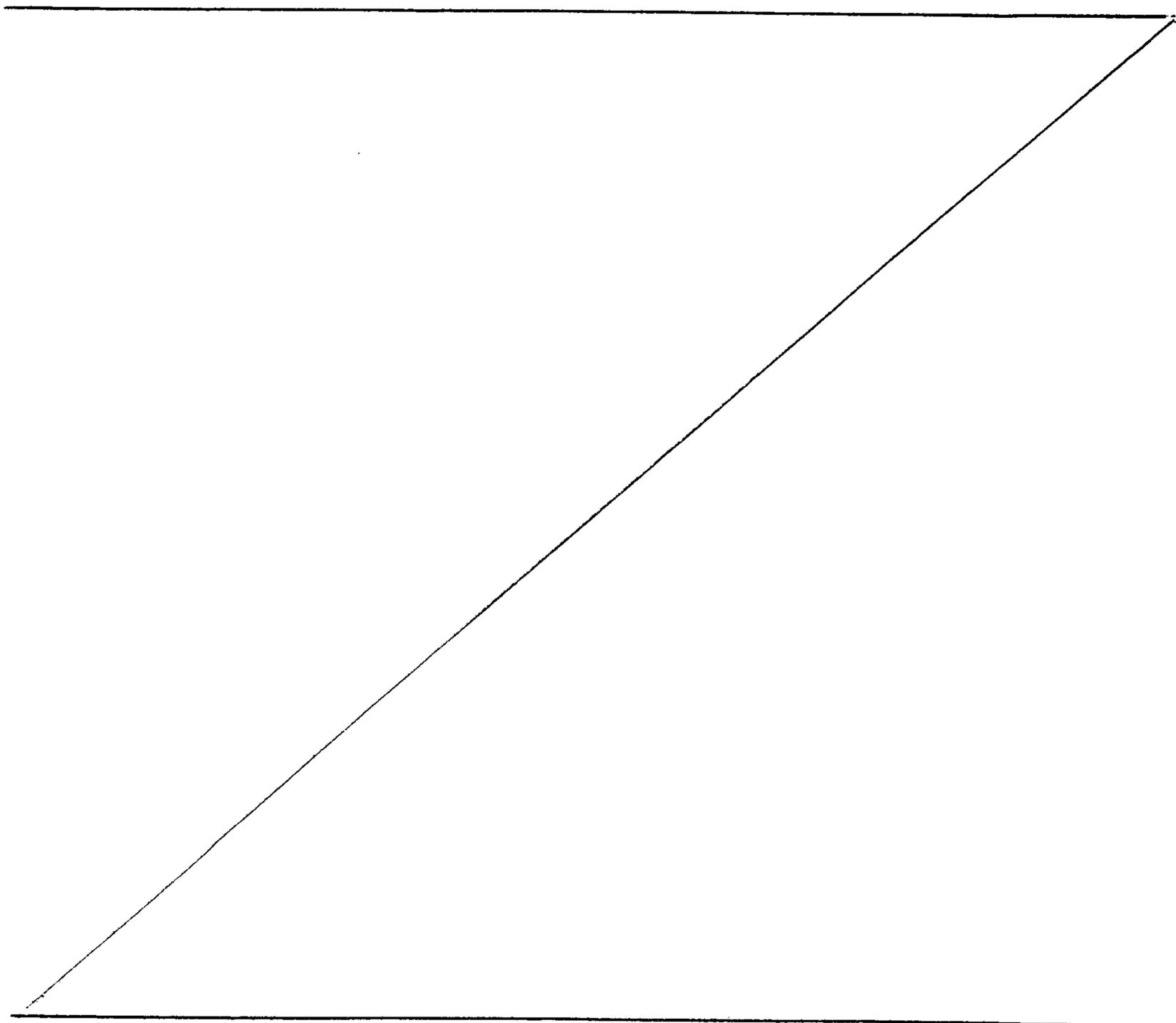


TABLEAU 2

Essais n°	ART ANTERIEUR										INVENTION																			
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Charge : CaCO3 (sec)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Charge : Kaolin ( sec)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Latex styrène butadiène (sec)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Additif ( sec) :																														
CMC A	0,5																													
CMC A		0,1																												
CMC B			0,5																											
CMC C				0,5																										
Copolymère essai n° 19					0,5																									
Copolymère essai n° 20						0,5																								
Copolymère essai n° 21							0,5																							
Copolymère essai n° 22								0,5																						
Copolymère essai n° 23									0,5																					
Copolymère essai n° 24										0,5																				
Copolymère essai n° 25											0,5																			
Copolymère essai n° 26												0,5																		
Copolymère essai n° 27													0,5																	
Copolymère essai n° 28														0,5																
Copolymère essai n° 29															0,5															
pH	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	
Extrait Sec	65,8	66,2	66	66,1	66	66,2	65,9	66,0	65,8	66,0	66,1	65,9	66,0	65,6	65,8	65,8	66,2	66	66,1	66	66,2	65,9	66,0	66,1	65,9	66,0	65,6	65,8	65,8	
Viscosités Brookfield	7470	2280	7040	11400	16900	1880	8040	4760	4530	4760	4680	1500	3000	2100	6800	7470	2280	7040	11400	16900	1880	8040	4760	4530	4120	4680	1500	3000	2100	6800
mPas	1280	480	1160	1880	2700	520	1610	1150	860	1150	1130	470	780	440	1560	1280	480	1160	1880	2700	520	1610	1150	860	910	1130	470	780	440	1560
Rétention d'eau(ml)	4,3	5,5	4,5	3,1	1,8	5,8	2,4	3,1	2,2	3,1	4,2	5,5	4,8	5,1	2,6	4,3	5,5	4,5	3,1	1,8	5,8	2,4	3,1	2,2	3,0	4,2	5,5	4,8	5,1	2,6

La lecture du tableau 2 permet de mettre en évidence d'une part que, par rapport à un couple de viscosité et de rétention d'eau, dit ici standard, et représenté par l'essai n° 15, l'art antérieur ne permet de baisser (essais n° 16 et n° 17) ou d'élever (essais n° 18 et n° 19) la viscosité et la rétention d'eau que de façon concomitante.

5

D'autre part ce tableau 2 permet de mettre en évidence que, par rapport à un couple de viscosité et de rétention d'eau, dit ici standard, et représenté par l'essai n° 15 de l'art antérieur, l'objet de l'invention représenté par les essais n° 21, 22, 23, 24, 25 et 29 permet d'obtenir des rétentions d'eau supérieures ou égales au standard avec des viscosités correspondantes inférieures à celles de l'art antérieur.

10

Les essais n° 20 et 28 montrent qu'une rétention d'eau légèrement inférieure à celle du standard est obtenue pour une viscosité très sensiblement inférieure à celle du standard de l'art antérieur.

### EXEMPLE 3 :

15 Cet exemple concerne la mise en œuvre de diverses quantités d'agents selon l'invention par la détermination des différentes valeurs de viscosité Brookfield et de rétention d'eau d'une sauce de couchage 100 % carbonate de calcium qui est composée de :

- 100 parties, exprimées en matière sèche, d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium commercialisée par la société Omya sous le nom de « HYDROCARB™ 90 OG 75 % »,
- 20 - 12 parties, exprimées en matière sèche, d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW sous le nom de « DL 950 »
- la quantité, exprimée en matière sèche, de l'agent rétenteur d'eau à tester.

### Essai n° 30 :

25 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,1 partie, exprimée en matière sèche, d'une carboxyméthylcellulose (CMC) A de viscosité comprise entre 50 et 200 mPa.s mesurée dans

une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 31 :

- 5 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,0 partie, exprimée en matière sèche, d'une carboxyméthylcellulose (CMC) A de viscosité comprise entre 50 et 200 mPa.s mesurée dans une solution aqueuse à 4 % et à 25°C.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,1 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

10 Essai n° 32 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,1 partie, exprimée en matière sèche, d'un agent selon l'invention composé de :

- 40,3 % en poids de styrène,
- 31,0 % en poids d'acide méthacrylique,
- 15 - 13,3 % en poids d'acide acrylique,
- 15,4 % en poids d'acrylate de butyle.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,2 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Essai n° 33 :

- 20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,0 partie, exprimée en matière sèche, du même agent que celui de l'essai précédent.

La teneur en matière sèche de la sauce de couchage est de l'ordre de 66,0 % et le pH est de l'ordre de 8,6 par ajustement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Les résultats de la mesure de rétention d'eau obtenus selon la méthode décrite plus haut dans la description sont rassemblés dans le tableau 3 ci-après.

- 5 Figurent également dans le tableau 3, les résultats des mesures de viscosité Brookfield déterminées à 10 et 100 tours par minute à 25°C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield de type DV-1 équipé du mobile adéquat.

TABLEAU 3

10

Essai n°		Art antérieur		Invention	
		30	31	32	33
Charge : CaCO <sub>3</sub> (sec)		100	100	100	100
Liant : latex styrène butadiène (sec)		12	12	12	12
Additif (sec) :					
CMC		0,1	1	-	-
Copolymère essai n° 32		-	-	0,1	1
pH		8,6	8,6	8,6	8,6
Extrait sec	%	66,1	66,1	66,2	66,0
Viscosités Brookfield mPa.s	10 tr/min	2020	14700	1090	1700
	100 tr/min	480	2250	290	530
Rétention d'eau (ml)	Vol en 20 min	11,0	5,8	11,0	6,2

15

La lecture du tableau 3 illustre l'obtention de sauce de couchage selon l'invention contenant 0,1 % à 2,0 % en poids sec, par rapport au poids sec des charges, de l'agent selon l'invention.

**REVENDEICATIONS**

1. Utilisation, pour la fabrication des sauces de couchage papetières, d'un copolymère comme agent permettant de régler simultanément la rétention d'eau de la sauce de couchage et sa viscosité Brookfield, caractérisée en ce que ledit copolymère est hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de:
- 10
- A) 25% à 45% en poids de motifs monomères dont l'homopolymère a une  $T_g > 90^\circ\text{C}$ ,
  - B) 30% à 65% en poids de motifs monomères anioniques,
  - C) 0% à 30% en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A), et
  - D) 0% à 5% en poids de motifs monomères réticulants.
2. Utilisation, pour la fabrication des sauces de couchage papetières, d'un copolymère selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit copolymère est hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de:
- 20
- A) 25% à 45% en poids de motifs monomères choisis parmi le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène et leurs dérivés ou encore parmi le méthacrylate de méthyle;
  - B) 30% à 65% en poids de motifs monomères anioniques choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs mélanges ou encore choisis parmi:
    - l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique ou AMPS,
    - les phosphates ou sulfates ou phosphonates ou sulfonates de (méth)acrylate d'éthylène glycol ou de propylène glycol,
    - le méthallylsulfonate (MTAS) ou l'allylsulfonate de sodium,
    - l'acide itaconique,
    - le styrène sulfonate de sodium, et
    - 30 - l'anhydride tétrahydrophthalique;

- C) 0% à 30% en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A) choisis parmi les esters ou éthers d'acide acrylique ou méthacrylique et les monomères oxyalkylés à insaturation éthylénique terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée ou encore choisis parmi les esters vinyliques, les éthers allyliques, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, l'acrylonitrile, les insaturés uréthannes et les acrylamide ou méthacrylamide substitués ou non; et
- 10 D) 0% à 5% en poids de motifs monomères réticulants choisis parmi les monomères possédant au moins deux insaturations éthyléniques.
3. Utilisation, pour la fabrication des saucés de couchage papetières, d'un copolymère selon la revendication 2, caractérisée en ce que la chaîne linéaire ou ramifiée est choisie parmi les groupes linéaires ou ramifiée alkyle, aryle, alkylaryle et arylalkyle ayant 1 à 50 atomes de carbone.
4. Utilisation, pour la fabrication des saucés de couchage papetières, d'un copolymère selon la revendication 3, caractérisée en ce que les groupes linéaires ou ramifiés sont les groupes di-, tri- et tétrastyrylphénol et les nonylsphénols.
- 20 5. Utilisation, pour la fabrication des saucés de couchage papetières, d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que ledit copolymère est hydrosoluble en milieu neutre ou alcalin et en ce qu'il consiste en copolymères composés de:
- A) 25% à 45% en poids de motifs monomères choisis parmi le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène, leurs dérivés et le méthacrylate de méthyle;
- B) 30% à 65% en poids de motifs monomères anioniques choisis parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou leurs mélanges ou encore choisi parmi:

- l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique ou AMPS,
  - les phosphates ou sulfates ou phosphonates ou sulfonates de (méth)acrylate d'éthylène glycol ou de propylène glycol,
  - le méthallylsulfonate (MTAS) ou l'allylsulfonate de sodium,
  - l'acide itaconique,
  - le styrène sulfonate de sodium, et
  - l'anhydride tétrahydrophthalique;
- 10 C) 0% à 30% en poids de motifs monomères non ioniques autres que les monomères A) choisis d'une manière plus particulière parmi les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthylhexyle, d'éthylène ou propylène glycol, les acrylates ou méthacrylates oxyéthylés terminés par une chaîne, linéaire ou ramifiée; et
- 20 D) 0% à 5% en poids de motifs monomères possédant au moins deux insaturations éthyléniques choisis dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, le trivinylcyclohexane et les éthers allyliques obtenus à partir de polyols.

6. Utilisation, pour la fabrication des sauces de couchage papetières, d'un copolymère selon la revendication 5, caractérisée en ce que les motifs monomères non ioniques autres que les monomères A) sont choisis parmi l'acétate de vinyle, les éthers allyliques, le diisobutylène, la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, l'acrylonitrile, les acryluréthannes, les méthacryluréthannes, l' $\alpha$ - $\alpha$ '-diméthyl-m-isopropénylbenzyl uréthane, l'allyluréthane et les acrylamide et méthacrylamide substitués ou non.

7. Utilisation, pour la fabrication des sauces de couchage papetières, d'un copolymère selon la revendication 5 ou 6, caractérisée en ce que la chaîne

linéaire ou ramifiée est choisie parmi les groupes linéaires ou ramifiés alkyle, aryle, alkylaryle et arylalkyle ayant 1 à 50 atomes de carbone.

8. Utilisation, pour la fabrication des sauces de couchage papetières, d'un copolymère selon la revendication 7, caractérisée en ce que les groupes linéaires ou ramifiés sont les groupes di-, tri- et tétrastyrylphénol et les nonylsphénols.

9. Utilisation, pour la fabrication des sauces de couchage papetières, d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que les polyols sont choisis parmi le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose et autres.

10

10. Sauce de couchage papetière caractérisée en ce qu'elle contient, outre les additifs usuels, le copolymère utilisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Sauce de couchage papetière selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient, outre les additifs usuels, 0,1% à 2,0% en poids sec par rapport au poids sec des charges.

12. Sauce de couchage papetière selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle contient 0,5% à 1,0% en poids sec, par rapport au poids sec des charges, du copolymère employé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

20

13. Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que ladite sauce a une rétention d'eau et une viscosité Brookfield réglées simultanément.

14. Papier et carton couché avec la sauce de couchage selon l'une quelconque des revendications 10 à 13.

FIGURE 1

