PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :
D21H 17/32, 17/68, 21/10

A1

(11) Numéro de publication internationale: **WO 99/55963**

(43) Date de publication internationale: 4 novembre 1999 (04.11.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00969

(22) Date de dépôt international: 23 avril 1999 (23.04.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98/05258 27 avril 1998 (27.04.98) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F–92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant *(US seulement)*: HRUSCHKA, Herbert [AT/CH]; Kleestrasse 54, CH–8280 Kreuzlingen (CH).

(74) Mandataire: DUCREUX–BERTRAND, Marie; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F–92408 Courbevoie Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: PAPER MAKING METHOD USING A RETENTION SYSTEM COMPRISING BENTONITE AND A CATIONIC GALACTOMANNAN

(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER UTILISANT UN SYSTEME DE RETENTION COMPRENANT DE LA BENTONITE ET UN GALACTOMANNANE CATIONIQUE

(57) Abstract

The invention concerns a novel method for making paper based on sheet cellulose fibre, wherein a novel retention system comprising a suspension of bentonite and a cationic galatomannan is used to improve in particular the retention of the incorporated mineral fillers. The invention also concerns a method for making paper using a retention system which substantially improves draining.

(57) Abrégé

L'invention concerne un nouveau procédé de fabrication de papier à base de fibre de cellulose sous forme de feuille, dans lequel un nouveau système de rétention comprenant une suspension de bentonite et un galactomannane cationique est utilisé pour améliorer notamment la rétention des charges minérales incorporées. La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication du papier avec utilisation d'un système de rétention qui améliore sensiblement le drainage.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	**ES**	Espagne	**LS**	Lesotho	**SI**	Slovénie
AM	Arménie	**FI**	Finlande	**LT**	Lituanie	**SK**	Slovaquie
AT	Autriche	**FR**	France	**LU**	Luxembourg	**SN**	Sénégal
AU	Australie	**GA**	Gabon	**LV**	Lettonie	**SZ**	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	**GB**	Royaume-Uni	**MC**	Monaco	**TD**	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	**GE**	Géorgie	**MD**	République de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbade	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tadjikistan
BE	Belgique	**GN**	Guinée	**MK**	Ex-République yougoslave de Macédoine	**TM**	Turkménistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Grèce			**TR**	Turquie
BG	Bulgarie	**HU**	Hongrie	**ML**	Mali	**TT**	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	**IE**	Irlande	**MN**	Mongolie	**UA**	Ukraine
BR	Brésil	**IL**	Israël	**MR**	Mauritanie	**UG**	Ouganda
BY	Bélarus	**IS**	Islande	**MW**	Malawi	**US**	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	**IT**	Italie	**MX**	Mexique	**UZ**	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	**JP**	Japon	**NE**	Niger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Pays-Bas	**YU**	Yougoslavie
CH	Suisse	**KG**	Kirghizistan	**NO**	Norvège	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**NZ**	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			**PL**	Pologne		
CN	Chine	**KR**	République de Corée	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Roumanie		
CZ	République tchèque	**LC**	Sainte-Lucie	**RU**	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Soudan		
DK	Danemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suède		
EE	Estonie	**LR**	Libéria	**SG**	Singapour		

PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER UTILISANT UN SYSTEME DE RETENTION COMPRENANT DE LA BENTONITE ET UN GALACTOMANNANE CATIONIQUE

La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication de papier à base de fibre de cellulose sous forme de feuille, dans lequel un nouveau système de rétention comprenant de la bentonite et un galactomannane cationique est utilisé pour améliorer notamment la rétention des charges minérales incorporées. La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication du papier avec utilisation d'un système de rétention qui améliore sensiblement le drainage (ou égouttage), c'est-à-dire la rapidité avec laquelle l'eau s'écoule de la suspension de fibres.

En outre, les propriétés mécaniques du papier obtenu selon le procédé de l'invention sont améliorées, par exemple la rigidité et la résistance à la déchirure ainsi que d'autres propriétés telles que la blancheur. De plus, le système de rétention selon l'invention peut présenter des avantages en ce qui concerne la qualité et la recyclabilité des eaux blanches issues du procédé de fabrication du papier ainsi que des papiers cassés au cours du procédé de fabrication.

La fabrication du papier pose de nombreux problèmes. Une des préoccupations permanentes est de diminuer le coût du papier en diminuant la quantité de fibres cellulosiques dans la composition de la pâte à papier. Une autre démarche consiste à diminuer la concentration des rejets aqueux en raison des contraintes environnementales de plus en plus sévères.

Les papetiers ont proposé divers moyens pour réduire le coût des papiers et essayer d'en améliorer les propriétés. Une des approches utilisées consiste en l'addition de charges minérales peu onéreuses dans le procédé de fabrication du papier pour remplacer la fibre. D'autre part, certaines charges minérales sont spécifiquement utilisées pour améliorer certaines propriétés du papier. C'est ainsi, par exemple, qu'on utilise de l'oxyde de titane sous ses formes anatase et/ou rutile pour améliorer l'opacité des papiers, en particulier dans le cas des papiers lamifiés.

Malheureusement, l'addition de charges minérales qui sont des particules micrométriques se heurte au problème de la rétention : lors de la formation de la feuille sur la toile de la machine à papier, les particules minérales ont tendance à passer à travers cette toile, ce qui génère des circuits d'eaux blanches chargées. Cela pose des problèmes au niveau du traitement des rejets mais aussi de la qualité de feuille.

A ce jour, l'art antérieur propose l'utilisation d'agents de rétention pour réduire le problème du manque de rétention. Par exemple, EP 490 425 A1 propose un système dual à

base de particules inorganiques anioniques et d'un polymère carbohydraté cationique modifié avec de l'aluminium, le polymère cationique étant soit un amidon cationique ou soit un galactomannane cationique.

Toutefois, de nombreuses solutions proposées à ce jour ne sont pas viables économiquement pour permettre leur utilisation pour la préparation de tout type de papier. En effet, certains agents de rétention ou systèmes de rétention, tels que ceux contenant un polymère carbohydraté modifié à l'aluminium, sont des produits complexes et coûteux, ce qui ne permet donc pas leur utilisation pour des produits de qualité ordinaire.

A présent, la Demanderesse a mis au point un nouveau procédé de fabrication de papier utilisant un nouveau système de rétention qui augmente considérablement la rétention des charges minérales, des fibres et autres matières dans la feuille de papier.

Un autre objet de l'invention est de proposer un système de rétention et un procédé de fabrication de papier dans lequel les propriétés du papier obtenu, dont par exemple le rendement d'opacité des charges minérales, les résistances à la déchirure, la blancheur et d'autres propriétés nécessaires sont améliorées, en optimisant l'utilisation des charges minérales. Bien entendu, l'optimisation se fait en fonction du type de charge utilisé.

Un autre objet de l'invention est de proposer un papier ayant une concentration élevée en charges minérales qui ait une résistance à la déchirure et d'autres caractéristiques acceptables.

Un autre objet de l'invention est de proposer une alternative de système de rétention viable économiquement qui ne nécessite pas l'utilisation de produits complexes et coûteux.

D'autres objets et avantages de l'invention suivront à la lecture de la description ci-dessous et notamment dans les tests, les tableaux et figures illustrant diverses caractéristiques de l'invention.

La présente invention repose sur la mise au point d'un système de rétention et du procédé de fabrication de papier l'utilisant qui augmente nettement la rétention des charges minérales et d'autres caractéristiques du papier et qui permet l'optimisation de l'action des charges minérales présentes au sein de la pâte à papier.

L'augmentation de la rétention de la charge minérale et des fines dans le cadre de notre procédé de fabrication du papier atténue les problèmes de contamination des eaux blanches.

La présente invention a donc trait à un procédé de fabrication de papier par formation et séchage d'une pâte à papier aqueuse contenant de la pâte cellulosique et des charges minérales dans lequel on incorpore dans la pâte-mère avant la formation de la feuille un système de rétention comprenant un galactomannane cationique contenant au moins deux groupes vicinaux et une suspension de bentonite.

La quantité de solides du système de rétention est généralement de 0,02 à 5 % en poids, de préférence de 0,1 à 1% en poids, par rapport au poids de la pâte à papier ou pâte-mère.

Le rapport de la bentonite/galactomannane doit être compris entre 1 et 10 en poids, et de préférence, ce rapport est compris entre 2 et 6, celui-ci dépendant notamment du degré de substitution du galactomannane.

En ce qui concerne la suspension de bentonite, on entend une suspension de bentonite constituée par tout type de produits commerciaux désignés comme bentonite ou comme argile de type bentonite , c'est-à-dire, les argiles anioniques gonflantes telles que sepialite, attapulgite ou, de préférence, montmorillinite. A titre d'exemples, les bentonites, décrites dans le document U.S. 4,305,781 sont adaptées pour leur utilisation dans le cadre de l'invention.

Les argiles montmorillonites adaptées incluent les bentonites de Wyoming ou les terres savonneuses. Les argiles peuvent être ou ne pas être modifiées chimiquement, par exemple, par traitement alcalin pour échanger le calcium de la bentonite en métal alcalin.

Les argiles gonflantes sont habituellement des silicates de métaux comprenant un métal choisi parmi l'aluminium et le magnésium, et en option d'autres métaux, et le rapport atomes de silice / atomes de métaux à la surface des particules d'argiles, et généralement au sein de leur structure, est de 5/1 à 1/1. Pour la plupart des montmorillonites, le rapport est relativement bas, le métal étant pratiquement ou complètement l'aluminium mais avec un peu de magnésium et parfois avec, par exemple un peu de fer. Toutefois, dans d'autres argiles gonflantes, tout ou partie de l'aluminium est remplacée par du magnésium et le rapport peut être très bas, par exemple environ 1.5 pour la sepialite. L'utilisation de silicates dans lesquels une partie de l'aluminium a été remplacée par du fer semble particulièrement désirable.

La suspension aqueuse est généralement préparée par dispersion de la poudre de bentonite dans l'eau. La quantité de bentonite contenue dans ladite suspension est choisie tel que le pourcentage final en poids de bentonite par rapport au poids de la pâte à papier sera compris entre environ 0,1 et 5 %. La viscosité de la suspension de bentonite est en général inférieure à 500 mPa.s (mesurée au viscosimètre Brookfield à 100 tours/minute).

Les tailles des particules de bentonite sont de préférence telles qu'au moins 90% sont inférieures à 100 microns, et de préférence au moins 60% sont inférieures à 50 microns

(taille des particules sèches). La surface de la bentonite avant gonflement est de préférence d'au moins 30 et généralement d'au moins 50, typiquement de 60 à 90 m^2/g et la surface après gonflement est de préférence de 400 à 800 m^2/g. La bentonite avantageusement gonfle d'au moins 15 à 20 fois. La taille d'au moins 90% des particules après gonflement est de préférence inférieure à 2 microns.

Comme produits commerciaux, on citera à titre d'exemples non limitatifs les produits Opazil AF et Opazil ADV de la société Südchemie.

Le galactomannane cationique selon l'invention ne nécessite pas d'être modifié avec de l'aluminium ; il est, de préférence, sélectionné parmi les galactomannanes comprenant au moins deux groupements hydroxyles vicinaux, en particulier, les guars cationiques. En ce qui concerne les guars, on a remarqué que leurs centres réactifs sont particulièrement accessibles, ce qui permet d'en utiliser de faibles quantités pour atteindre un effet satisfaisant.

Le guar de base dans le guar cationique est de type naturel. Le guar naturel est extrait de l'albumen de certaines graines de plantes, par exemple *Cyamopsis Tetragonalobus*. La macromolécule de guar est constituée par une chaîne principale linéaire construite à partir de sucres monomères b-D-mannoses liés entre eux par des liaisons (1-4), et des unités latérales a-D-galactoses liées aux b-D-mannoses par des liaisons (1-6).

La préparation des guars cationiques est connue en soi. A titre d'exemple, les guars cationiques sont formés par réaction entre des groupes hydroxyles du polygalactomannane et des composés d'ammonium quaternaire réactifs.

Le degré de substitution des groupes cationiques du guar est généralement d'au moins 0,01 et, de préférence, d'au moins 0,05 et peut aller jusqu'à 1,0. Dans le cadre de l'invention, une gamme appropriée s'étend de 0,08 à 0,5. On suppose que le poids moléculaire de la gomme guar varie de 50.000 à 3.000.000 et, généralement qu'il est d'environ 2.000.000.

Lorsqu'on utilise le système de rétention avec du guar cationique comme l'un des composants, les charges minérales sont retenues à un degré important dans le produit final et le papier produit a une résistance améliorée en comparaison d'un papier obtenu à partir d'un procédé sans système de rétention.

Comme produits commerciaux, on citera à titre d'exemples non limitatifs les produits des séries MEPROBROND 110, MEPROBOND 9806, MEPROBOND 109, JAGUAR C-13-S, JAGUAR C-14-S, JAGUAR C-15, JAGUAR C-17, JAGUAR C-162 de la société MEYHALL et de la société RHODIA Chimie, les produits GUAR CAT 10 de la société CESALPINIA.

Selon les cas et/ou la/les nature(s) des galactomannanes, ceux-ci seront formulés sous forme de solutions aqueuses.

Les charges minérales utilisées dans le procédé sont de nature variée et sont notamment choisies en fonction du type de papier fabriqué et de son utilisation future. La matière de charge minérale pouvant être utilisée comprend toute charge minérale courante dont la surface est de caractère au moins partiellement anionique.

Parmi les charges minérales, on citera, à titre non limitatif, le kaolin, l'argile, la craie, le carbonate de calcium, le dioxyde de titane, la bentonite, et leur mélange.

Les charges minérales sont normalement ajoutées sous la forme d'une dispersion aqueuse aux concentrations adéquates propres au type de papier fabriqué.

De nombreux produits commerciaux peuvent être utilisés comme charges minérales pour la fabrication du papier. A titre d'exemples non limitatifs, on citera le kaolin de la société ECC, le carbonate de calcium Omyafill de la société OMYA et Calopake de la société RHODIA Chimie, le dioxyde de titane Finntitan de la société KEMIRA et Rhoditan de la société RHODIA Chimie.

La possibilité d'addition de charges minérales aux pâtes à papier est limitée par des facteurs tels que la rétention des charges sur la toile, la déshydratation de la pâte à papier sur la toile, la résistance au mouillé et à sec du papier obtenu.

A présent, en accord avec notre invention, les problèmes cités ci-dessus dus à l'addition de ces charges peuvent être palliés ou éliminés de manière conséquente par utilisation de notre système de rétention qui permet également d'ajouter des proportions de ces charges plus élevées que les normales pour obtenir des propriétés spéciales dans le papier produit.

Ainsi donc, en utilisant le système de rétention de l'invention, il est devenu possible de produire un papier qui contient plus de charges tout en conservant ses propriétés mécaniques. Par ce biais donc, les propriétés mécaniques du papier, dont le module d'élasticité, l'indice de traction, l'absorption d'énergie de traction, etc., ont des valeurs égales ou même supérieures à celles atteintes antérieurement avec des papiers obtenus à partir de pâtes à papier classiques dans lesquelles est utilisé éventuellement un agent de rétention de l'art antérieur.

La feuille, après séchage, possède des caractéristiques de résistance fortement améliorées lorsqu'on utilise le procédé selon l'invention. On a également trouvé que lorsqu'on utilise dans la pâte des charges minérales telles que celles précédemment citées et analogues, ces charges minérales sont efficacement retenues dans la feuille et de plus

n'ont pas sur la résistance de la feuille un effet négatif, ceci en opposition avec les feuilles obtenues par un procédé de fabrication sans système gélifiant selon l'invention.

Bien que le mécanisme qui se produit au sein de la pâte-mère pendant la formation et le séchage du papier en présence du système de rétention ne soit pas totalement maîtrisé, on pense que le système de rétention forme une association avec les fibres et avec les charges pour former une matrice floculante complexe.

En effet, la fabrication de la feuille de papier passe nécessairement par une étape d'égouttage qui peut modifier profondément la structure des colloïdes ainsi que leur répartition. Les changements de structure des agrégats de charges à l'égouttage affectent le taux de rétention de celles-ci ainsi que l'opacité du papier obtenu. Ainsi, en présence du système de rétention de l'invention, au cours de l'égouttage, il se forme un floculât au sein du réseau cellulosique qui emprisonne les charges pour préserver pendant ce stade critique les propriétés que les particules possèdent en suspension.

Les composants du système de rétention sont ajoutés au sein du dispositif de fabrication du papier en mélange ou séparément. Toutefois, selon une variante préférée de mise en œuvre de l'invention, les résultats optimaux sont obtenus lorsque le système de rétention à base de bentonite et de galactomannane est formé in situ dans la pâte à papier.

Avantageusement, ceci peut être effectué par addition dans un premier temps du galactomannane sous la forme d'une solution aqueuse et addition séparément à la pâte de la solution aqueuse de bentonite dans une cuve de mélange ou en un point du dispositif où il existe une agitation appropriée, de telle sorte que les deux composants sont dispersés avec les composants formant le papier et ainsi agissent simultanément l'un avec l'autre et avec les composants de formation du papier.

On a trouvé que, dans un procédé de fabrication du papier utilisant le système gélifiant décrit dans l'invention, le pH de la pâte-mère n'est pas excessivement critique et est en général inférieur à 11, et de préférence entre 5 à 9.

D'autres additifs chimiques pour le papier peuvent être mélangés au sein de la pâte-mère, tels que antimousses, agents de collage, etc.. . A ce sujet, il est important de veiller à ce que la teneur de ces autres agents ne gêne pas la formation de la matrice floculante et que la teneur de(s) agent(s) dans l'eau blanche recyclée n'augmente pas trop jusqu'à gêner la formation de la matrice floculante. Donc, on préférera ajouter le(s) agent(s) en un point du système après la formation de la matrice floculante.

Les améliorations dues au système de rétention sont observées avec un effet du même ordre aussi bien avec des pâtes chimiques que des pâtes mécaniques et thermomécaniques.

A partir des recherches et travaux effectués, il apparaît que les principes de la présente invention sont applicables à la fabrication de tout type et qualité de papier. On citera, par exemple, les papiers impression écriture, les papiers d'emballage, les papiers lamifiés.

Parmi une des possibilités de préparation de type de papier, le papier impression écriture est une des voies donnant des résultats très positifs, c'est-à-dire, phénomène de rétention des charges augmenté et qualités mécaniques du papier améliorées. Dans ce cas, la majorité des charges utilisée est du carbonate de calcium.

La quantité de système de rétention à utiliser varie selon l'effet désiré et les caractéristiques des composants particuliers qui sont choisis dans la préparation dudit système. Par exemple, pour une bentonite aux caractéristiques données dans un système de rétention, si celui-ci contient de la gomme guar cationique avec un D.S. de 0,03 au lieu d'un D.S. de 0,07, il faudra davantage de système de rétention.

Les exemples et tests de laboratoire ci-dessous illustrent, à titre non limitatif, des avantages et propriétés liés à l'utilisation du système de rétention selon l'invention pour la préparation de papier. De bons résultats sont obtenus avec le système de rétention selon l'invention, bien que le galactomannane ne soit pas modifié avec de l'aluminium.

L'utilisation du système de rétention selon la présente invention est notamment comparée aux utilisations du guar seul, d'un système bentonite + amidon, et d'un système bentonite + polyacrylamide.

Tests

Les performances en rétention sont mesurées essentiellement par deux paramètres :

- la rétention : quantité de charges retenues sur la feuille de papier, ou pour la rétention totale, quantité totale de fines particules retenues sur la feuille.
- le drainage : qui caractérise la rapidité avec laquelle l'eau s'écoule de la suspension fibreuse.

Ces deux caractéristiques peuvent être mesurées à l'aide de différentes méthodes :

- Méthode "*Bol BRITT Jar*" : elle permet de mesurer la rétention chimique (totale et charges).
- Méthode *"Shopper-Riegler"* : elle permet de mesurer la rétention chimique et le drainage.

D'autres paramètres peuvent être mesurés par les méthodes suivantes :

- Méthode "Rapid Köthen" : elle permet de donner une mesure relative à la formation de la feuille (norme DIN 54358).
- Mesure de la résistance à la déchirure avec l'appareil "Strengh Tester LLOYD 500".

Méthode dite du "bol BRITT"

Cette méthode consiste à mesurer la rétention chimique des charges en évitant la formation du matelas fibreux responsable d'une rétention mécanique par effet de filtration. Dans le cadre de nos tests, on ajoute à 1000 ml de la dispersion fibres maintenue sous agitation à 500 r.p.m., dans un premier temps le guar cationique dissous puis on ajoute dans un second temps la suspension de bentonite. Puis, on soutire les 200 premiers ml à travers un tamis. En déterminant les quantités respectives de fibres et de charges passées dans le filtrat, on atteint par calcul les valeurs de rétention globales (fibres+charges) et de rétention en charges.

Cette méthode de mesure de la rétention est décrite par K. Britt et J.E. Unbehend dans Research Report 75, 1/10 1981, publié par Empire State Paper Research Institute ESPRA, Syracuse, N.Y. 13210, EUA.

Pour les mesures, on a utilisé un bol de filtration équipé d'une grille d'ouverture de 125 P avec des ouvertures de 75 µm.

Méthode dite de "Shopper-Riegler"

Cette méthode Shopper-Riegler est utilisée selon la norme NFQ 50-003.

Le guar cationique utilisé a un D.S. égale à 0.1 et la bentonite utilisé est le produit Opazil de la société Sud Chemie.

Exemple 1 : Rétention.

Cet exemple montre la rétention chimique obtenue en appliquant le test du bol BRITT.

Différentes formulations avec des pourcentages variables en guar cationique et en bentonite ont été préparées (voir tableau 1 ci-dessous). Les pourcentages sont en poids par rapport au poids de la pâte à papier.

i) Préparation de la suspension-mère et dilution

Le mélange de fibre est constitué de 60% en poids de pulpe chimique d'*Eucalyptus* et 40% en poids de pulpe chimique de longue fibre sulfatée. Ce mélange est obtenu par

raffinage dans un appareil Rieth Hollander jusqu'à 24 SR pour obtenir une pulpe ayant une densité de 3%. Cette pulpe est ensuite diluée à 0.5% avec un pH de l'ordre de 7.

Avant dilution de la pulpe, on ajoute à ce mélange sous agitation 40% en poids de $CaCO_3$ comme charge et 3% en poids de chlorure de polyaluminium. L'agitation est maintenue tout le temps des manipulations afin d'assurer, lors du prélèvement, une parfaite homogénéité.

ii) Test du bol BRITT

On prélève 1000 ml du mélange en suspension préparée. Ces 1000 ml sont introduits dans le bol BRITT sous agitation avec une pâle de type hélice et muni d'une grille 125 P de 75 µm.

La vitesse d'agitation est de l'ordre de 500 r.p.m.

Le guar est ajouté suivi d'une agitation pendant 60 secondes. On introduit alors la bentonite (dans les tests comprenant ce produit). Puis on agite pendant 15 secondes.

On soutire 200 ml du mélange par gravité.

iii) Filtration.

Les 200 ml prélevés sont ensuite filtrés sur BÜCHNER avec des filtres WHATMANN n°42 (filtres sans cendre, préalablement séchés 1 h à 105°C puis pesés à ± 0,0001g).

Le résidu de filtration est ensuite enlevé avec précaution, séché 1 heure à 105°C puis refroidi au dessiccateur et pesé (± 0,0001). Ceci permet le calcul du taux de rétention global.

Le résidu ainsi séché sur filtre est ensuite calciné (selon la Norme Taux de cendres n° NFQ 03-047) pour donner le taux de rétention en charges du mélange.

iv) Calculs et Résultats

Le calcul de la rétention globale est effectué à l'aide de la formule suivante :

- Rétention globale = $\frac{(P1-P2)}{P1} \times 100$

P1 = Poids du mélange (charges+fibres) dans le prélèvement initial.

P2 = Poids du résidu du prélèvement de 200 ml filtré et séché.

Les résultats sont données dans le tableau 1.

Tableau 1

Formulations	% de Guar	% de Bentonite	Gain de Rétention des charges en %
A	0.05	0	10
B	0.075	0	15
C	0.1	0	21
D	0.2	0	27
A'	0.05	0.25	29
B'	0.075	0.25	31
C'	0.1	0.25	33
D'	0.2	0.25	35

Exemple 2 : Drainage.

Cette exemple montre le drainage calculé selon la méthode de Shopper Riegler modifié .

Différentes formulations avec des pourcentages variables en guar cationique et en bentonite ont été préparées (voir tableau 2 ci-dessous). Les pourcentages sont en poids par rapport au poids de la pâte à papier.

i) Test modifié de Shopper-Riegler.

La suspension de mélange de fibre utilisée est identique à celle de l'exemple 1.

L'ajout et le mélange de GUAR et de bentonite sont effectués dans le bol BRITT contenant 1000 ml du mélange en suspension préparée de façon identique à celle de l'exemple 1.

Les 1000 ml sont ensuite transvasés dans la cuve de l'appareil Shopper Riegler. On calcule le temps nécessaire au drainage de 600 ml de solution.

ii) Calculs et résultats.

Le temps mesuré en secondes est celui du degré de drainage.

Pour les résultats, voir tableau 2.

Tableau 2

Formulations	% de Guar	% de Bentonite	Gain de Drainage en %
A	0.05	0	- 4
B	0.075	0	- 8
C	0.1	0	- 8
D	0.2	0	- 5
A'	0.05	0.25	8
B'	0.075	0.25	16
C'	0.1	0.25	23
D'	0.2	0.25	36

Exemple 3 : Comparaison avec polyacrylamide et amidon cationique.

i) Composition de la suspension mère et dilution :

La suspension de fibre est un mélange à 30% de fibres longues, 30% de fibres courtes, 30% de papier cassé couché (= '*coated broke*') et 10 % de $CaCO_3$, son pH est de 7 . Ce mélange provient d'un système haute densité (3,5%) d'une machine à papier.

ii) Produits utilisés :

- 0.075% de guar cationique of D.S. = 0,1 (Meprobond 9806).
- 0.050% de polyacrylamide de haut poids moléculaire (Percoll 292 de la société Allied Colloids).
- 0.500% d'amidon cationique de D.S. = 0.045. (Hicat de la société Roquette).
- 0.300% de bentonite (Opazil).

iii) L'ordre d'addition des produits est identique à celui de l'exemple 1.

iv) Les méthodes de mesures sont identiques à celles des exemples 1 et 2 (Britt Jar et Shopper Riegler). En outre, la résistance à la déchirure (= *'tensile strength'*) est mesurée.

v) Résultats : voir table 3.

Table 3

Change %	Guar	Guar + Bentonite	Polyacrylamide + Bentonite	Amidon cat.+ Bentonite
Rétention	+ 31	+ 58	+ 62	+ 46
Drainage	- 10	+ 33	+ 35	25
Résistance à la déchirure	+ 10	+ 13	+ 2	+ 15

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de papier par formation et séchage d'une pâte à papier aqueuse contenant de la pâte cellulosique et des charges minérales, caractérisé en ce que l'on incorpore dans la pâte-mère avant la formation de la feuille un système de rétention comprenant un galactomannane cationique contenant au moins deux groupes vicinaux et une suspension de bentonite.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de solides du système de rétention est de 0,1 à 5 % en poids par rapport au poids de la pâte à papier.

3. Procédé de fabrication de papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le galactomannane a un degré de substitution d'au moins 0,01 et de préférence, d'au moins 0,05 et pouvant aller jusqu'à 1,0.

4. Procédé de fabrication de papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les charges minérales sont choisies parmi le groupe constitué de kaolin, argile, craie, carbonate de calcium, oxyde de titane, bentonite et leur mélange.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pH de la pâte-mère est maintenu entre 5 et 9.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de solides dans le système de rétention est de 0,02 à 5% en poids, par rapport au poids de la pâte-mère.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport bentonite / galactomannane doit être compris entre 1 et 10 en poids , et de préférence, ce rapport est compris entre 2 et 6, celui-ci dépendant du degré de substitution du galactomannane.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système de rétention, à base de bentonite et de galactomannane, est formé *in situ* dans la pâte à papier.

9. Procédé de fabrication de papier selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la formation *in situ* du système de rétention est effectuée par addition dans un premier temps du galactomannane sous la forme d'une solution aqueuse et addition dans un deuxième temps à la pâte à papier de la solution aqueuse de bentonite dans une cuve de mélange ou en un point du dispositif où il existe une agitation appropriée.

10. Papier susceptible d'être obtenu à partir du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

11. Utilisation du papier selon la revendication 10 comme papier lamifié, papier impression d'écriture ou papier d'emballage.

12. Utilisation du papier selon la revendication 11 comme papier impression écriture.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ional Application No
PCT/FR 99/00969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D21H17/32 D21H17/68 D21H21/10

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)
IPC 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 490 425 A (EKA NOBEL AB) 17 June 1992 cited in the application see the whole document	1,3-5,8, 10
A	US 4 305 781 A (LANGLEY JOHN G ET AL) 15 December 1981 cited in the application see the whole document	
A	US 5 176 891 A (RUSHMERE JOHN D) 5 January 1993 see example 6	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 June 1999	23/06/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Songy, O

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int ional Application No
PCT/FR 99/00969

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0490425 A	17-06-1992	AT 103024 T	15-04-1994
		AU 654306 B	03-11-1994
		AU 8887391 A	18-06-1992
		CA 2057097 A,C	12-06-1992
		DE 69101427 D	21-04-1994
		DE 69101427 T	14-07-1994
		DK 490425 T	09-05-1994
		ES 2051075 T	01-06-1994
		FI 915787 A	12-06-1992
		JP 2609186 B	14-05-1997
		JP 4327293 A	16-11-1992
		KR 9615749 B	20-11-1996
		NO 178470 B	27-12-1995
		PT 99769 A	30-11-1992
		SE 9003954 A	12-06-1992
		US 5277764 A	11-01-1994
US 4305781 A	15-12-1981	AU 539515 B	04-10-1984
		AU 5798780 A	05-11-1981
		CA 1168404 A	05-06-1984
		CA 1255856 B	20-06-1989
		EP 0017353 A	15-10-1980
		FI 800907 A,B	29-09-1980
		JP 1059398 B	18-12-1989
		JP 1573284 C	20-08-1990
		JP 55152899 A	28-11-1980
US 5176891 A	05-01-1993	AT 104252 T	15-04-1994
		AU 3049789 A	11-08-1989
		DE 68914638 D	19-05-1994
		DE 68914638 T	21-07-1994
		EP 0382795 A	22-08-1990
		WO 8906637 A	27-07-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No
PCT/FR 99/00969

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 D21H17/32 D21H17/68 D21H21/10

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)
CIB 6 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 réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 490 425 A (EKA NOBEL AB) 17 juin 1992 cité dans la demande voir le document en entier	1,3-5,8, 10
A	US 4 305 781 A (LANGLEY JOHN G ET AL) 15 décembre 1981 cité dans la demande voir le document en entier	
A	US 5 176 891 A (RUSHMERE JOHN D) 5 janvier 1993 voir exemple 6	

☐ 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 definissant 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'appartenenant 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'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion 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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
15 juin 1999	23/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Songy, O

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de internationale No
PCT/FR 99/00969

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0490425 A	17-06-1992	AT 103024 T	15-04-1994
		AU 654306 B	03-11-1994
		AU 8887391 A	18-06-1992
		CA 2057097 A,C	12-06-1992
		DE 69101427 D	21-04-1994
		DE 69101427 T	14-07-1994
		DK 490425 T	09-05-1994
		ES 2051075 T	01-06-1994
		FI 915787 A	12-06-1992
		JP 2609186 B	14-05-1997
		JP 4327293 A	16-11-1992
		KR 9615749 B	20-11-1996
		NO 178470 B	27-12-1995
		PT 99769 A	30-11-1992
		SE 9003954 A	12-06-1992
		US 5277764 A	11-01-1994
US 4305781 A	15-12-1981	AU 539515 B	04-10-1984
		AU 5798780 A	05-11-1981
		CA 1168404 A	05-06-1984
		CA 1255856 B	20-06-1989
		EP 0017353 A	15-10-1980
		FI 800907 A,B	29-09-1980
		JP 1059398 B	18-12-1989
		JP 1573284 C	20-08-1990
		JP 55152899 A	28-11-1980
US 5176891 A	05-01-1993	AT 104252 T	15-04-1994
		AU 3049789 A	11-08-1989
		DE 68914638 D	19-05-1994
		DE 68914638 T	21-07-1994
		EP 0382795 A	22-08-1990
		WO 8906637 A	27-07-1989