



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ³: D21D 3/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 81/00268 (43) Date de publication internationale: 5 février 1981 (05.02.81)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR80/00115 (22) Date de dépôt international: 8 juillet 1980 (08.07.80) (31) Numéro de la demande prioritaire: 79/17910 (32) Date de priorité: 10 juillet 1979 (10.07.79) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ARJO-MARI-PRIOUX [FR/FR]; 3, rue du Pont-de-Lodi, F-75006 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DAILLY, Christian [FR/FR]; 24 bis avenue Perdrige, F-93360 Neuilly Plaisance (FR). GOMEZ, Daniel [FR/FR]; 8/10 allée Pont Rouge, F-40200 Mimizan (FR).		(74) Mandataires: de HASS, Michel etc.; Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BR, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK, FR (brevet européen), GB (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale</i>
(54) Title: SHEET PRODUCTS AND PREPARATION PROCESS THEREOF (54) Titre: PRODUITS EN FEUILLE ET LEUR PROCÉDE DE PREPARATION (57) Abstract A new process for preparing, by means of a paper manufacturing technique, a thermoplastic sheet reinforced with cellulose fibers, wherein a thermoplastic powder and cellulose fibers are used in association, if necessary with other fibers said process being characterized in that (1) an aqueous suspension is prepared from a base mixture (selected among (i) the fibers and the pulverulent thermoplastic substance when there is no non-binding mineral charge, and (ii) the fibers, the pulverulent thermoplastic substance and the non-binding mineral charge when the latter is present), an organic binder and a flocculating agent, and by means of the suspension thus obtained, a sheet is formed by wet process, and it is then wrung and dried and (2) if necessary, the thermoplastic sheet thus obtained is subjected to at least a complementary treatment, the weight ratio of pulverulent thermoplastic substance to fibers being comprised between .3 and 95. Thermoplastic reinforced sheet as a new industrial product and application thereof particularly in the field of transformation of plastic materials. (57) Abrégé Procédé de préparation par voie papetière d'une feuille thermoplastique armée de fibres cellulosiques, dans lequel on utilise une poudre thermoplastique et des fibres cellulosiques en association, le cas échéant, avec d'autres fibres, ledit procédé étant caractérisé en ce que (1) on prépare une suspension aqueuse à partir d'un mélange de base (choisi parmi l'ensemble constitué par (i) les fibres et la substance thermoplastique en poudre quand il n'y a pas de charge minérale non liante, et (ii) les fibres, la substance thermoplastique en poudre et la charge minérale non liante quand celle-ci est présente), d'un liant organique et d'un agent flocculant, puis forme, au moyen de la suspension ainsi obtenue, une feuille par voie humide que l'on essore et sèche et (2) si nécessaire, on soumet la feuille thermoplastique ainsi obtenue à au moins un traitement complémentaire, le rapport pondéral substance thermoplastique en poudre-fibres étant compris entre 0,3 et 95. Elle concerne également ladite feuille thermoplastique armée en tant que produit industriel nouveau et son application, notamment, dans le domaine de la transformation des matières plastiques.		

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.

AT	Autriche	KP	République populaire démocratique de Corée
AU	Australie	LI	Liechtenstein
BR	Brésil	LU	Luxembourg
CF	République Centrafricaine	MC	Monaco
CG	Congo	MG	Madagascar
CH	Suisse	MW	Malawi
CM	Cameroun	NL	Pays-Bas
DE	Allemagne, République fédérale d'	NO	Norvège
DK	Danemark	RO	Roumanie
FI	Finlande	SE	Suède
FR	France	SN	Sénégal
GA	Gabon	SU	Union soviétique
GB	Royaume-Uni	TD	Tchad
HU	Hongrie	TG	Togo
JP	Japon	US	Etats-Unis d'Amérique

PRODUITS EN FEUILLE ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention concerne de nouveaux produits en
5 feuille contenant un thermoplastique et des fibres cellulosiques;
elle concerne également un procédé de préparation desdits produits
nouveaux et les applications desdits produits nouveaux.

On a déjà préconisé l'amélioration de certaines propriétés
des substances thermoplastiques en y incorporant des fibres de module
10 d'élasticité élevé. C'est ainsi que des fibres de verre, de carbone,
d'amiante et de bore sont couramment utilisées pour renforcer
certaines substances thermoplastiques, telles que les polyamides,
polycarbonates, polyalkylènes (polyéthylènes et polypropylènes),
polyesters, polystyrènes, dans le but d'augmenter la rigidité, la
15 résistance aux chocs, la résistance à la traction et d'améliorer la
stabilité dimensionnelle.

Par ailleurs, on sait que l'on a déjà utilisé des fibres
cellulosiques pour renforcer les substances thermodurcissables,
telles que les résines urée-formaldéhyde et mélamine-formaldéhyde,
20 qui possèdent une bonne affinité chimique pour la cellulose, circons-
tance qui favorise la dispersion des fibres cellulosiques au sein
du polymère (voir à cet effet le brevet britannique n° 1 319 371 qui
décrit la préparation d'une feuille à partir de fibres cellulosiques
et d'une charge organique en poudre constituée par un polymère urée-
25 formaldéhyde).

On a enfin préconisé, notamment dans le brevet français
70 31148, un procédé de fabrication d'une feuille papetière, à base
de fibres de cellulose, pouvant contenir des quantités substantielles
d'un polymère naturel ou synthétique finement divisé.

30 Ainsi, les matériaux connus à base de fibres et de
matière plastique se situent dans deux classes différentes : l'une
consistant à renforcer un matériau thermoplastique avec des quantités
relativement faibles d'une fibre renforçante, l'autre consistant à
modifier les propriétés d'un papier à base de fibres cellulosiques
35 par l'incorporation, dans ce papier, d'une certaine quantité d'un
matériau thermoplastique.



La présente invention se situe dans le domaine technique consistant dans le renforcement d'un matériau thermoplastique en utilisant des fibres cellulosiques.

Ainsi, la présente invention décrit une solution technique
5 nouvelle pour résoudre le problème de la dispersion de fibres
cellulosiques au sein d'un polymère thermoplastique, qui consiste à
opérer dans un milieu où lesdites fibres cellulosiques sont aisément
dispersibles : on forme une feuille par voie papetière à partir d'une
suspension aqueuse comprenant les fibres cellulosiques et la substance
10 thermoplastique sous forme de poudre, d'une part, et d'autres ingréd-
ients essentiels (liant et foculant comme indiqué ci-après), d'autre
part.

Un des buts de l'invention est de proposer une feuille
thermoplastique ayant des propriétés mécaniques améliorées et plus
15 précisément les propriétés importantes que sont la rigidité, la résis-
tance à la traction, la résistance aux chocs et la stabilité dimen-
sionnelle.

Un autre but de l'invention est d'obtenir au moyen d'une
machine à papier une feuille thermoplastique qui, après avoir été
20 formée et séchée, est susceptible d'être soumise à un traitement
complémentaire (tel qu'imprégnation, couchage, lissage) classique
en papeterie.

Un autre but de l'invention est d'améliorer la stabilité
dimensionnelle, la cohésion interne à l'état sec et humide, la
25 souplesse et la résistance au pliage d'un substrat en feuille
thermoplastique pouvant être notamment utilisé comme support
d'enduction pour panneaux de revêtement et, en particulier, pour
revêtement de sol.

Un autre but de l'invention est de proposer un nouveau
30 matériau aux industries transformatrices de matière plastique sous
forme de granulés obtenus par déchiquetage et granulation de la
feuille thermoplastique fabriquée sur machine à papier selon le
procédé.

Parmi les avantages de l'invention, on peut notamment
35 mentionner :

- les économies de matière thermoplastique résultant de
l'emploi de matériaux aux propriétés renforcées;



- les économies sur les coûts de production résultant de l'utilisation de machines à forte production horaire (machines à papier) en remplacement des machines à fabriquer les feuilles thermoplastiques par calandrage, extrusion ou enduction.

5 Parmi les applications de l'invention, on peut notamment mentionner :

- l'utilisation de la feuille thermoplastique fabriquée sur machine à papier comme support d'enduction de PVC plastifié pour revêtement de sol lorsque la substance thermoplastique introduite
10 dans la feuille est le PVC et que la feuille est chargée et plastifiée;

- l'utilisation de la feuille thermoplastique fabriquée sur machine à papier comme matériau de calandrage;

- l'utilisation de la feuille thermoplastique fabriquée
15 sur machine à papier comme matériau de thermoformage;

- l'utilisation de la feuille thermoplastique comme support d'enduction ou couchage pour impression-écriture;

- la transformation de la feuille thermoplastique fabriquée sur machine à papier par déchiquetage et, éventuellement, granulation,
20 en une matière première pour la mise en oeuvre par extrusion, extrusion-soufflage, injection, moulage.

Les matériaux en feuille selon la présente invention sont caractérisés en ce qu'ils comportent :

- les constituants d'un mélange de base comportant
25 5 à 30% en poids de fibres cellulosiques, 95 à 70% en poids d'une poudre de matériau thermoplastique; et
- les éléments indispensables pour la préparation d'une feuille formable par application des techniques papières, à savoir essentiellement au moins un liant
30 organique et au moins un agent de floculation.

On peut, selon l'invention, utiliser n'importe quelle fibre cellulosique ou des mélanges de ces fibres. Mais les fibres cellulosiques préférées sont celles qui sont raffinées à un degré Shopper-Riegler (S.R.) compris entre 15 et 65. On choisira avant-
35 geusement des fibres de résineux, car elles sont plus résistantes que celles de feuillus.

Il est possible de remplacer une partie des fibres cellulosiques qui constituent le mélange de base par des fibres minérales ou organiques, naturelles ou synthétiques. Ainsi, dans les matériaux selon l'invention, 30% environ des fibres pourront
5 être non cellulosiques.

Dans le tableau I ci-après, on a fourni une liste de fibres cellulosiques ou non cellulosiques utilisables dans le cadre de l'invention.

Parmi les fibres non cellulosiques, on mentionnera en
10 particulier l'utilisation possible de fibres de verre qui présentent un intérêt tout particulier du fait qu'elles confèrent aux produits en feuille selon l'invention une stabilité dimensionnelle tout à fait remarquable. Lorsqu'on veut utiliser des quantités notables de ces fibres de verre, il est apparu souhaitable d'employer simultanément
15 des fibres d'alcool polyvinylique, insolubles dans l'eau froide, qui ont pour fonction de faciliter la dispersion des fibres de verre dans les suspensions aqueuses.

Des mélanges de fibres particulièrement intéressants sont constitués d'environ 14 parties de fibres cellulosiques, 2 parties de
20 fibres de verre et éventuellement 1 partie de fibres d'alcool polyvinylique.

Toutes les substances thermoplastiques en poudre (également appelées ici polymères thermoplastiques) conviennent pour l'élaboration de la feuille thermoplastique selon l'invention et,
25 en particulier, le chlorure de polyvinyle (PVC), l'acétate de polyvinyle (PVA), les polyalkylènes - notamment le polyéthylène haute densité (PEhd), le polyéthylène basse densité (Pebd), le polypropylène (PPhd; PPbd), le polybutadiène et le polyisoprène -, le polystyrène (PS), les polyamides (PA), les polymères et copolymères
30 obtenus notamment à partir de l'acrylonitrile, des acides acrylique et méthacrylique et de leurs esters, le polycarbonate (PC), le polyacétal et les polyesters thermoplastiques. Parmi les copolymères qui conviennent, on peut notamment mentionner les copolymères acrylonitrile-styrène, méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène,
35 styrène-butadiène, ABS. Le cas échéant, la substance thermoplastique pourra être préalablement associée à un plastifiant. La substance préférée est le PVC éventuellement plastifié.



Les poudres thermoplastiques peuvent être avantageusement utilisées brutes de polymérisation lorsque leur granulométrie est appropriée. A défaut, il est nécessaire de les broyer pour obtenir la granulométrie désirée. Les matières plastiques de récupération
5 conviennent également à condition qu'elles soient correctement broyées. On choisira de préférence des poudres thermoplastiques de granulométrie inférieure ou égale à 500 microns.

De plus, une partie de la poudre de matériau thermoplastique utilisée dans le mélange de base peut être remplacée par une
10 charge minérale non liante. Une liste des charges minérales non liantes est donnée, en exemple, dans le tableau IV ci-après. Ces charges, utilisées couramment dans l'industrie papetière, ont des particules de dimensions (diamètre moyen) au plus égales à 80 microns. La quantité de charge non liante sera au plus de 40% en poids par
15 rapport au poids du matériau thermoplastique en poudre.

Les matériaux selon l'invention comporteront au moins un liant organique indispensable pour la constitution de la feuille selon la technique papetière.

Le liant organique assure la liaison des constituants de
20 la feuille thermoplastique entre eux et peut renforcer, le cas échéant, les propriétés physiques de la feuille. Parmi les liants qui conviennent, on peut notamment citer ceux du tableau II ci-après. Les liants préférés sont les latex (acryliques, styrène-butadiène) et l'amidon, notamment l'amidon comprenant, dans son constituant
25 polymère linéaire (c'est-à-dire l'amylose), 50 à 6 000 motifs anhydroglucose par molécule tel que, par exemple, la fécule native (obtenue à partir de la pomme de terre) et l'amidon natif de maïs qui renferment 100 à 6 000 motifs anhydroglucose (dans le polymère linéaire) par molécule, et les amidons modifiés par voie chimique
30 ou enzymatique qui renferment 50 à 3 000 motifs anhydroglucose (dans le polymère linéaire) par molécule.

La quantité de liant utilisable est de 0,2 à environ
30 parties en poids sec (avantageusement 2 à 10 parties en poids sec) pour 100 parties du mélange de base (fibres et poudre thermoplastique, éventuellement charge minérale).
35

Les matériaux selon l'invention comporteront également au moins un flocculant indispensable pour la constitution de la feuille selon la technique papetière.

Parmi les flocculants qui conviennent, on peut notamment
5 mentionner les sels métalliques, tels que notamment les sels d'aluminium, de fer (II), de fer (III), de zinc et de chrome, tels que les halogénures, sulfates et phosphates et les autres substances indiquées dans le tableau III ci-après. Le flocculant préféré selon l'invention est le polychlorure d'aluminium qui est une substance
10 également connue sous le nom d'hydroxychlorure d'aluminium, qui a pour formule générale $(OH)_y Al_x Cl_{z-y-x}$ et qui est notamment commercialisée par la Société Pêchiney Ugine Kuhlmann sous le nom de marque "WAC".

Le ou les flocculants seront, selon le procédé de l'invention,
15 tions, utilisés en deux fractions.

La première fraction du flocculant, qui est introduite avant le liant, et le liant assurent une première agglomération des constituants du mélange de base. La deuxième fraction du flocculant a pour objet de renforcer la cohésion des constituants du mélange de
20 base et améliorer ainsi la rétention sur la machine à papier et la résistance des floccs. Bien entendu, on peut utiliser soit le même agent flocculant avant et après le liant, soit encore des agents flocculants différents, soit enfin des mélanges d'agents flocculants.

La quantité de flocculant utilisable est, au total, de
25 0,02 à environ 10 parties pour 100 parties du mélange de base.

D'autres adjuvants classiques en papeterie, tels que des agents hydrofugeants, des agents lubrifiants, des agents antimousse ou brise-mousse, des colorants, des azurants optiques, des antioxydants, peuvent être présents dans les feuilles selon l'invention.

30 Le tableau V ci-après fournit une liste non limitative des agents hydrofugeants (les produits préférés étant les produits H 1 et H 4 dudit tableau).

Le tableau VII ci-après fournit une liste non limitative d'agents auxiliaires éventuellement utilisables selon l'invention.

35 On sait par ailleurs qu'un certain nombre de matériaux plastiques ne présentent des propriétés optimales que dans la mesure



où ces matériaux sont plastifiés. Il est donc possible d'introduire en outre dans les produits selon l'invention de 10 à 100% en poids, par rapport au poids du matériau thermoplastique (plus particulièrement dans le cas du PVC), de plastifiant.

5 En pratique, il est connu que la plastification des matériaux thermoplastiques peut être réalisée soit par plastification interne, soit par plastification externe.

La plastification interne est réalisée au cours de la fabrication de la matière thermoplastique par copolymérisation de polymères "souples" et "durs".

La plastification externe est réalisée en incorporant à la matière thermoplastique un agent possédant un bon pouvoir solvant et gonflant vis-à-vis de ladite matière thermoplastique mise en oeuvre.

On peut, selon la présente invention, réaliser la plastification par l'un ou l'autre mode décrit ci-dessus. Les plastifiants externes utilisables, notamment dans le cas du PVC, sont les esters adipiques (adipate de dibutyle, adipate de benzyloctyle), les esters phosphoriques (phosphates de tricrésyle, de triphényle, de diphénylsylénile, de trichloréthyle, de diphényloctyle, de trioctyle), les esters phtaliques (phtalates de diméthyle, de diéthyle, de dibutyle, de dinonyl, de benzylbutyle, de dicyclohexyle), les esters sulfoniques, les paraffines chlorées. Avec la poudre de PVC, on utilisera de préférence le di-(2-éthylhexyl)-phtalate (en abrégé DOP).

La présente invention concerne également un procédé pour la préparation des feuilles telles que décrites ci-dessus.

Le procédé selon l'invention de préparation par voie papetière d'une feuille thermoplastique armée de fibres cellulosiques, dans lequel on utilise une poudre thermoplastique et des fibres cellulosiques, est caractérisé en ce que :

30 1) on prépare une suspension aqueuse à partir d'un mélange de base [choisi parmi l'ensemble constitué par (i) les fibres et la substance thermoplastique en poudre quand il n'y a pas de charge minérale non liante et (ii) les fibres, la substance thermoplastique en poudre et la charge minérale non liante quand celle-ci est présente], d'un liant organique et d'un agent flocculant, puis forme, au moyen de la suspension ainsi obtenue, une feuille par voie humide que l'on essore et sèche; et



2) si nécessaire, on soumet la feuille thermoplastique ainsi obtenue à au moins un traitement complémentaire.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre au stade 1) à partir de quatre moyens essentiels, à savoir les fibres cellulosiques, la substance thermoplastique en poudre, le liant organique et l'agent flocculant. D'autres moyens peuvent intervenir au stade 1), à savoir une charge minérale non liante, un agent plastifiant, un agent antistatique, un agent antioxydant, un agent porophore (qui joue notamment le rôle d'agent d'expansion, en particulier pour le PVC), un agent dispersant (pour la substance thermoplastique), un agent émulsifiant (pour émulsionner l'agent plastifiant) et un ou plusieurs adjuvants classiques en papeterie, tels que les agents hydrofugeants, les agents antimousse et/ou brise-mousse, les colorants, les azurants optiques, les agents de rétention, les agents lubrifiants.

Pour mettre en oeuvre le stade 1), il est important de ne pas introduire dans la suspension aqueuse du mélange de base (en abrégé MB) la totalité du flocculant avant le liant organique. Il est plutôt recommandé, pour réduire les pertes sous toile, soit d'introduire le flocculant après le liant, soit de préférence d'introduire une partie de l'agent flocculant avant l'ajout du liant, puis le reste après le liant.

Bien évidemment, les quantités relatives des divers constituants (fibres, poudre de matière thermoplastique, éventuellement charge non liante, flocculant, liant, nouveau flocculant et autres additifs) doivent être conformes à ce qui est mentionné ci-dessus.

Selon une caractéristique spécifique du stade 1), on introduit 0,02 à 10 parties en poids d'agent flocculant pour 100 parties en poids de MB. De préférence, on introduira dans la suspension aqueuse comprenant 100 parties en poids de MB :

- (i) 0,01 à 4 parties (avantageusement 0,01 à 3 parties) en poids d'agent flocculant,
- (ii) le liant organique,
- (iii) 0,01 à 6 parties (avantageusement 0,01 à 5 parties) en poids d'agent flocculant.



Le polymère thermoplastique peut être utilisé soit sous forme d'une poudre sèche, soit sous forme d'une dispersion dans l'eau; dans ce dernier cas, la dispersion pourra comporter une faible proportion, par exemple de 0,1 à 1%, d'un agent dispersant.

- 5 Pour l'incorporation de plastifiant dans la feuille thermoplastique (notamment par un traitement de surface), il est avantageux d'émulsionner le plastifiant au moyen d'un émulsifiant classique de l'industrie textile ou papetière. On choisira par exemple les dérivés d'éther d'éthylpolyglycol particulièrement intéressants
- 10 pour l'obtention d'émulsion aqueuse homogène et stable. La dose d'agent émulsifiant sera de l'ordre de 0,05 à 2% en poids, par rapport au poids du plastifiant. L'émulsification s'obtient en ajoutant le plastifiant dans de l'eau contenant l'agent émulsifiant et en bras-
- 15 mélange à concentration variable de dioctylphtalate dans l'eau contiendra, par exemple, de 100 à 990 g de dioctylphtalate pour 1000 g de mélange. Cette technique est particulièrement intéressante lorsque le plastifiant est ajouté au stade 1) du procédé.

- 20 Mais le procédé le plus intéressant pour l'incorporation du plastifiant est de réaliser cette incorporation au stade 2) du procédé en utilisant la technique dite du size-press telle que mentionnée ci-après.

- Le cas échéant, on pourra introduire au stade 1) un agent antioxydant pour éviter le vieillissement de la substance thermo-
- 25 plastique entrant dans la feuille thermoplastique selon l'invention, en particulier pour prévenir les craquelures superficielles du polystyrène, le jaunissement et la diminution des propriétés mécaniques du PVC, sous l'action des rayons UV. Parmi les agents antioxydants qui conviennent, on peut utiliser le 2-(2-hydroxy-5-méthylphényl)-2H-
- 30 benzotriazole, de préférence à la dose de 0,1 à 5% en poids, par rapport au poids de la substance thermoplastique en poudre.

Si nécessaire, on introduira soit au stade 1), soit au stade 2) un agent antistatique.

- D'autres adjuvants classiques en papeterie peuvent
- 35 intervenir, le cas échéant, au stade 1) tels que, par exemple, les agents hydrofugeants (également appelés agents de collage), les



agents lubrifiants, les agents antimousse ou brise-mousse, les colorants, les azurants optiques. Parmi les hydrofugeants qui conviennent, on peut notamment citer ceux du tableau V ci-après et, parmi les agents auxiliaires, ceux cités dans le tableau VII donné ci-après.

5 L'agent hydrofugeant est préférentiellement introduit au stade 1) après le liant organique et avant la 2e fraction de flocculant. La quantité d'agent hydrofugeant peut être comprise entre 0,05 et 10 (avantageusement entre 0,05 et 5 et, de préférence, entre 0,1 et 3) parties en poids sec pour 100 parties en poids de MB. Les agents
10 hydrofugeants préférés sont les produits H 1 et H 4 du tableau V ci-après.

Si nécessaire, on introduit au stade 1), en même temps que l'agent hydrofugeant ou après celui-ci, au moins un agent auxiliaire choisi notamment parmi l'ensemble constitué par les agents de résis-
15 tance à l'état humide (0,1 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids de MB), les agents antimousse (0,05 à 0,2 partie en poids pour 100 parties en poids de MB), les colorants (en quantité suffisante pour l'effet désiré), les agents fongicides et, le cas échéant, les agents lubrifiants (0,2 à 5 parties en poids pour 100 parties en
20 poids de MB).

Par la mise en oeuvre du stade 1), on obtient une feuille thermoplastique ayant un grammage compris entre 15 et 1500 g/m².

La feuille obtenue au stade 1) est soumise, si nécessaire, au stade 2) à un ou plusieurs traitements complémentaires, sur machine
25 à papier ou hors machine à papier pour notamment :

- améliorer l'aspect, l'uni de surface, augmenter la résistance superficielle et uniformiser les propriétés mécaniques,
- renforcer la rigidité ou la souplesse,
- 30 - obtenir les propriétés particulières telles qu'ignifugation, antiadhérence, ingraissabilité, thermoscellabilité et des effets spéciaux, tels qu'effets barrières et imputrescibilité (résistance aux bactéries et aux champignons).

Les moyens à mettre en oeuvre, dans ce but, sont notamment la size-press, ou presse encolleuse, les coucheuses à rouleaux (roll coater, reverse roll), les coucheuses à lames métalliques, à lame d'air, ou encore les coucheuses à racle. A ces moyens, s'ajoutent les moyens de transformation pour l'exploitation de la thermoplastification sur machine à papier ou hors machine à papier (four à air chaud, four à gaz, infrarouge, calandrage à chaud) et pour l'amélioration de l'uni de surface : lissage, calandrage et/ou grainage.

- 10 D'une manière générale, le stade 2) pourra comprendre l'apport d'au moins une substance choisie parmi l'ensemble constitué par les charges minérales, les liants organiques, les plastifiants, les antioxydants, les antistatiques et les adjuvants classiques de la papeterie, tels que notamment les agents d'encollage, les agents
15 dispersants, les pigments, les agents fluorescents, les colorants de nuance, les agents lubrifiants, les agents modificateurs de viscosité, les agents antimousse, les agents insolubilisants et les antibiotiques au moyen d'un bain aqueux de 10 à 600 g/l. Bien entendu, le stade 2) sera mis en oeuvre en fonction des objectifs
20 recherchés.

- Du point de vue pratique, on pourra utiliser au stade 2) au moins un liant, notamment un liant du tableau VI ci-après et, le cas échéant, au moins une substance choisie parmi les charges minérales non liantes (telles que décrites ci-dessus au stade 1)),
25 les agents auxiliaires (tels que ceux donnés dans le tableau VII ci-après), les plastifiants et les émulsifiants pour plastifiants.

- La quantité de matières sèches pouvant être déposée au stade 2) est comprise notamment entre 1 et 200 g/m², compte tenu des différents moyens d'enduction utilisables et des propriétés
30 finales requises. A titre indicatif, en size-press non pigmentée, on pourra appliquer 1 à 10 g/m² de matières sèches. Par couchage pigmenté avec une racle Champion, on pourra appliquer entre 3 et 30 g/m² de matières sèches sur une face en un seul passage. Sur une lame d'air, on pourra appliquer 5 à 40 g/m² de matières sèches sur
35 une face en un seul passage. En lame traînante rigide ou souple, on pourra appliquer 5 à 40 g/m² de matières sèches sur une face en un seul passage.

Les modalités opératoires du stade 2) pour l'apport des agents mentionnés ci-dessus sont celles décrites dans la demande de brevet européen n° 79 400405.1 du 19 juin 1979.

Le meilleur mode de mise en oeuvre du procédé selon
5 l'invention a été décrit ci-après.

Le stade 1) comprend les étapes suivantes.

a) On introduit sous agitation dans une suspension aqueuse de fibres à 10-50 g/l (fibres cellulosiques raffinées à un degré SR compris entre 15 et 65 associées, le cas échéant, à d'autres fibres,
10 notamment des fibres de verre et de PVA) la substance thermoplastique en poudre ayant une granulométrie inférieure ou égale à 500 microns (si nécessaire ladite substance thermoplastique a été préalablement dispersée dans de l'eau au moyen d'un agent dispersant).

b) Le cas échéant, on ajoute à la suspension obtenue
15 une charge minérale non liante.

c) On dilue le flocculant dans l'eau de 1 à 10 fois. Il s'agit ici d'un flocculant de préférence minéral (polychlorure d'aluminium) que l'on introduit dans la suspension résultante à raison de 0,01 à 4 parties (de préférence 0,01 à 3 parties) en poids pour
20 100 parties en poids de MB.

d) Le liant (qui peut être notamment de l'amidon natif préalablement cuit à 80-90°C, ou un latex en émulsion aqueuse à la concentration de 15 à 100 g/l) est alors incorporé dans la suspension résultante sous agitation soit en discontinu, soit de préférence en
25 continu dans les circuits de tête de la machine à papier.

e) Peuvent être alors incorporés soit en discontinu dans le cuvier de mélange, soit en continu dans les circuits de tête : un agent antioxygène, un agent antistatique, un agent d'hydrofugation, un agent d'azurage, un ou des colorants, un agent antimousse
30 et, éventuellement, le lubrifiant.

f) On introduit ensuite la deuxième fraction de l'agent flocculant, avant la caisse de tête, à raison de 0,01 à 6 parties (de préférence 0,01 à 5 parties) en poids pour 100 parties en poids de MB. Le flocculant joue à ce stade un rôle important sur la flocu-
35 lation, la rétention et l'égouttage. Ces deux dernières propriétés peuvent être, le cas échéant, améliorées en ajoutant également un agent de rétention classique de la papeterie.



g) La suspension résultante est introduite dans la caisse de tête et on forme une feuille thermoplastique par essorage sur une toile telle que décrite, par exemple, dans la demande de brevet européen précitée.

5 h) Après le passage sur la toile, on procède à un pressage classique en partie humide au moyen d'une ou plusieurs presses multiples (habillées ou nues) au séchage à une température de l'ordre de 100 à 150°C et, le cas échéant, à l'exploitation de la thermoplastification (par exemple traitement à 130-280°C).

10 La feuille obtenue au stade 1) qui a un grammage compris entre 15 et 1500 g/m² est soumise, le cas échéant, au stade 2).

Le stade 2) comprend un ou plusieurs traitements sur machine à papier ou hors machine à papier.

Les quantités de matières déposées sur la feuille
15 fibreuse au cours de ces traitements de surface sont très variables et dépendent évidemment des objectifs recherchés et des moyens de fabrication mis en oeuvre. Dans les applications traditionnelles d'impression-écriture, ces traitements de surface peuvent être du type de ceux couramment employés sur les supports cellulosiques.
20 Pour les applications spéciales, leur nature sera fonction des propriétés souhaitées.

D'autres avantages et caractéristiques seront mieux compris à la lecture qui va suivre d'exemples non limitatifs mais donnés à titre d'illustration.

25 EXEMPLES 1 à 14

En procédant comme indiqué ci-dessus dans le meilleur mode de mise en oeuvre, on a préparé des feuilles thermoplastiques armées ayant un grammage de l'ordre de 500 g/m², les quantités et la nature des produits utilisés étant données dans le tableau VIII
30 ci-après, les feuilles obtenues au stade 1) étant séchées à une température de l'ordre de 100-150°C, les feuilles soumises au traitement du stade 2) étant également séchées à une température de l'ordre de 100-150°C après ledit traitement.

Les feuilles ainsi obtenues ont alors été soumises à une
25 thermoplastification à 180°C pendant 3 min, puis testées. Les



résultats de ces tests ont été consignés dans le tableau IX ci-après, ils permettent de tirer les conclusions qui suivent.

Les exemples 1 à 3 (préparés à partir de PVC en poudre) montrent l'influence favorable de l'augmentation de la teneur en 5 fibres cellulosiques sur les propriétés physiques, et en particulier la rigidité.

La présence d'un agent plastifiant a un effet bénéfique en ce qui concerne la souplesse.

L'association de fibres de verre aux fibres cellulosiques 10 (exemples 6-7 et 11) améliore la stabilité dimensionnelle à l'état humide.

D'une manière générale, le traitement de surface du stade 2) est bénéfique vis-à-vis de la résistance au pliage. Plus précisément, les feuilles des exemples 7 et 11-14 ne présentent pas de cassure 15 après des pliages répétés; elles peuvent être utilisées comme support de base pour la réalisation de revêtement de sols en grande laize (4 m).

Toutes les feuilles obtenues ont une bonne aptitude au thermoformage : il est donc notamment avantageux de les utiliser 20 pour le thermoformage des récipients destinés à contenir des produits alimentaires tels que notamment les produits laitiers (yaourt, beurre, fromage blanc, etc.) et la mayonnaise.

Enfin, ces feuilles peuvent être déchiquetées puis granulées pour donner lieu par extrusion, injection à des produits 25 plastiques armés de fibres cellulosiques.

EXEMPLES 15 et 16

Par traitement au stade 2) des feuilles des exemples 8 et 9, sur une face au moyen d'une couche pigmentée classique pour améliorer l'uni de surface, on obtient des feuilles présentant de 30 bonnes propriétés d'imprimabilité.



T A B L E A U I
FIBRES UTILISABLES

Références	Type de fibre
F 1	Pâte de résineux kraft blanchie
F 2	Pâte de résineux kraft mi-blanchie
F 3	Pâte de résineux kraft écrue
F 4	Pâte de résineux bisulfite blanchie
F 5	Pâte de résineux bisulfite écrue
F 6	Pâte de feuillus kraft blanchie
F 7	Pâte de feuillus kraft mi-blanchie
F 8	Pâte mécanique écrue
F 9	Pâte mécanique blanchie
F 10	Mélange F1-F6 (80:20) en poids
F 11	Fibres de polyéthylène (de préférence 0,8 à 1 mm de longueur)
F 12	Fibres de verre (de préférence 5 à 15 μ de diamètre et 3 à 6 mm de longueur)
F 13	Fibres de sulfate de calcium ou Gypse aciculaire (de préférence de 0,5 à 3 mm de longueur)
F 14	Fibres de rayonne
F 15	Fibres de récupération
F 16	Mélange F1-F13 (50:50) en poids
F 17	Mélange F1-F11 (75:25) en poids
F 18	Mélange F1-F12 (14:2) en poids
F 19	Pâte chimique de paille blanchie
F 20	Pâte chimique d'alfa blanchie
F 21	Mélange F1-F11 (16:9) en poids
F 22	Mélange F1-F12 (18:2) en poids
F 23	Mélange F1-F11-F12 (16:9:2) en poids
F 24	Fibres de polypropylène (de préférence 0,8 à 1 mm de longueur)
F 25	Mélange F1-F12 (19:5) en poids
F 26	Laine de roche (de 0,1 à 0,3 mm de longueur)
F 27	Mélange F1-F11-F26 (16:8:3) en poids
F 28	Fibres de PVA

T A B L E A U I I
LIANTS POUVANT ETRE UTILISES

Références	Type de liant
L 1	Fécule native
L 2	Amidon natif notamment amidon de maïs natif
L 3	Ester phosphorique d'amidon (type Retamyl AP ou Retabond AP)
L 4	Amidon carboxyméthylé
L 5	Fécule oxydée
L 6	Fécule enzymée (enzyme : α -amylase, pour l'obtention d'une répartition des unités glucose variables entre 50 et 3000) (pour le polymère linéaire amylose)
L 7	Amidon hydroxyméthylé
L 8	Carboxyméthylcellulose technique (5 à 30 % de chlorure de sodium - degré de substitution : 0,7 - 0,8)
L 9	Polymère renfermant 87 à 90 parties en poids de motif acrylate d'éthyle, 1 à 8 parties en poids de motifs acrylonitrile, 1 à 6 parties en poids de motif N-méthylolacrylamide et 1 à 6 parties en poids de motif acide acrylique. Dispersion aqueuse à 40 - 55 %
L 10	Polymère renfermant 60 à 75 parties en poids de motif acrylate d'éthyle, 5 à 15 parties en poids de motif acrylonitrile, 10 à 20 parties en poids de motif acrylate de butyle, 1 à 6 parties en poids de motif N-méthylolacrylamide. Dispersion aqueuse à 40 - 55 %
L 11	Polymère renfermant 60 à 65 parties en poids de motif butadiène, 35 à 40 parties en poids de motif acrylonitrile et 1 à 7 parties en poids de motif acide méthacrylique. Dispersion aqueuse à 40 - 55 %
L 12	Polymère renfermant 38 à 50 parties en poids de motif styrène, 47 à 59 parties en poids de motif butadiène et 1 à 6 parties en poids de motif méthylacrylamide. Dispersion aqueuse à 40 - 55 %
L 13	Polymère renfermant 53 à 65 parties en poids de motif styrène, 32 à 44 parties en poids de motif butadiène, et 1 à 6 parties en poids de motif méthylacrylamide. Dispersion aqueuse à 40 - 55 %

T A B L E A U I I IAGENTS FLOCCULANTS

Références	Type de flocculants
P 1	Sulfate d'aluminium
P 2	Polychlorure d'aluminium (hydroxychlorure d'aluminium)
P 3	Aluminate de sodium et de calcium
P 4	Mélange d'acide polyacrylique et de polyacrylamide en solution à 5 - 30 % (poids/volume)
P 5	Polyéthylèneimine en solution à 2 - 50 % (poids/volume)
P 6	Copolymère d'acrylamide et de β -méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium méthylsulfate
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 %
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 %
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
P 17	Chlorure d'aluminium ($AlCl_3$)
P 18	Amidon cationique

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



TABLEAU I V

CHARGES MINÉRALES POUVANT ÊTRE UTILISÉES

Références	Type de charge
C 1	<u>Talc</u> : Silicate de magnésium complexe - Particules de 1 à 50 μ , de préférence 2 à 50 μ - Poids spécifique de 2,7 à 2,8 -
C 2	<u>Kaolin</u> : Silicate d'aluminium hydrate complexe - particules de 1 à 50 μ , de préférence 2 à 50 μ - poids spécifique 2,58 -
C 3	<u>Carbonate de calcium naturel</u> : particules de 1,5 à 20 μ , de préférence 2 à 20 μ - Poids spécifique : 2,7/-
C 4	<u>Carbonate de calcium précipité</u> : particules de 1,5 à 20 μ , de préférence 2 à 20 μ - Poids spécifique : 2,7
C 5	<u>Sulfate de baryum naturel</u> : particules de 2 à 50 μ - poids spécifique environ 4,4 - 4,5 -
C 5	<u>Sulfate de baryum précipité</u> : particules 2 à 20 μ - poids spécifique environ 4,35 -
C 6	<u>Silice de diatomées</u> : particules de 2 à 50 μ - poids spécifique environ 2 à 2,3 -
C 7	<u>Blanc satin</u> : sulfoaluminate de calcium hydraté
C 8	<u>Sulfate de calcium naturel</u> : particules de 2 à 50 μ - poids spécifique environ 2,32 - 2,96 -
C 9	<u>Alumine hydratée</u> : particules de 2 à 50 μ
C 10	<u>Aluminate de sodium et de calcium</u> : particules de 1 à 20 μ - poids spécifique 2,2 -
C 11	<u>Silicoaluminate de sodium</u> : particules de 1 à 20 μ - poids spécifique environ 2,12 -

T A B L E A U I V (suite)

Références	Type de charge
C 12	<u>Titane rutile</u> : particules de 0,5 à 10 μ - poids spécifique environ 4,2 -
C 13	<u>Titane anatase</u> : particules de 0,5 à 10 μ - poids spécifique environ 3,9 -
C 14	Mélange C1 - C6 (70:30) en poids
C 15	Mélange C1 - C3 (50:50) en poids
C 17	Mélange C1 - C12 (95:5) en poids
C 18	<u>Hydroxyde de magnésium</u> : particules de 2 à 50 μ

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



T A B L E A U VHYDROFUGEANTS POUVANT ETRE UTILISES

Références	Types d'hydrofugeants
H 1	Alkylcétène dimère en solution à 5 - 12 % (poids/volume)
H 2	Emulsion de paraffine-cire à 45 - 55 % (poids/volume)
H 3	Colophane
H 4	Colophane modifiée (avec ou sans paraffine) en émulsion aqueuse à 20-50% (poids/volume)
H 5	Anhydride d'acides dicarboxyliques en solution ou dispersion à 20 - 60 % (poids/volume)
H 6	Mélange de sel d'ammonium d'un copolymère de styrène et d'anhydride maléique (50:50) et d'un copolymère d'acrylonitrile et d'acide acrylique, en solution ou dispersion à 20 - 60 % (poids/volume)
H 7	Sels d'ammonium d'un copolymère de diisobutylène, d'anhydride maléique et d'acide maléique, en solution ou dispersion à 20 - 60 % (poids/volume)
H 8	Sels d'ammonium d'un copolymère de styrène, d'acide acrylique, et d'acide maléique, en solution ou dispersion à 20 - 60 % (poids/volume)

Note : Les suspensions et dispersions sont ici des suspensions et dispersions aqueuses.

T A B L E A U V I

LIANTS POUVANT ETRE UTILISES DANS LE TRAITEMENT DE SURFACE
(du Stade 2)

Références	Types de liant
L 1 à L 13	Liants préconisés dans le tableau II pour la masse
L 14	Alcool polyvinylique
L 15	Caséine
L 16	Carboxyméthylcellulose
L 17	Gélatine
L 18	Méthyléthylcellulose
L 19	Latex styrène butadiène carboxylé - dispersion aqueuse à 40 - 55 %
L 20	Alginate
L 21	Dextrines
L 22	Copolymère à base de chlorure de vinylidène - dispersion aqueuse à 40 - 55 %
L 23	Copolymère éthylène - acétate de vinyle

T A B L E A U V I IPRODUITS AUXILIAIRES POUVANT ETRE UTILISES

Références	Types de produits auxiliaires
A 1	Polyphosphate de sodium
A 2	Méthacrylate de sodium
A 3	Mélamine-formaldéhyde
A 4	Urée-formaldéhyde
A 5	Glyoxal, en solution aqueuse à 30 - 70 % (poids/volume)
A 6	Colorants de nuancage pigmentaires basiques, acides, directs
A 7	Azurant optique
A 8	Stéarate de calcium, en solution aqueuse à 30 - 50 % (poids/volume)
A 9	Stéarate d'ammonium, en solution aqueuse à 30 - 50 % (poids/volume)
A 10	Antimousse
A 11	Agent lubrifiant dérivé d'acide gras

T A B L E A U V I I I

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
<u>Stade 1</u>				
(1) Fibres	F1 = 8	F1 = 14	F1 = 22	F1 = 20
(2) Poudre thermoplastique	T1 = 64	T1 = 58	T1 = 50	T1 = 80
(3) Dispersant organique	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %
(4) Charge minérale	C1 = 28	C1 = 28	C1 = 28	-
(5) Plastifiant	30 %	30 %	30 %	-
(6) Emulsifiant	-	-	-	-
(7) Floculant	P7 = 2	P7 = 2	P7 = 2	$\begin{cases} P2 = 0,5 \\ P7 = 1,5 \end{cases}$
(8) Liant	L1 = 2 L9 = 8	L1 = 2 L9 = 8	L1 = 2 L9 = 8	L9 = 10
(9) Hydrofugeant	H1 = 0,1	H1 = 0,1	H1 = 0,1	-
(10) Antioxydant	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %
(11) Antistatique	1 %	1 %	1 %	-
(12) Auxiliaire	A10 = 0,1	A10 = 0,1	A10 = 0,1	A10 = 0,1
(13) Floculant	$\begin{cases} P1 = 0,5 \\ P2 = 0,5 \end{cases}$	$\begin{cases} P1 = 0,5 \\ P2 = 0,5 \end{cases}$	$\begin{cases} P1 = 0,5 \\ P2 = 0,5 \end{cases}$	$\begin{cases} P1 = 0,5 \\ P2 = 0,5 \\ P5 = 0,15 \end{cases}$
(14) Lubrifiant	-	-	-	-
<u>Stade 2</u>				
(15) Traitement	-	-	-	-
Reprise (en g/m ²)	-	-	-	-

TABLEAU VIII (suite 1)

	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8
<u>Stade 1</u>				
(1) Fibres	F1 = 30	F18 = 6	F22 = 20	F1 = 30
(2) Poudre thermoplastique	T1 = 70	T1 = 56	T1 = 80	T3 = 70
(3) Dispersant organique	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %
(4) Charge minérale	-	C1 = 28	-	-
(5) Plastifiant	-	30 %	-	-
(6) Emulsifiant	-	2 %	-	-
(7) Flocculant	$\begin{cases} P2 = 0,5 \\ P7 = 1,5 \end{cases}$	P7 = 2	P7 = 2	$\begin{cases} P2 = 0,5 \\ P7 = 1,5 \end{cases}$
(8) Liant	L9 = 10	$\begin{cases} L1 = 2 \\ L9 = 8 \end{cases}$	$\begin{cases} L1 = 2 \\ L9 = 8 \end{cases}$	L9 = 10
(9) Hydrofugeant	-	H1 = 0,1	H1 = 0,1	-
(10) Antioxydant	0,3 %	0,3 %	-	-
(11) Antistatique	-	-	-	-
(12) Auxiliaire	A10 = 0,1	A10 = 0,1	A10 = 0,1	A10 = 0,1
(13) Flocculant	$\begin{cases} P1 = 0,5 \\ P2 = 0,5 \\ P5 = 0,15 \end{cases}$	$\begin{cases} P1 = 0,5 \\ P2 = 0,5 \end{cases}$	$\begin{cases} P1 = 0,5 \\ P2 = 0,5 \end{cases}$	$\begin{cases} P2 = 1 \\ P7 = 0,15 \end{cases}$
(14) Lubrifiant	2	-	-	-
<u>Stade 2</u>				
(15) Traitement	-	-	Size-press	-
Reprise (en g/m ²)	-	-	100	-

TABLEAU VIII (suite 2)

	Exemple 9	Exemple 10	Exemple 11	Exemple 12	Exemple 13	Exemple 14
Stade 1						
(1)	F1 = 30	F1 = 14	F22 = 20	F1 = 10	F1 = 30	F1 = 30
(2)	T2 = 70	T2 = 58	T1 = 80	T1 = 90	T3 = 70	T2 = 70
(3)	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %
(4)	-	C1 = 28	-	-	-	-
(5)	-	-	-	-	-	-
(6)	-	-	-	-	-	-
(7)	P2 = 0,5 P7 = 1,5	P2 = 0,5 P7 = 1,5	P7 = 2	P7 = 2	P2 = 0,5 P7 = 1,5	P2 = 0,5 P7 = 1,5
(8)	L9 = 10	L9 = 10	L1 = 2 L9 = 8	L1 = 2 L9 = 8	L9 = 10	L9 = 10
(9)	-	H1 = 0,1	H1 = 0,1	H1 = 0,1	-	H1 = 0,1
(10)	-	0,3 %	-	-	-	0,3 %
(11)	-	-	-	-	-	-
(12)	A10 = 0,1	A10 = 0,1	A10 = 0,1	A10 = 0,1	A10 = 0,1	A10 = 0,1
(13)	P2 = 1 P5 = 0,15	P1 = 0,5 P2 = 0,5 P5 = 0,15	P1 P2 P5	P1 P2 P5	P2 = 1 P5 = 0,15	P2 = 1 P5 = 0,15
(14)	-	1	1	1	-	-
Stade 2						
(15)	-	-	Size-press	Size-press	Size-press	Size-press
reprise (g/m ²)	-	-	50	50	100	100

NOTES

- (1) Les quantités de fibres sont exprimées en parties en poids.
- (2) Les quantités de substance thermoplastique en poudre sont exprimées en parties en poids : la granulométrie est inférieure à 500 μ ; T1 = PVC, T2 = polyéthylène et T3 = polystyrène.
- (3) Les quantités de dispersant organique sont exprimées en % en poids par rapport au poids de la substance thermoplastique en poudre.
- (4) Les quantités de charge minérale non liante sont exprimées en parties en poids pour 100 parties en poids de MB.
- (5) Le plastifiant est ici le bis(2-éthylhexyl)-phtalate (en abrégé DOP) ; les quantités sont exprimées en % en poids par rapport au poids de la substance thermoplastique en poudre.
- (6) L'émulsifiant du plastifiant est ici un éther d'arylpolyglycol : les quantités sont exprimées en % par rapport au poids du plastifiant.



T A B L E A U VIII (suite 3)

- (7) Les quantités d'agent flocculant introduit avant le liant sont exprimées en parties en poids pour 100 parties en poids de MB.
- (8) Les quantités d'agent liant sont exprimées en parties en poids pour 100 parties en poids de MB.
- (9) Les quantités d'agent hydrofugeant sont exprimées en parties en poids pour 100 parties en poids de MB.
- (10) L'antioxydant est ici le 2-(2-hydroxy-5-méthyl-phényl)-2H-benzotriazole; les quantités sont exprimées en % en poids par rapport au poids de la substance thermoplastique en poudre.
- (11) L'agent antistatique est ici un dérivé d'ammonium quaternaire; les quantités sont exprimées en % en poids par rapport au poids de la substance thermoplastique en poudre.
- (12) Les quantités d'agent auxiliaire sont exprimées en parties en poids pour 100 parties en poids de MB.
- (13) Les quantités d'agent flocculant introduit après le liant sont exprimées en parties en poids pour 100 parties en poids de MB.
- (14) Les quantités de lubrifiant (dérivé d'acide gras) sont exprimées en parties en poids pour 100 parties en poids de MB.
- (15) Le traitement du stade 2), quand il a lieu, concerne l'apport par size-press d'un plastifiant (émulsion aqueuse à 990 g/l de DOP contenant 2% en poids d'éther d'arylpolyglycol par rapport au poids du DOP).



T A B L E A U I XPROPRIETES APRES THERMOPLASTIFICATION
à 180°C pendant 3 minutes

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6
Grammage (g/m ²)	510	520	498	504	495	505
Epaisseur (μ)	611	599	620	606	598	609
Main	1,19	1,15	1,24	1,20	1,21	1,20
densité	0,83	0,87	0,80	0,83	0,82	0,82
Résistance à la traction (kg)	8,2	10,8	19,3	13,5	16,5	7,5
Allongement à la rupture	2,9%	4,6%	5,2%	3,2%	4,8%	2,5%
Cohésion interne à l'état sec (a)	350	450	480	360	450	265
Cohésion interne à l'état humide (a)	240	295	350	195	280	200
Stabilité dimensionnelle (b)	-	0,3%	0,4%	0,1%	0,3%	-
Rigidité (Taber)	52	80	120	145	155	65
Aptitude au thermoformage à une température supérieure à 150°C.	très bonne	très bonne	très bonne	bonne	bonne	très bonne
<u>Notes :</u> (a) mesurée sur appareil Scott-Bond. (b) mesurée après trempage 24 h dans de l'eau.						



T A B L E A U I X (suite)

	Exemple 7	Exemple 8	Exemple 9	Exemple 10	Exemple 11	Exemple 12
Grammage (g/m^2)	510	508	485	498	515	516
Epaisseur (μ)	598	620	588	597	622	619
Main	1,17	1,22	1,21	1,19	1,20	1,20
Densité	0,85	0,81	0,82	0,83	0,82	0,83
Résistance à la traction (kg)	9,5	8,5	9,3	7,9	10,2	8,5
Allongement à la rupture	3%	1,9%	2,6%	3,5%	2,7%	3,2%
Cohésion interne à l'état sec (a)	320	260	365	285	310	280
Cohésion interne à l'état humide (a)	265	180	225	200	245	175
Stabilité dimensionnelle (b)	-	0,3%	0,4%	0,6%	-	-
Rigidité (Taber)	45	195	135	60	69	45
Aptitude au thermoformage à une température supérieure à 150°C.	bonne	bonne	bonne	bonne	très bonne	très bonne
Notes : (a) mesurée sur appareil Scott-Bond. (b) mesurée après trempage 24 h dans de l'eau.						

REVENDICATIONS

1 - Produits nouveaux en feuille, caractérisés en ce qu'ils comportent :

- les constituants d'un mélange de base comportant :

- 5 5 à 30% en poids de fibres cellulosiques,
 95 à 70% en poids d'une poudre de matériau thermoplastique;
- et les éléments indispensables pour la préparation d'une feuille formable par application des techniques papetières, à savoir, essentiellement au moins un liant organique et au moins un agent de
10 floculation.

2 - Produits nouveaux selon la revendication 1, caractérisés en ce que les fibres cellulosiques utilisées ont été raffinées à un degré Shopper-Riegler compris entre 15 et 65.

3 - Produits nouveaux selon l'une des revendications 1
15 et 2, caractérisés en ce que jusqu'à 30% des fibres cellulosiques utilisées ont été remplacées par des fibres non cellulosiques, notamment des fibres de verre.

4 - Produits nouveaux selon la revendication 3, caractérisés en ce que le mélange de fibres est constitué de 14 parties en
20 poids de fibres cellulosiques, 2 parties en poids de fibres de verre et jusqu'à 1 partie en poids de fibres d'alcool polyvinylique insolubles dans l'eau froide.

5 - Produits nouveaux selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que jusqu'à 40% en poids de la poudre de
25 matériau thermoplastique ont été remplacés par une charge minérale non liante.

6 - Produits nouveaux selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisés en ce que le matériau thermoplastique est du poly-(chlorure de vinyle).

7 - Produits nouveaux selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils renferment de 0,2 à 30 parties en
30 poids sec pour 100 parties en poids du mélange de base d'au moins un liant organique et de 0,02 à 10 parties en poids, pour 100 parties en poids de mélange de base, d'au moins un flocculant.



8 - Produits nouveaux selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisés en ce qu'ils contiennent en outre de 10 à 100% en poids, par rapport au poids du matériau thermoplastique, de plastifiant.

5 9 - Procédé de préparation de matériaux nouveaux selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que :

a) dans un premier stade :

- on prépare une suspension aqueuse d'un mélange de base contenant 5 à 30% en poids de fibres cellulosiques et 95 à 70% en poids d'une poudre de matériau thermoplastique,
- on ajoute éventuellement à ladite suspension une charge minérale,
- on ajoute successivement de 0,01 à 4 parties en poids, pour 100 parties en poids dudit mélange de base, d'un agent flocculant, puis de 0,2 à 30 parties en poids, pour 100 parties en poids dudit mélange de base, d'un liant organique, puis de 0,01 à 6 parties en poids, pour 100 parties en poids dudit mélange de base, d'un agent flocculant;

b) puis on forme, au moyen de la suspension obtenue, une feuille par voie humide, que l'on essore et sèche; et

c) dans un deuxième stade, on soumet la feuille obtenue à au moins un traitement complémentaire.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on ajoute au premier stade au moins un adjuvant classique en papeterie tel qu'un agent hydrofugeant, un agent lubrifiant, un agent anti- ou brise-mousse, un colorant, un azurant optique et un antioxydant.

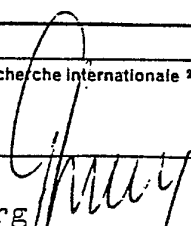
11 - Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que l'on ajoute au premier stade de 10 à 100% en poids, par rapport au matériau thermoplastique, de plastifiant.

12 - Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que l'on ajoute au deuxième stade de 10 à 100% en poids, par rapport au matériau thermoplastique, de plastifiant.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 80/00115

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ³		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
Int.Cl. ³ D 21 D 3/00		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁴		
Système de classification	Symboles de classification	
Int.Cl. ³	D 21 D 3/00; D 21 H 3/02; D 21 H 5/00	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁴		
Catégorie *	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹⁷	N° des revendications visées ¹⁸
X	BE, A, 701962, publié le 2 janvier 1968, voir page 2, ligne 3 à page 8, dernière ligne, Progil	1,6,9
X	GB, A, 1118221, publié le 26 juin 1968, voir page 1, ligne 22 à page 4, ligne 4, Monsanto	1,3,5,6,9,10
X	FR, A, 1496935, publié le 6 octobre 1967, voir résumé en entier; page 2, colonne de gauche, deux derniers alinéas et colonne de droite; exemples 1-5, Gessner	1,6,9,10
	FR, A, 1338039, publié le 12 août 1963, voir document en entier, Zellstofffabrik Waldhof	1,2,6,8-11
	FR, A, 1338038, publié le 12 août 1963, voir document en entier, Zellstofffabrik Waldhof	1,2,6,8-11
	GB, A, 896117, publié le 9 mai 1962, voir page 1, lignes 15-24; page 2, ./.	1,6,8-11
* Catégories spéciales de documents cités: ¹⁶ « A » document définissant l'état général de la technique « E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date « L » document cité pour raison spéciale autre que celles qui sont mentionnées dans les autres catégories « 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 à la date de priorité revendiquée ou après celle-ci « T » document ultérieur publié à la date de dépôt international ou à la date de priorité, ou après, et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention « X » document particulièrement pertinent		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée ²	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale ²	
29 septembre 1980	7 octobre 1980	
Administration chargée de la recherche internationale ¹	Signature du fonctionnaire autorisé ²⁰	
Office Européen des Brevets	G.L.M. Kruidenberg 	

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUÉS SUR LA DEUXIÈME FEUILLE

ligne 53 à page 6, ligne 122; K.L. Blau
et al.

BE, A, 374496, publié le 29 novembre 1930, 1,5,9,10
voir le document en entier, Flintkote

FR, A, 2377883, publié le 18 août 1978, 1-3,5-11
voir revendications 1-35; page 9,
ligne 9 à page 17, ligne 10, K. Holbek

US, A, 2601597, publié le 24 juin 1952, 9
voir colonne 1, ligne 1 à colonne 14,
ligne 43, J.H. Daniel Jr. et al.

V. OBSERVATIONS LORSQU'IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT PAS FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE ¹⁰

Selon l'article 17.2) a) certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications numéros se rapportent à un objet à l'égard duquel la présente administration n'a pas l'obligation de procéder à la recherche, ¹² à savoir:

2. ☐ Les revendications numéros se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas les conditions prescrites dans une mesure telle qu'une recherche significative ne peut être effectuée, ¹³ précisément:

VI. OBSERVATIONS LORSQU'IL Y A ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ¹¹

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la présente demande internationale, c'est-à-dire:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles demandées ont été payées dans les délais, le présent rapport de recherche internationale couvre toutes les revendications de la demande internationale pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme seulement une des parties taxes additionnelles demandées ont été payées dans les délais, le présent rapport de recherche internationale couvre seulement celles des revendications de la demande pour lesquelles les taxes ont été payées, c'est-à-dire les revendications:

3. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale est limité à l'invention mentionnée en premier dans les revendications; elle est couverte par les revendications numéros:

Remarque quant à la réserve

☐ Les taxes additionnelles de recherche étaient accompagnées d'une réserve du déposant.

☐ Aucune réserve n'a été faite lors du paiement des taxes additionnelles de recherche.

PCT/FR80/00115

International Application No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (October 1977)