



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

0 145 522
B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
23.03.88

(51) Int. Cl.⁴ : **D 21 H 5/00**, **D 06 N 7/00**,
D 21 D 3/00

(21) Numéro de dépôt : **84401977.8**

(22) Date de dépôt : **04.10.84**

(54) Feuille papetière, son procédé de préparation et ses applications notamment comme produit de substitution des voiles de verre imprégnés.

(30) Priorité : **06.10.83 FR 8315926**

(43) Date de publication de la demande :
19.06.85 Bulletin 85/25

(45) Mention de la délivrance du brevet :
23.03.88 Bulletin 88/12

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(56) Documents cités :
EP-A- 0 006 390
EP-A- 0 027 706
WO-A-80 /015 76
DE-A- 2 730 052
FR-A- 2 357 676
FR-A- 2 388 915
FR-A- 2 410 084
FR-A- 2 458 623
GB-A- 818 652
US-A- 4 274 916
US-A- 4 373 992

(73) Titulaire : **ARJOMARI-PRIOUX**
3 rue du Pont-de-Lodi
F-75006 Paris (FR)

(72) Inventeur : **Fredenucci, Pierre**
Villa des Vames
F-38850 Charavines (FR)

(74) Mandataire : **Hasenrader, Hubert et al**
Cabinet BEAU DE LOMENIE 55, rue d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

EP 0 145 522 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne le domaine des produits de substitution des voiles de verre imprégnés.

Plus précisément, l'invention concerne des produits en feuille obtenus par voie papetière, à forte teneur en latex précipitée dans la masse.

On connaît, selon les documents FR-A-2 531 114 et FR-A-2 535 751, au nom de la demanderesse, des feuilles papetières à très fort taux de latex, utilisables comme produits de substitution des voiles de verre imprégnés.

Les produits décrits dans ces brevets se caractérisent par un niveau très élevé de résistance à la rupture, tant à froid qu'à chaud.

De plus, il est très difficile, après enduction double face par exemple de plastisol (poudre PVC + plastifiant) suivie d'un traitement thermique à 160—200 °C environ, de délaminer le produit composite obtenu.

Le produit obtenu présente de plus une bonne aptitude à la pliabilité.

Ces produits ne contiennent pas de charges, mais peuvent contenir jusqu'à 2/3 en poids de latex. L'Homme de métier sait par ailleurs que l'incorporation de charges dans un produit du type considéré réduit fortement les propriétés mécaniques et notamment la résistance à la délamination.

Cette dernière propriété étant tout à fait essentielle pour l'application recherchée (produit de substitution des voiles de verre imprégnés dans les applications aux revêtements de sol ou muraux), cette connaissance antérieure explique l'absence de charges dans les formules décrites dans les demandes précitées.

Ce préjugé est confirmé par certains essais comparatifs simples montrant que toute tentative d'incorporer des charges est très préjudiciable, notamment à la résistance à la délamination.

On trouvera à cet égard dans les tableaux I et II ci-après la comparaison de formulations typiques des demandes de brevets précitées et des mêmes formulations auxquelles on a tenté d'ajouter des charges.

Le tableau I rassemble les formulations et le tableau II rassemble les résultats.

On tire du tableau II les conclusions suivantes, qui correspondent bien aux connaissances antérieures de l'Homme du métier :

L'ajout de charge conduit à une chute sensible de la résistance à la délamination.

De plus, la forte perte de main apportée par l'ajout de cette charge annule largement l'avantage économique de cette composition chargée, pour un produit qui est vendu à l'épaisseur.

On connaît par ailleurs, par le document FR-A-2458623, une composition à faible taux de latex destinée à la fabrication de feutres minéraux : ces feutres se caractérisent par une mauvaise résistance à la délamination et une stabilité dimensionnelle médiocre.

Le but de l'invention est de proposer une composition de fibres, de charges et de latex permettant d'obtenir des produits contenant un pourcentage élevé de charges (donc très économiques) et présentant cependant, ce qui est surprenant, une résistance à la délamination au moins égale à celle des produits antérieurs.

Selon l'invention, cette composition se caractérise en ce qu'elle contient en parties en poids sec :

- 100 parties d'un mélange de base constitué de :
 - 20 à 40 parties de fibres cellulosiques et minérales,
 - 80 à 60 parties de charges,
 - 40 à 105 parties de latex.

Ces limites peuvent fluctuer en raison de la nature des ingrédients composant le produit et du grammage des produits. La variation de ces paramètres dépendra notamment de l'application et de l'utilisation du produit tant chez les transformateurs que chez les clients. Nous citerons par exemple la nécessité d'éviter le cloquage (« blistering ») des couches de chlorure de polyvinyle déposées par enduction, ou la nécessité de ne pas affecter les propriétés mécaniques.

A la lecture de la présente description et des exemples de réalisation, l'homme de métier saura adapter l'enseignement de l'invention à chaque cas particuliers.

Les fibres non cellulosiques seront de préférence des fibres de verre, ou bien aussi d'autres fibres minérales ou synthétiques telles que laine de roche, fibres de polyester et fibres analogues. Leur rôle principal est d'apporter la stabilité dimensionnelle au support par rapport à l'eau et aux variations de température, ces deux propriétés étant indispensables aux applications envisagées.

Etant donné que pour les applications visées l'invention recherche un haut niveau de stabilité dimensionnelle, il est préférable d'utiliser des fibres cellulosiques faiblement raffinées notamment entre 15 et 35° S.R.

On a utilisé dans les essais des fibres cellulosiques raffinées à 20° S.R., et des fibres de verre de longueur environ 3 ou 4 mm et de diamètre 10-11 µm.

On pourra cependant utiliser des fibres de verre de longueur comprise entre 3 et 12 mm, de préférence 3 et 6 mm, et de diamètre compris entre 5 et 15 µm.

On choisira de préférence un rapport de 40 à 60 parties en poids sec environ de fibres minérales pour

100 parties de fibres de cellulose, notamment lorsque ces fibres minérales sont des fibres de verre dont la longueur est comprise entre 4 et 6 mm.

Il peut être intéressant pour améliorer la formation de la feuille d'utiliser un mélange contenant des fibres minérales courtes. Dans ce cas, pour obtenir la stabilité requise, il sera nécessaire d'augmenter la quantité de fibres minérales par rapport aux fibres cellulosiques. Notamment, lorsque ces fibres minérales courtes sont des fibres de verre de longueur inférieure à 4 mm, on choisira de préférence un mélange contenant 40 à 90 parties en poids de fibres de verre pour 100 parties en poids de fibres cellulosiques.

D'autre part, l'Homme du métier sait que certains traitements chimiques des fibres cellulosiques du support permettent d'améliorer la stabilité dimensionnelle (consulter EP-A-0.018.961 de ROCKWOOL, US-A-4.291.101 de NIPPON OILS AND FATS ou l'article de « Papier, Cartons, Films, complexes » de juin 1979 page 16, colonne 2, paragraphe 2).

Appliquant de tels traitements chimiques sur le support, l'Homme du métier pourra en particulier réduire les quantités de fibres de verre nécessaires à la stabilité dimensionnelle.

On choisira de préférence un rapport de 40 à 60 parties en poids sec environ de fibres minérales pour 100 parties de fibres de cellulose.

De plus, pour faciliter le passage sur machine à papier en partie humide, il est possible si nécessaire (notamment pour les compositions à faible taux de cellulose ou à faible grammage) de rajouter des fibres de renforcement pour augmenter la résistance mécanique humide. A cet effet, on pourra utiliser par exemple des fibres d'alcool de polyvinyle ou de polyoléfines dans des proportions connues de l'homme de métier et correspondant au but recherché. Suivant la teneur de ces fibres de renfort, il est possible de réduire la teneur en cellulose.

Les essais effectués sur un nombre important de latex ont montré que les copolymères vinyliques convenaient le mieux.

On a également obtenu des résultats convenables avec des copolymères styrène-butadiène et des polymères ou copolymères comportant des motifs acryliques.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le latex terpolymère suivant (% en poids) :

	acétate de vinyle	54-60
30	éthylène	10-16
	chlorure de vinyle	27-33

La quantité de latex à introduire en masse est dépendante de la nature de la charge utilisée dans la formulation.

Comme floculants, on pourra notamment utiliser les produits dont la liste est donnée dans les demandes de brevets précitées (cf. tableau III ci-après).

On pourra utiliser également, de manière classique, les adjuvants connus dans le domaine papetier, agents antimousse, colorants, agents de collage, de résistance sèche, humide d'imputrescibilité, etc.

La nature des floculants, leur dose, ainsi que le nombre et le lieu d'introduction peuvent varier en fonction de la nature du latex utilisé, du matériel, du temps de contact entre les produits ; la dose totale de floculants, qui dépend elle-même de la nature de ces floculants (en particulier du poids moléculaire, de l'ionicté, etc.), sera comprise de préférence entre 2 et 20 parties en poids sec, pour 100 parties en poids du latex sec.

Les tableaux et le mode opératoire ci-après fournissent notamment à ce sujet les indications qui permettront à l'homme du métier d'adapter la technique selon l'invention à une variation de ces paramètres.

Le mode opératoire correspondant aux essais présentés dans le tableau IV est le suivant (ajouts dans cet ordre)

50	mélange fibreux :	
	- fibres cellulosiques de résineux, à la soude, blanchies 20° SR	parties en poids (sec)
	- fibres de verre (4,5 mm, 10 µm ; VETROTEX®)	parties en poids (sec)
	fournies par la Société VETROTEX)	parties en poids (sec)
	charges	
55	floculant (polyamine/polyamide-épichlorhydrine) [NADAVIN LTJ]® fournie par : la Société BAYER [temps de contact de 5 min environ]	parties en poids (sec)
	latex (cf. tableau IV) [temps de contact de 5 min environ]	parties en poids (sec)
	floculant ajouté après le latex (polyacrylamide de haut poids moléculaire) en deux stades :	
60	(cf. tableau I) { 1) au cuvier	x ₁ parties en poids (sec)
	{ 2) en tête	x ₂ parties en poids (sec)

x₁ est la quantité nécessaire à la précipitation totale. Le mélange est alors suffisamment stable pour être conduit jusqu'à la partie de tête de la machine où l'on effectue le dernier ajout de floculant ;

x₂ est le pourcentage en poids sec par rapport à la composition totale sèche.

Les compositions utilisées ainsi que les résultats des essais sont rassemblés dans les tableaux IV à XV ci-après ; ces exemples n'ont bien entendu pas le caractère limitatif.

Par une première série d'exemples, on a cherché à montrer l'influence de certains paramètres sur les caractéristiques physiques de la feuille qui sont intéressantes pour concurrencer le voile de verre imprégné.

On a pu constater (tableaux VI et VII) que la nature de la charge minérale utilisée influence considérablement les caractéristiques physiques qui nous intéressent et, notamment la résistance à la délamination du papier enduit sur 2 faces.

Grâce au choix de la charge, il est par ailleurs pensable de diminuer la quantité de latex introduit en masse sans affecter sensiblement la résistance à la délamination du papier enduit sur deux faces et la stabilité dimensionnelle (tableaux VIII et IX).

Il ressort des essais que le carbonate de calcium est à utiliser de préférence aux autres charges minérales.

L'hydroxyde d'alumine qui donne des résultats satisfaisants conviendra pour la fabrication de supports ignifugés.

D'autres essais (tableaux X à XIII ; tableaux VIII et IX : MP 19454 et 19456) ont permis de mettre en évidence l'influence de la floculation en caisse de tête de la machine (ajout 3×2) sur la résistance à la délamination du support enduit sur deux faces.

Un deuxième aspect des essais qui ont été menés a été de mettre en évidence qu'il était possible d'approcher, voire d'atteindre, la stabilité dimensionnelle des voiles de verre imprégnés, en utilisant des compositions à taux plus élevés de fibres de verre (tableaux X, XI, XIV et XV).

Nous rappelons qu'une autre possibilité pour obtenir une meilleure stabilité dimensionnelle est le traitement chimique de la cellulose du support par une size-press appropriée que l'Homme du métier saura adapter en fonction de l'absorption du support et des caractéristiques physiques recherchées.

Un tel traitement permet donc pour une stabilité dimensionnelle comparable de réduire sensiblement la proportion de fibres de verre dans le support.

Cette baisse de la proportion de fibres de verre conduit à un support présentant une plus grande densité et par là une meilleure résistance à la délamination qui permet d'envisager une baisse du taux de latex.

Ces essais ont par ailleurs fait ressortir qu'une résistance à la délamination de 350 à 400 gf/cm ou N/m pour un support enduit sur deux faces rendait ce dernier suffisamment difficile à délaminer pour être substitué aux voiles de verre imprégnés.

Ces résultats expliquent les possibilités d'orientation vers des formules moins riches en latex.

Cependant, les essais MP 19474 et 19487 mettent en évidence la perte de stabilité dimensionnelle lorsque la quantité de latex passe de 42,5 parties en poids (MP 19474) à 37 parties en poids (MP 19487) pour 100 parties en poids de mélange de base.

La stabilité dimensionnelle devient insuffisante pour envisager l'utilisation satisfaisante du support en substitution du voile de verre imprégné.

Selon l'invention, après le « stade 1 » décrit ci-dessus, il est intéressant d'effectuer un traitement complémentaire de « stade 2 » dans le but d'améliorer encore :

- l'état de surface (suppression du peluchage ou extraction des fibres de verre) ;
- les propriétés de « barrière » à l'eau, aux plastifiants ;
- l'imputrescibilité ;
- la résistance mécanique ;
- la rigidité ou la souplesse, donc les caractéristiques de roulage ou de plabilité.

Pour combattre le roulage des produits enduits de plastisol sur une face au recto, on peut effectuer de préférence un traitement du stade 2 sur la face verso.

Ces traitements de stade 2 peuvent être des opérations de couchage, d'imprégnation, de surfaçage, visant à déposer en surface ou à cœur des composants chimiques (par pulvérisation, size-press, coucheuse à lames ou rouleaux, etc.). On citera notamment l'ajout de latex ou de plastifiant par presse-encolleuse (« size-press »).

On pourra aussi effectuer des traitements thermiques et/ou mécaniques, tels que lissage ou calandrage à froid ou à chaud.

L'homme de métier connaît ces techniques et saura choisir les produits à utiliser en fonction de la caractéristique souhaitée.

Le produit sera déposé en général à raison de 10 à 100 g/m² (état humide), soit 2 à 40 g/m² après séchage (de préférence 2 à 20 g/m²) dans le cas d'un traitement sur une seule face, et 3 à 60 g/m² dans le cas d'un traitement sur les deux faces.

Il pourra être ici particulièrement avantageux d'effectuer un traitement de size-press pour améliorer encore la résistance à la délamination, notamment par ajout d'un latex approprié que l'homme de métier saura choisir en fonction du but recherché.

Produits cités dans les tableaux

Fibres de verre A

Fibres VETROTEX[®] de longueur 4,5 mm et de diamètre 10 µm fournies par la Société VETROTEX

Fibres de verre B

Fibres VETROTEX[®] de longueur 3 mm et de diamètre 7 µm.Carbonate de calcium PR.4[®]

5 Carbonate de calcium de la Société BLANCS MINERAUX DE PARIS granulométrie moyenne 3 µm.

Carbonate de calcium OMYALITE 60[®]

Carbonate de calcium de la Société OMYA granulométrie moyenne 1,5 µm.

— Référence des essais

10 F Formettes

MP Machines pilotes

E Essais Industriels

Tableau I

15

1) Composition (parties en poids sec) :

	MP 17062 non chargé	MP 17071 chargé
20	100	140
	Mélange de base (fibres + charge)	
	Mélange fibreux	100
	dont : cellulose (d)	69,2
25	Fibres de verre	30,8
	Charge (talc) (*)	0
	Floculant n° 1 (a)	4
30	Latex (e)	100
	Floculant n° 2 (b)	1,5
	Floculant n° 3 (X) (c) (en tête)	0,4
35	% Latex /mélange de base	100%
	Mélange fibreux	100
	dont : cellulose (d)	69,2
40	dont : fibre verre	30,8
	Charge (talc)	0
	Floculant n° 1 (a)	4
45	Latex (e)	100
	Floculant n° 2 (b)	1
	Floculant n° 3 (c) (X)	0,8
50	% latex/mélange base	100%

Notes :

(X)% en poids sec par rapport à la composition totale sèche.

Fibre de verre : VITROFIL[®] 4 mm fournie par la Société VITROFIL.

La charge, quand elle est présente, est introduite après les fibres et avant le floculant n° 1.

55 (*) Le talc a été utilisé pour son prix de revient particulièrement attractif, mais l'homme de métier saura adapter le procédé pour d'autres charges minérales. A cet effet, on pourra se référer à la liste d'exemples de charges rassemblés dans le tableau VI ci-après.

(a) NADAVIN LT[®] polyamine/polyamide-épichlorhydrine

(b) (c) polyacrylamide de haut poids moléculaire

60 (d) fibres de cellulose de résineux, à la soude, blanchies 25° SR

(e) latex :

copolymère acétate de vinyle 54-60

(% en poids) éthylène 10-16

chlorure de vinyle 27-33

65 E : essai industriel.

Tableau II

		<u>MP 17062</u>	<u>MP 17071</u>		
5	Papier brut				
	Grammage (g/m ²)	225	217		
	Epaisseur (μm)	361	302		
10	Main (cm ³ /g)	1,69	1,39		

		<u>E 1021</u>	<u>E 1043</u>		
15	Papier brut				
	Grammage (g/m ²)	217	241		
	Epaisseur (μm)	337	354		
20	Main (cm ³ /g)	1,55	1,47		
Papier après enduction de PVC double face et gélification à 200°C :					
25	Résistance à la délamination (*)	<u>MP 17062</u> 400 à 350	<u>MP 17071</u> 300 à 350	<u>E 1021</u> 340	<u>E 1043</u> 245

(*) Définition valable pour toute la présente demande.

30 Mesure au dynamomètre exprimant la force exercée sur 1 cm de large pour séparer dans sa masse le support préalablement enduit de PVC sur les deux faces, avec amorce du clivage dans la masse du support. Cette mesure s'exprime en gf/cm ou en N/m en négligeant le facteur de correction 0,981 que ne justifient pas les incertitudes de la mesure.

Tableau III

Agents flocculants ou précipitants.

	Références	Type de flocculants ou précipitants
40	P 1	Sulfate d'aluminium
	P 2	Polychlorure d'aluminium
45	P 3	Aluminate de sodium et de calcium
	P 4	Mélange d'acide polyacrylique et de polyacrylamide en solution à 5-30% (poids/volume)
50	P 5	Polyéthylèneimine en solution à 2-50% (poids/volume)
	P 6	Copolymère d'acrylamide et de β-méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium méthylsulfate
55	P 7	Résine polyamine-épichlorhydrine et de diamine-propylméthylamine en solution à 2-50%
	P 8	Résine polyamide-épichlorhydrine fabriquée à partir d'épichlorhydrine, d'acide adipique, de caprolactame, de diéthylènetriamine et/ou d'éthylènediamine, en solution à 2-50%
60		
	P 9	Résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine fabriquée à partir d'épichlorhydrine, d'ester diméthylque, d'acide adipique et de diéthylènetriamine, en solution à 2-50%
65		

Tableau III (Suite)

Références	Type de floculants ou précipitants
P 10	Résine polyamide-épichlorhydrine fabriquée à partir d'épichlorhydrine, de diéthylènetriamine, d'acide adipique et d'éthylèneimine.
P 11	Résine polyamide-épichlorhydrine fabriquée à partir d'acide adipique, de diéthylènetriamine et d'un mélange d'épichlorhydrine et de diméthylamine en solution à 2-50%
P 12	Résine polyamide-polyamine cationique fabriquée à partir de triéthylènetriamine
P 13	Produits de condensation d'acides sulfoniques aromatiques avec le formaldéhyde
P 14	Acétate d'aluminium
P 15	Formiate d'aluminium
P 16	Mélange d'acétate, sulfate et formiate d'aluminium.

Note : Lorsqu'il est question de solutions, il s'agit de solutions aqueuses.

Tableau IV

Exemples de formulations selon l'invention

Essai	100	MP 17843	MP 18122	MP 18097
Fibres cellulose (parties en poids) sec	mélange de base = 100	13,5 (1)	17,5 (1)	23,2 (1)
Fibres non cellulosiques (")		7,5 (2)	9,7 (2)	14,0 (2)
Charges (")		79 (3)	72,8 (3)	62,8 (3)
Latex (")		56,4 (4)	72,8 (4)	104,7 (4)
. Ajout 1 (")		2	2,5	3,5
Floculants . Ajout 2 (x_1) (")		0,3	0,36	0,52
. Ajout 3 (x_2) (5)		0,25	0,50	0,7

Notes :

(1) Fibres de cellulose de résineux, à la soude, blanchies, raffinées à 20° SR.

(2) Fibres de verre A

(3) Talc

(4) Latex :
terpolymère acétate de vinyle
éthylène

chlorure de vinyle

(5) % en poids sec par rapport à la composition totale sèche.

Tableau V
Propriétés des produits obtenus à partir des formulations

Essais	MP 17843	MP 18122	MP 18097
Caractéristiques :			
<u>Papiers bruts</u>			
(sans étuvage)			
• grammage (g/m^2)	452	312	296
• épaisseur (μm)	495	369	451
• main (cm^3/g)	1,09	1,18	1,52
<u>Papiers enduits de PVC</u>			
- sur 1 face			
Résistance à la délamination	indéla- minable	indéla- minable	indéla- minable
- sur 2 faces			
Résistance à la délamination	>500	>500	indéla- minable
<u>Papier étuvé 2 minutes à 200°C</u>			
- Pliabilité	bonne	bonne	bonne
- Stabilité dimensionnelle dans l'eau 8 minutes sans travers	0,10%	0,13%	0,10%
- Stabilité à l'humidité			
• Allongement sans travers entre 15 et 65%	0,06%	0,07%	0,07%
• Allongement sans travers entre 15 et 95%	0,16%	0,17%	0,19%

Tableau VI

Exemples de formulations selon l'invention

Essai	100	MP 19069	MP 18713	MP 18253
Fibres cellulose (parties en poids)	mélange de base =	17,6 (1)	17,6 (1)	17,6 (1)
sec				
Fibres non cellulosiques (")		9,1 (2)	9,1 (2)	9,1 (2)
Charges (")		73,3 (3)	73,3 (6)	73,3 (7)
Latex (")		73,3 (4)	73,3 (4)	73,3 (4)
. Ajout 1 (")		2,4	2,4	2,4
Floculants . Ajout 2 (x_1) (")		0,37	0,37	0,37
. Ajout 3 (x_2) (5)		0,6	0,5	0,3

Notes :

(1) Fibres de cellulose de résineux, à la soude, blanchies, raffinées à 20° SR.

(2) Fibres de verre A

(3) Carbonate de calcium PR4^s

(4) Latex :

terpolymère acétate de vinyle

éthylène

chlorure de vinyle

(5) % en poids sec par rapport à la composition totale sèche.

(6) Hydroxyde d'aluminium

(7) Talc

(Voir tableau VII p. 10)

Tableau VII
Propriétés des produits obtenus à partir des formulations

Essais	MP 19069	MP 18713	MP 18253
Caractéristiques :			
<u>Papiers bruts</u>			
(sans étuvage)			
• grammage (g/m^2)	314	284	284
• épaisseur (μm)	330	319	301
• main (cm^3/g)	1,05	1,12	1,05
<u>Papiers enduits de PVC</u>			
- sur 1 face			
Résistance à la délamination	indéla- minable	indéla- minable	indéla- minable
- sur 2 faces			
Résistance à la délamination	>1000	900	580
<u>Papier étuvé 2 minutes à 200°C</u>			
- Pliabilité	bonne	bonne	bonne
- Stabilité dimensionnelle dans l'eau 8 minutes sens travers	0,10%	0,08%	0,10%
- Stabilité à l'humidité			
• Allongement sens travers entre 15 et 65%	0,08%	0,07%	0,10%
• Allongement sens travers entre 15 et 95%	0,16%	0,14%	0,17%

Tableau VIII
Exemples de formulations selon l'invention

Essai	MP 19069	MP 19077	MP 19454	MP 19456	MP 19474	MP 19487
Fibres cellulosiques (parties en poids)	17,6(1)	17,6(1)	17,6(1)	17,6(1)	17,6(1)	17,6(1)
Fibres non cellulosiques (")	9,1(2)	9,1(2)	9,1(2)	9,1(2)	9,1(2)	9,1(2)
Charges (")	73,3(3)	73,3(3)	73,3(6)	73,3(6)	73,3(6)	73,3(6)
Latex	73,3(4)	61,1(4)	48,9(4)	48,9(4)	42,8(4)	37 (4)
. Ajout 1 (")	2,4	2,4	2,4	2,4	1,7	1,2
Floculants . Ajout 2 (x ₁) (")	0,37	0,37	0,27	0,27	0,27	0,19
. Ajout 3 (x ₂) (5)	0,6	0,5	0,6	0,3	0,4	0,3

Notes :

- (1) Fibres de cellulose de résineux, à la soude, blanchies, raffinées à 20° SR
- (2) Fibres de verre VETROTEX® A
- (3) Carbonate de Calcium PR 4®
- (4) Latex terpymère acétate de vinyle + éthylène + chlorure de vinyle
- (5) % en poids sec par rapport à la composition totale sèche
- (6) Carbonate de calcium OMYALITE 60®

Tableau IX
Propriétés des produits obtenus à partir des formulations

Essais	MP 19069	MP 19077	MP 19454	MP 19456	MP 19474	MP 19487
Caractéristiques :						
Papiers bruts						
(sans étuvage)						
• grammage (g/m^2)	314	302	258	284	280	273
• épaisseur (μm)	330	298	302	318	314	288
• main (cm^3/g)	1,05	1,00	1,17	1,11	1,12	1,05
Papiers enduits de PVC						
- sur 1 face	Indélami- nable	Indélami- nable	Indélami- nable	Indélami- nable	Indélami- nable	Indélami- nable
Résistance à la délamination						
- sur 2 faces	Indélami- nable (>1000) bonne	Indélami- nable (>1000) bonne	Indélami- nable (>1000) bonne	Indélami- nable (>1000) bonne	Indélami- nable (>1000) bonne	Indélami- nable (>1000) bonne
Résistance à la délamination						
Papier étuvé 2 minutes à 200°C						
- Pliabilité						
- Stabilité dimensionnelle dans l'eau 8 minutes sens travers	0,10%	0,12%	0,10%	0,09%	0,10%	0,14%
- Stabilité à l'humidité	0,08%	0,10%	0,10%	0,11%	0,10%	0,14%
• Allongement sens travers entre 15 et 65%	0,16%	0,20%	0,18%	0,18%	0,17%	0,22%
• Allongement sens travers entre 15 et 95%						

Tableau X

Exemples de formulations selon l'invention

Essai	mélange de base = 100	MP 19377	MP 19378	MP 19379
Fibres cellulose (parties en poids) sec		16,5 (1)	16,5 (1)	16,5 (1)
Fibres non cellulosiques (")		15 (2)	15 (2)	15 (2)
Charges (")		68,5 (3)	68,5 (3)	68,5 (3)
Latex (")		57,1 (4)	57,1 (4)	57,1 (4)
. Ajout 1 (")		2,3	2,3	2,3
Floculants . Ajout 2 (x_1) (")		0,34	0,34	0,34
. Ajout 3 (x_2) (5)		0,5	0,6	0,4

Notes :

(1) Fibres de cellulose de résineux, à la soude, blanchies, raffinées à 20° SR.

(2) Mélange de fibres de verre VETROTEX® en poids commercial 1/2A+1/2B

(3) Carbonate de calcium (OMYALITE 60®)

(4) Latex :

terpolymère acétate de vinyle

éthylène

chlorure de vinyle

(5) % en poids sec par rapport à la composition totale sèche.

(Voir tableau XI p. 14)

Tableau XI
Propriétés des produits obtenus à partir des formulations

Essais	NP 19377	NP 19378	NP 19379
Caractéristiques :			
<u>Papiers bruts</u>			
(sans étuvage)			
• grammage (g/m^2)	285	294	286
• épaisseur (μm)	298	305	315
• main (cm^3/g)	1,04	1,03	1,10
<u>Papiers enduits de PVC</u>			
- sur 1 face			
Résistance à la délamination	indéla- minable	indéla- minable	indéla- minable
- sur 2 faces			
Résistance à la délamination	730	700	800
Papier étuvé 2 minutes à 200°C			
- Pliabilité	bonne	bonne	bonne
- Stabilité dimensionnelle dans l'eau 8 minutes sens travers	< 0,08 %	< 0,08 %	< 0,08 %
- Stabilité à l'humidité			
• Allongement sens travers entre 15 et 65%	0,065%	0,055%	0,06 %
• Allongement sens travers entre 15 et 95%	0,12 %	0,10 %	0,11 %

Tableau XII
Exemples de formulations selon l'invention

Essai	F 270884/1A	F 270884/1B	F 300884/1A	F 300884/1B
Fibres cellulose (parties en poids) sec	16,5 (1)	16,5 (1)	18,1 (1)	18,1 (1)
Fibres non cellulosiques (%)	14,7 (2)	14,7 (2)	16,1 (2)	16,1 (2)
Charges (%)	68,8 (3)	68,8 (3)	65,8 (3)	65,8 (3)
Latex (%)	57,3 (4)	57,3 (4)	53,3 (4)	53,3 (4)
. Ajout 1 (%)	2,3	2,3	2,5	2,5
Floculants . Ajout 2 (x ₁) (%)	0,34	0,34	0,37	0,37
. Ajout 3 (x ₂) (5)	0,75	0,875	0,75	0,875

Notes :

- (1) Fibres de cellulose de résineux, à la soude, blanchies, raffinées à 20° SR.
 (2) Mélange de fibres de verre VETROTEx® 1/3A + 2/3 B
 (3) Carbonate de calcium OMYALITE 60®
 (4) Latex : terpolymère acétate de vinyle, éthylène, chlorure de vinyle
 (5) % en poids sec par rapport à la composition totale sèche.

Tableau XIII
Propriétés des produits obtenus à partir des formulations

Essais	F 270884/1A	F 270884/1B	F 300884/1A	F 300884/1B
Caractéristiques :				
<u>Papiers bruts</u>				
(sans étuvage)				
. grammage (g/m^2)	257	265	256	261
. épaisseur (μm)	271	271	285	277
. main (cm^3/g)	1,05	1,02	1,11	1,06
<u>Papiers enduits de PVC</u>				
- sur 1 face				
Résistance à la délamination	indéla- minable	indéla- minable	indéla- minable	indéla- minable
- sur 2 faces				
Résistance à la délamination	400	indéla- minable	440	indéla- minable
Papier étuvé 2 minutes à 200°C	bonne	bonne	bonne	bonne
- Pliaibilité				
- Stabilité dimensionnelle dans l'eau 8 minutes	-	-	-	-
- Stabilité à l'humidité				
. Allongement sens travers entre 15 et 65%	-	-	-	-
. Allongement sens travers entre 15 et 95%	-	-	-	-

Tableau XIV
Exemples de formulations selon l'invention

Essai	MP 19163	MP 19377	E 1153	E 1145
Fibres cellulosiques (parties en poids)	15,7 (1)	16,5 (1)	16,5 (1)	16,5 (1)
Fibres non cellulosiques (")	18,9 (2)	15 (2)	14,6 (6)	14,6 (7)
Charges	65,4 (3)	68,5 (3)	68,9 (3)	68,9 (3)
Latex	54,5 (4)	57,1 (4)	57,4 (4)	57,4 (4)
. Ajout 1 (")	2,2	2,3	2,3	2,3
Floculants . Ajout 2 (x_1) (")	0,33	0,34	0,34	0,34
. Ajout 3 (x_2) (5)	0,6	0,5	0,4	0,5

Notes :

- (1) Fibres de cellulose de résineux, à la soude, blanchies, raffinées à 20° SR.
- (2) Fibres de verre VETROTEX* : mélange en poids commercial 1/2 A + 1/2 B
- (3) Carbonate de Calcium OMYALITE 60*
- (4) Latex terpolymère acétate de vinyle + éthylène + chlorure de vinyle
- (5) % en poids sec par rapport à la composition totale sèche
- (6) Fibres de verre VETROTEX* : mélange en poids commercial 1/3 A + 2/3 B
- (7) Fibres de verre VETROTEX* : B

Tableau XV

Propriétés des produits obtenus à partir des formulations

Essais	MP 19163	MP 19377	E 1153	E 1145
Caractéristiques :				
<u>Papiers bruts</u>				
(sans étuvage)				
• grammage (g/m^2)	205	285	286	275
• épaisseur (μm)	261	298	288	300
• main (cm^3/g)	1,27	1,04	1,00	1,09
<u>Papiers enduits de PVC</u>				
- sur 1 face				
Résistance à la délamination	indéla- minable	indéla- minable	indéla- minable	indéla- minable
- sur 2 faces				
Résistance à la délamination	515	730	495	450
<u>Papier étuvé 2 minutes à 200°C</u>				
- Pliabilité	bonne	bonne	bonne	bonne
- Stabilité dimensionnelle dans l'eau 8 minutes	<0,08 %	<0,08 %	<0,08 %	<0,08 %
- Stabilité à l'humidité	0,06 %	0,065 %	0,07 %	0,07 %
• Allongement sens travers entre 15 et 65%	0,11 %	0,12 %	0,13 %	0,13 %
• Allongement sens travers entre 15 et 95%				

Tableau XVI

Charges minérales pouvant être utilisées

Références	Type de charge
C1	<u>Talc</u> : Silicate de magnésium complexe - Particules de 1 à 50 μm de préférence 2 à 50 μm - Poids spécifique de 2,7 à 2,8 -
C2	<u>Kaolin</u> : Silicate d'aluminium hydrate complexe - particules de 1 à 50 μm , de préférence 2 à 50 μm - poids spécifique 2,58 -
C3	<u>Carbonate de calcium naturel</u> : particules de 1,5 à 20 μm , de préférence 2 à 20 μm - Poids spécifique : 2,7 -
C4	<u>Carbonate de calcium précipité</u> : particules de 1,5 à 20 μm , de préférence 2 à 20 μm - Poids spécifique : 2,7 -
C5	<u>Sulfate de baryum naturel</u> : particules de 2 à 50 μm - poids spécifique environ 4,4 - 4,5 -
C5	<u>Sulfate de baryum précipité</u> : particules 2 à 20 μm - poids spécifique environ 4,35 -
C6	<u>Silice de diatomées</u> : particules de 2 à 50 μm - poids spécifique environ 2 à 2,3 -
C7	<u>Blanc satin</u> : sulfoaluminate de calcium hydraté
C8	<u>Sulfate de calcium naturel</u> : particules de 2 à 50 μm - poids spécifique environ 2,32 - 2,96 -
C9	<u>Hydroxyde d'aluminium</u> : particules de 2 à 50 μm
C10	<u>Aluminate de sodium et de calcium</u> : particules de 1 à 20 μm - poids spécifique 2,2 -
C11	<u>Silicoaluminate de sodium</u> : particules de 1 à 20 μm - poids spécifique environ 2,12 -
C12	<u>Titane rutile</u> : particules de 0,5 à 10 μm - poids spécifique environ 4,2 -
C13	<u>Titane anatase</u> : particules de 0,5 à 10 μm - poids spécifique environ 3,9 -
C14	Mélanges C1 - C6 (70 : 30) en poids
C15	Mélange C1 - C3 (50 : 50) en poids
C17	Mélange C1 - C12 (95 : 5) en poids
C18	<u>Hydroxyde de magnésium</u> : particules de 2 à 50 μm

Note : Le poids spécifique est exprimé en g/ml.

Revendications

1. Feuille papetière, caractérisée en ce qu'elle contient, en parties en poids sec :
 - 100 parties d'un mélange de base constitué de :
 - 20 à 40 parties de fibres cellulosiques et minérales
 - 80 à 60 parties de charges.
 - 40 à 105 parties de latex.
2. Feuille selon la revendication 1, caractérisée en ce que les fibres minérales représentent en poids sec de 40 à 60% de fibres cellulosiques.
3. Feuille selon la revendication 2, caractérisée en ce que les fibres minérales sont des fibres de verre de longueur comprise entre 4 et 6 mm environ.
4. Feuille selon la revendication 1, caractérisée en ce que les fibres minérales sont des fibres de verre de longueur inférieure à 4 mm environ, le rapport, en poids sec, de fibres minérales sur fibres cellulosiques étant compris entre 40 et 90%.
5. Procédé de fabrication d'une feuille selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on prépare une dispersion aqueuse avec les constituants et dans l'ordre suivant :
 - un mélange fibreux constitué de :
 - fibres cellulosiques raffinées entre 15 et 35° SR
 - fibres minérales
 - des charges
 - un premier flocculant
 - un latex choisi parmi les polymères styrène-butadiène, acryliques et de préférence vinylique, notamment terpolymère chlorure de vinyle/éthylène/acétate de vinyle ou copolymère chlorure de vinyle/acrylate plastifié.
 - un second flocculant de type polyacrylamide ajouté d'une part en cuvier, et d'autre part en caisse de tête et en ce que l'on fait passer cette dispersion aqueuse sur une machine à papier.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le flocculant est choisi parmi les suivants :
 - sulfate d'aluminium
 - polychlorure d'aluminium
 - aluminat de sodium et de calcium
 - mélange d'acide polyacrylique et de polyacrylamide en solution à 5-30% (poids volume)
 - polyéthylèneimine en solution à 2-50% (poids/volume)
 - copolymère d'acrylamide et de B-méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium méthylsulfate
 - résine polyamine-épichlorhydrine et de diamine-propylméthylamine en solution à 2-50%
 - résine polyamide-épichlorhydrine fabriquée à partir d'épichlorhydrine, d'acide adipique, de caprolactame, de diéthylènetriamine et/ou d'éthylènediamine, en solution à 2-50%
 - résine polyamide-polyamine-épichlorhydrine fabriquée à partir d'épichlorhydrine, d'ester diméthylque d'acide adipique et de diéthylènetriamine, en solution à 2-50%
 - résine polyamide-épichlorhydrine fabriquée à partir d'épichlorhydrine de diéthylènetriamine, d'acide adipique et d'éthylèneimine
 - résine polyamide-épichlorhydrine fabriquée à partir d'acide adipique, de diéthylènetriamine et d'un mélange d'épichlorhydrine et de diméthylamine en solution à 2-50%
 - résine polyamide-polyamine cationique fabriquée à partir de triéthylènetriamine
 - produits de condensation d'acides sulfoniques aromatiques avec le formaldéhyde
 - acétate d'aluminium
 - formiate d'aluminium
 - mélange d'acétate, sulfate et formiate d'aluminium.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 6, caractérisé en ce que la feuille obtenue subit un traitement ultérieur consistant en opération(s) de couchage, imprégnation, surfacage, par pulvérisation, size-press, coucheuse à lames ou rouleaux..., et éventuellement des traitements thermiques et/ou mécaniques, tels que lissage ou calandrage à froid ou à chaud.
8. Application des feuilles selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, aux supports d'enduction pour revêtement de sols et muraux plastiques.

Claims

1. Paper sheet, characterised in that it contains, in parts by dry weight :
 - 100 parts of basic mixture composed of :
 - 20 to 40 parts of cellulosic and mineral fibers
 - 80 to 60 parts of fillers
 - 40 to 105 parts of latex.
2. Sheet according to claim 1, characterised in that the inorganic fibers represent in dry weight, between 40 and 60% of cellulosic fibers.

3. Sheet according to claim 2, characterised in that the inorganic fibers are glass fibers of length between about 4 and 6 mm.

4. Sheet according to claim 1, characterised in that the inorganic fibers are glass fibers of length less than about 4 mm, the ratio in dry weight of inorganic fibers to cellulosic fibers being between 40 and 90%.

5. Process for the preparation of a sheet according to any one of claims 1 to 4, characterised in that an aqueous dispersion is prepared with the constituents, and in the following order :

— a fibrous mixture constituted of
cellulosic fibers refined between 15 and 35° SR

10 inorganic fibers

— fillers

— a first flocculant

— a latex selected from the styrene-butadiene, acrylic and preferably vinyl polymers, in particular vinyl chloride/ethylene/vinyl acetate terpolymer or vinyl chloride/plasticized acrylate copolymer

15 — a second flocculant of polyacrylamide type added first in the chest and second in the head and in that said aqueous dispersion is caused to pass on a paper-making machine.

6. Process according to claim 5, characterised in that the flocculant is selected from the following :

— aluminium sulfate

— aluminium polychloride

— sodium and calcium aluminate

20 — mixture of polyacrylic acid and of polyacrylamide in 5-30% solution (weight/volume)

— polyethylenediamine in 2-50% solution (weight/volume)

— copolymer of acrylamide and β -methacryloyloxyethyltrimethylammonium methylsulfate

— polyamine-epichlorohydrin resin and diamine-propylmethylamine in 2-50% solution

25 — polyamide-epichlorohydrin resin manufactured from epichlorohydrin, adipic acid, caprolactame, diethylenetriamine and/or ethylenediamine, in 2-50% solution

— polyamide-polyamine-epichlorohydrin resin manufacture from epichlorohydrin, dimethyl ether, adipic acid and diethylenetriamine, in 2-50% solution

— polyamide-epichlorohydrin resin manufactured from epichlorohydrin, diethylenetriamine, adipic acid and ethyleneimine

30 — polyamide-epichlorohydrin resin manufactured from adipic acid, diethylenetriamine and a mixture of epichlorohydrin and dimethylamine in 2-50% solution

— cationic polyamide-polyamine resin manufactured from triethylenetriamine

— products of condensation of aromatic sulfonic acids with formaldehyde

— aluminium acetate

35 — aluminium formate

— mixture of aluminium acetate, sulfate and formate.

7. Process according to any one of claims 5 to 6, characterised in that the resulting sheet is subsequently subjected to a treatment consisting in coating, impregnating or surfacing operation or operations, by pulverisation, size-press, coating machine with blades or rollers, etc. and optionally heat and/or mechanical treatments such as glazing or cold or hot calendering.

40 8. Application of sheets according to any one of claims 1 to 4 to coating supports for plastic floor and wall coverings.

45 Patentansprüche

1. Papierblatt, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Trockengewichtsanteile enthält :

— 100 Teile einer Grundmischung, die zu :

50 20 bis 40 Teilen aus zelluloseartigen und mineralischen Fasern und zu

80 bis 60 Teilen Schwerstoffen besteht sowie

— 40 bis 105 Teilen Latex.

2. Blatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trockengewicht der Mineralfasern 40 bis 60% der zelluloseartigen Fasern ausmachen.

3. Blatt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralfasern Glasfasern mit einer Länge 55 zwischen ca. 4 und 6 mm sind.

4. Blatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralfasern Glasfasern mit einer Länge unter etwa 4 mm sind, wobei der Anteil des Trockengewichtes der Mineralfasern, bezogen auf die zelluloseartigen Fasern, zwischen 40 und 90% liegt.

5. Verfahren zur Herstellung eines Blattes nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung mit den folgenden Bestandteilen in der folgenden Reihenfolge 60 anrichtet :

— eine Fasermischung, die aus

aufbereiteten zelluloseartigen Fasern zwischen 15 und 350 SR und

Mineralfasern besteht,

65 — Schwerstoffe

— einem ersten Flockungsmittel
 — einem Latex, gewählt aus den Polymeren Styren-Butadien, den acrylischen und vorzugsweise vinylischen Polymeren, insbesondere dem Chlorterpolymeren Vinyl/Athylen/Acetat des Vinyls oder Chlorcopolymeren des plastifizierten Vinyl/Acrylats

— einem zweiten Flockungsmittel vom Polyacrylamidtyp, von dem ein Teil dem Kessel und der andere Teil dem Kopfbereich zugegeben wird, und daß man diese wäßrige Lösung durch eine Papiermaschine verarbeiten läßt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Flockungsmittel aus den folgenden Stoffen gewählt wird :

- Aluminiumsulfat
- Aluminiumpolychlorid
- Natrium- und Kalziumaluminat
- Mischung von Polyacrylsäure und Polyacrylamid in Lösung bei 5 - 30% (Gewicht/Volumen)
- Polyäthylenimin in Lösung bei 2 bis 50% (Gewicht/Volumen)
- Copolymeres des Acrylamids und des B-Methacryloyloxyäthyltrimethylammoniummethylsulfat
- Harz des Polyiminepichlorhydrins und des Diaminpropylmethylamins in Lösung bei 2 - 50%
- Harz des Polyamidepichlorhydrins, hergestellt ausgehend vom Epichlorhydrin, der Adipinsäure, des Caprolactams, des Diäthylentriamins und/oder Athylendiamins, in Lösung bei 2 - 50%
- Harz des Polyamidpolyaminepichlorhydrins, hergestellt ausgehend vom Epichlorhydrin, des Dimethylesters der Adipinsäure und des Diäthylentriamins, in Lösung bei 2 - 50%
- Harz des Polyamidepichlorhydrins, hergestellt ausgehend vom Epichlorhydrin, dem Diäthylentriamin, der Adipinsäure und dem Äthylenimin
- Harz des Polyamidepichlorhydrins, hergestellt ausgehend von der Adipinsäure, dem Diäthylentriamin und einer Mischung von Epichlorhydrin und Dimethylamin in Lösung bei 2 - 50%
- kationisches Polyamid-Polyamin-Harz, hergestellt ausgehend von Triäthylentriamin
- Kondensationsprodukte der aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd
- Aluminiumacetat
- Aluminiumformiat
- Mischung der Acetate, Sulfate und Formiate des Aluminiums.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Blatt einer Endbehandlung unterworfen wird, die aus dem Schritt (den Schritten) der Beschichtung, Imprägnierung, Oberflächenbehandlung, durch Behandeln mit Pulver, Kleisterpressen, Beschichten durch Streichen oder Rollen... und gegebenenfalls thermischen und/oder mechanischen Behandlungen, wie dem Glätten oder Kalandrieren im kalten oder heißen Zustand, besteht.

8. Verwendung der Blätter nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Träger des Putzes, um Böden und Wände aus Kunststoff zu bedecken.