



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006010A3

NUMERO DE DEPOT : 09200660

Classif. Internat. : D06M D21H

Date de délivrance le : 19 Avril 1994

---

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 15 Juillet 1992 à 11H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE:**

ARTICLE 1.- Il est délivré à : AUSSEDAT-REY, société anonyme  
rue du petit Clamart 1, F-78140 VELIZY VILLACOUBLAY(FRANCE)

représenté(e)(s) par : DONNE Eddy, BUREAU M.F.J. BOCKSTAEL, Arenbergstraat, 13 - B  
2000 ANTWERPEN.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION POUR RENDRE UN SUPPORT A CARACTERE PAPETIER OU TEXTILE RESISTANT A L'EAU, A L'HUILE ET AUX SOLVANTS, SUPPORT TRAITE ET PROCEDE DE REALISATION DU SUPPORT TRAITE.

PRIORITE(S) 25.07.91 FR FRA 9109693

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 19 Avril 1994  
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L  
Directeur

**COMPOSITION POUR RENDRE UN SUPPORT A CARACTERE PAPETIER OU  
TEXTILE RESISTANT A L'EAU, A L'HUILE ET AUX SOLVANTS, SUPPORT  
TRAITE ET PROCEDE DE REALISATION DU SUPPORT TRAITE**

La présente invention concerne le domaine technique général du revêtement et de l'imprégnation de supports de tous genres en vue de conférer à ces derniers des propriétés de résistance ou de réaction à un agent spécifique.

La présente invention se rapporte à une composition de revêtement et/ou d'imprégnation d'un support en vue de conférer audit support des propriétés conjointes de résistance vis-à-vis de l'eau, de l'huile et des solvants dénommées dans ce qui suit propriétés d'hydrophobie, d'oléophobie et de solvanophobie. L'invention se rapporte, également, aux supports traités à l'aide de la composition et au procédé de traitement du support avec ladite composition.

Dans le cadre de l'invention, il conviendra d'entendre par supports, tous types de supports ou substrats présentant une bonne porosité et pour lesquels des propriétés d'hydrophobie, d'oléophobie et de solvanophobie sont recherchées. De manière préférentielle, mais non exclusive, l'invention se rapporte à des supports ou substrats présentant un caractère papetier ou textile. Dans ce dernier cas, les supports tissus peuvent être réalisés à partir de fibres synthétiques diverses et/ou naturelles diverses.

Dans l'une des applications préférentielles recherchées, à savoir dans le domaine de la papeterie, les papiers présentant des effets dits barrières et communément appelés, à cet effet, papiers barrières sont recherchés depuis longtemps. Il existe actuellement plusieurs sortes de papiers barrières obtenus par la technique classique du couchage et dont les propriétés barrières sont également diverses et liées à la composition couchée sur le support.

Parmi les différents types de papiers barrières actuellement disponibles, il est déjà connu de couler sur un papier support, pouvant déjà être traité ingraissable, une composition à base de latex. Ainsi, dans le brevet FR-A-2 365 002, il est prévu de traiter un support papier afin de le rendre

résistant à l'eau et à la vapeur d'eau en le revêtant d'une composition comportant en quantités égales du latex d'acrylostyrène et une dispersion aqueuse d'un sel métallique, tel que le stéarate de calcium. Dans le brevet **US-A-2 453 380**, il a déjà été décrit de revêtir l'intérieur de récipients cartonnés par un revêtement comportant un mélange de latex, de cire éventuellement additionnée d'une charge telle que du stéarate de zinc ou de l'oxyde de zinc et de savon, afin de fournir un revêtement anti-adhérent pour un polymère organique plastifié. Le brevet **CA-A-870 055** décrit une composition destinée à rendre hydrophobe des supports à base d'ester vinylique ou de résine à base de latex, ladite composition étant à base de stéarate de calcium, de magnésium, de baryum ou d'aluminium en combinaison avec un stéarate ou un oléate de tri-éthanol amine. Il a, en outre, déjà été envisagé de réaliser des compositions de revêtements à base d'un mélange de latex avec un produit fluoré ou des sels de chrome combinés ou non à un alcool polyvinylique.

Dans tous les cas précédemment cités, de telles compositions peuvent être considérées comme donnant satisfaction pour les propriétés barrières qu'elles sont sensées procurer au support sur lequel elles sont couchées, leur désavantage premier étant la monovalence de leurs propriétés barrières qui est limitée pour l'essentiel à une fonction hydrophobe. Il est, également, généralement considéré que les supports revêtus de telles compositions présentent une porosité à l'air insuffisante, ce qui, dans certains cas d'applications, représente un inconvénient majeur.

Il est également connu dans l'art antérieur d'améliorer la résistance à l'eau de certains supports par incorporation dans la composition de revêtement d'une composition à base de glyoxal. Ainsi, le brevet **FR-B-1 527 721** propose d'avoir recours à des polymères glyoxalés pour conférer à un papier une amélioration de sa résistance à l'état mouillé. Il est également connu, d'après la demande **EP-A-0 187 673**, d'améliorer les propriétés de résistance à l'eau de supports papiers en les imprégnant d'une composition à base d'un alcool polyvinylique associé à un aldéhyde, tel que le

glyoxal. De telles compositions peuvent également être considérées comme donnant satisfaction lorsqu'il s'agit de conférer au support papier une seule et unique propriété d'hydrophobie.

Dans le domaine technique particulier de la réalisation de panneaux de particules, il est connu du document **EP-A-0 327 215** d'améliorer le collage des fibres de cellulose, tout en conférant au produit résultant des propriétés hydrophobes. A cet effet, il est proposé de traiter le produit avec une composition comportant un mélange incluant une résine à base d'alkyl cétène dimère et un agent hydrophobe, tel qu'une cire.

Il doit donc être considéré que malgré une grande quantité de produits commercialisés pour amener de manière individuelle, soit une résistance à l'eau, soit une résistance aux graisses ou même, dans certains cas, aux solvants, il ne se trouve pas de composé capable d'amener à un support de caractère papetier ou textile ces différentes propriétés de manière simultanée.

L'objet de la présente invention vise, en conséquence, à fournir une composition capable de conférer à un support des propriétés hydrophobes, oléophobes et solvanophobes tout en permettant de conserver au support traité une porosité à l'air élevée.

Un autre objet de l'invention vise à fournir une composition de traitement capable de traiter indifféremment tout support et notamment des supports à caractère papetier ou textile.

Un autre objet de l'invention vise à fournir une composition dont l'application est particulièrement simple et réalisable par simple enduction du papier à l'aide d'une presse encolleuse.

Un objet complémentaire de l'invention vise, enfin, à fournir une composition supportant le mélange avec les additifs classiques papetiers ou textiles sans nuire aux propriétés barrières obtenues, et sans apparition d'effets indésirables.

Les objets assignés à l'invention sont atteints à l'aide d'une composition d'imprégnation d'un support, plus particulièrement d'un support à caractère papetier ou textile,

ladite composition étant destinée à conférer audit support des propriétés barrières, notamment au moins hydrophobes, et incluant du glyoxal,

caractérisée en ce que la composition est destinée, en outre, à conférer simultanément des propriétés oléophobes et solvanophobes et comprend en poids de produit sec par rapport au support :

- . au moins 0,03 % de glyoxal,
- . au moins 0,01 % d'un alkyl cétène dimère,
- . au moins 0,002 % d'un sel fluoré choisi dans la famille des diéthanolamines de perfluoroalkyl ethyl phosphates.

Les objets assignés à l'invention sont, également, atteints à l'aide d'un procédé d'imprégnation d'un support par une composition caractérisée en ce qu'il consiste à appliquer la composition à l'aide d'un moyen imprégateur presseur.

La composition d'imprégnation selon l'invention est destinée à conférer simultanément au support des propriétés hydrophobes, oléophobes et solvanophobes et comprend, à cet effet, en association du glyoxal, un alkyl cétène dimère et un sel fluoré choisi dans la famille des sels de diéthanolamines de perfluoroalkyl ethyl phosphates.

L'association de ces trois composants est susceptible de former une composition qui peut être appliquée sur tous supports devant posséder des propriétés barrières hydrophobes, oléophobes et solvanophobes. La composition est cependant plus particulièrement destinée à être appliquée sur des supports présentant un caractère papetier ou textile. Un tel support peut comporter, partiellement ou en totalité, des fibres synthétiques, telles que du polyester ou du nylon par exemple, ou des fibres naturelles telles que du coton, de la viscose, un mélange lin-viscose, de la cellulose, ou bien encore un mélange de fibres synthétiques et naturelles, du type cellulose-polyester (papier synthétique) ou coton-polyester.

Le glyoxal utilisé de manière préférentielle dans le

cadre de l'invention est du glyoxal 40T fabriqué par la Société **HOECHST**, lequel est une solution à 40 %. Il est évident qu'une autre concentration du produit peut être utilisée sans sortir du cadre de l'invention.

La quantité minimale d'apport en glyoxal, définie en poids de produit sec par rapport au support, est de 0,03 %, cette dose minimale d'apport convenant particulièrement pour un support tissu, alors que pour un support papier la dose minimale est de 0,15 %. Quel que soit le type de support considéré, la dose optimale et préférentielle est de 0,8 %, la dose maximale étant simplement déterminée par les impératifs économiques en liaison avec les effets recherchés.

Le polymère commercial d'alkyl cétène dimère est choisi en fonction du pH de la solution d'agent fluoré que l'on désire introduire et en fonction de critères annexes tels que l'alimentarité ou le prix de revient. A titre d'exemple, les polymères d'alkyl cétène dimère, intitulés **AQUAPEL 360 XV** et **AQUAPEL 34** commercialisés par la Société **HERCULES** conviennent bien.

La quantité minimale d'apport du polymère d'alkyl cétène dimère, exprimée en poids de produit sec par rapport au support, est de 0,01 % pour un support tissu et de 0,05 % pour un support papier, la dose optimale préférentielle étant de 0,3 %. De la même façon que pour le glyoxal, aucune dose maximale n'est nécessaire. La quantité maximale incorporée est fonction des quantités des autres composants introduits et du but recherché.

Le composant fluoré utilisable est variable suivant le degré désiré de résistance aux graisses, solvants ou à l'eau. Dans tous les cas, le sel fluoré est choisi dans la famille des diéthanolamines et, en particulier, parmi les sels de diéthanolamines de mono et bis (1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroalkyl ethyl) phosphates avec le groupement alkyl dans le domaine C8 à C18. Parmi la famille ainsi définie, les agents fluorés sélectionnés de manière préférentielle sont les sels de diéthanolamines de perfluoroalkyl ethyl phosphates en solution à 33 % dans l'isopropanol, ladite solution étant commercialisée par

la Société **HOECHST** France sous le nom **HOES 2746**. D'autres produits fluorés pourraient convenir, également, et s'avérer compatibles avec les autres produits de la composition, mais les résultats de résistance à l'eau ou les effets barrières combinés sont inférieurs.

La quantité de produit fluoré incorporée dans la composition et exprimée en poids de produit sec par rapport au support peut être très faible compte tenu de sa bonne efficacité. La dose minimale de 0,002 % convient particulièrement bien pour un support tissu, alors que pour un support papier, la dose minimale est de 0,01 %. Dans les deux cas, la dose optimale préférentielle est de 0,35 %. Il n'a pas été mis en évidence de dose maximale, la limite supérieure d'incorporation étant dictée par le coût et l'efficacité du produit. Il a toutefois été noté que suivant la nature du support, la résistance aux graisses et solvants ne s'améliorait plus au-delà d'une valeur limite d'incorporation.

Outre les trois produits de base mentionnés précédemment, il est bien évidemment possible d'inclure dans la composition des additifs papetiers ou textiles classiques, dans la mesure, bien évidemment, où ils sont compatibles avec la composition. A titre d'exemple non limitatif, il est ainsi possible d'inclure, seuls ou en combinaison, des agents viscosants ou épaississants, tels que des alcools polyvinyliques ou de l'amidon, des agents antimousses, des cires dispersées, des charges minérales et des additifs pour l'étalement.

L'association des trois produits de base mentionnés peut être considérée comme originale et conduit à une synergie d'effets entre les trois constituants conférant des propriétés barrières vis-à-vis de l'ensemble des agents solvants, huileux et aqueux tout en maintenant au support traité une bonne porosité à l'air. Il a été constaté, par exemple, que l'effet barrière vis-à-vis de l'eau était significativement supérieur aux effets que pourrait donner une quantité équivalente de chaque produit présent dans la composition, mais pris séparément.

Le procédé d'imprégnation du support, de type papetier,

par une composition conforme à l'invention consiste à appliquer la composition à l'aide d'un moyen imprégateur presseur, lequel peut être, par exemple, une presse encolleuse, un imprégateur ou un système à rouleaux. De manière préférentielle, l'imprégnation sera réalisée à l'aide d'une presse encolleuse et il doit, d'ailleurs, être constaté que contrairement aux difficultés, bien connues de l'homme de l'art, rencontrées antérieurement à l'invention, pour obtenir l'addition des effets barrières oléophobes et hydrophobes avec deux produits distincts à l'aide d'une presse encolleuse, la composition selon l'invention permet, précisément, l'addition synergique des trois effets recherchés par une telle imprégnation. Le procédé d'imprégnation à l'aide du moyen imprégateur presseur sera conduit de manière à obtenir une pénétration à coeur de la composition dans le support, afin de conférer les propriétés barrières dans toute l'épaisseur du support.

Les supports de type textile peuvent être imprégnés par des systèmes à rouleaux, tels que décrits précédemment ou par une technique de trempage directe dans la composition de traitement.

Les propriétés résultantes du traitement sont évaluées suivant les méthodes normalisées suivantes :

- pénétration de l'eau : méthode COBB, définie selon la norme AFNOR NF Q 03-018, sachant qu'un support traité avec la technique d'une presse encolleuse présente de bonnes propriétés hydrophobes selon la méthode COBB, lorsque la valeur obtenue est inférieure à la valeur 13.

- pénétration des solvants et des huiles : selon la méthode 3M définie selon la procédure TAPPI UM 557, effectuée selon un procédé intitulé KIT TEST.

- porosité du support à l'air : norme AFNOR NF Q 03-001.

#### EXEMPLE 1 :

Sur un papier collé avec une résine de colophane (milieu acide) et ne contenant pas de charge minérale, de 45 g/m<sup>2</sup>, raffiné à 40 ° SR, est appliquée à l'aide d'une presse encolleuse de marque

DIXON, la composition 1 revendiquée et les compositions de références 2, 3, 4 et 5 suivantes :

Les dépôts en % des produits secs par rapport au poids du support sont les suivants :

**COMPOSITION 1** : 0,5 % d'AQUAPEL 360 XV (alkyl cétène dimère commercialisé par la Société HERCULES)

1,5 % de sel fluoré HOES 2746 (HOECHST)

1,2 % de GLYOXAL 40T (HOECHST)

**COMPOSITION 2** : AQUAPEL 360 XV en l'état commercial (HERCULES) soit 1,4 %

**COMPOSITION 3** : 3 % de sel fluoré HOES 2746 (HOECHST)

**COMPOSITION 4** : 1,5 % de sel fluoré HOES 2746 (HOECHST)

**COMPOSITION 5** : GLYOXAL 40T en l'état commercial (soit un poids déposé sur le papier de 8 %)

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1 suivant :

**TABLEAU 1** :

|                        | COBB 1mn | KIT TEST |
|------------------------|----------|----------|
| <b>COMPOSITION 1</b> : | 10,5     | 8        |
| <b>COMPOSITION 2</b> : | 12,9     | 0        |
| <b>COMPOSITION 3</b> : | 19,3     | 12       |
| <b>COMPOSITION 4</b> : | 16,8     | 9        |
| <b>COMPOSITION 5</b> : | 16,2     | 0        |

**EXEMPLE 2** :

Sur un papier support de 112 g/m<sup>2</sup>, non collé, non chargé et moyennement raffiné est enduite la composition 1 précédemment citée.

Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

**EXEMPLE 3** :

Sur un papier support de 51 g/m<sup>2</sup>, peu collé, chargé avec du carbonate de calcium et peu raffiné est enduite la composition 1 précédente.

Les résultats sont donnés sans le tableau 2.

EXEMPLE 4 :

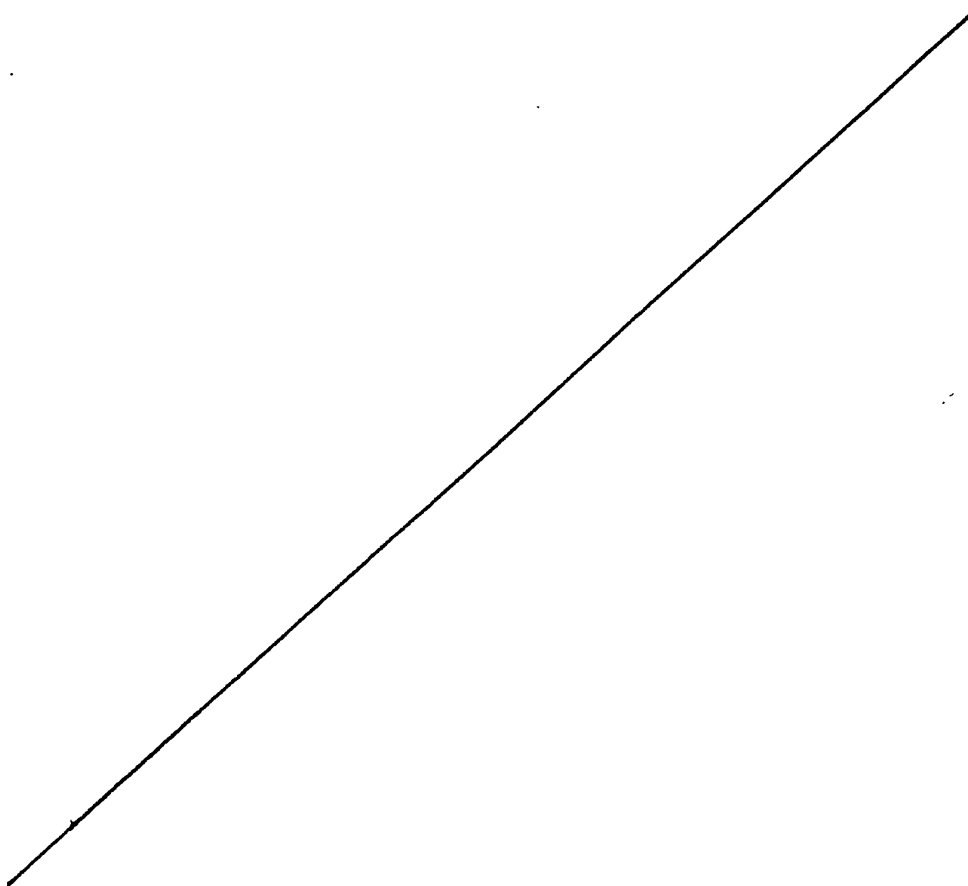
Sur un papier support de 72 g/m<sup>2</sup>, très collé avec de la colophane, chargé avec du talc et peu raffiné est enduite la composition 1 précédente.

Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

EXEMPLE 5 :

Sur un papier support de 203 g/m<sup>2</sup>, collé avec de l'AQUAPEL en masse, non chargé et traité avec du SCOTCHBAN FC 807 (produit de la Société 3M), peu raffiné, est déposée la composition 1 précédente.

Les résultats sont donnés dans le tableau 2.



**TABLEAU 2 : ENDUCTION DE LA COMPOSITION 1 SUR DIFFERENTS  
SUPPORTS**

|                    |                     | POROSITE<br>AFNOR | COBB<br>1 mn | KIT<br>TEST |
|--------------------|---------------------|-------------------|--------------|-------------|
| <b>EXEMPLE 1</b>   | SUPPORT :           | 0,13              | 18,5         | 0           |
|                    | (Témoin non traité) |                   |              |             |
|                    | PAPIER ENDUIT :     | 0,08              | 10,5         | 8           |
| <b>EXEMPLE 2</b>   | SUPPORT :           | 3,5               | 158          | 0           |
|                    | (Témoin non traité) |                   |              |             |
|                    | PAPIER ENDUIT :     | 2,3               | 8,2          | 12          |
| <b>EXEMPLE 3</b>   | SUPPORT :           | 8,3               | 54,5         | 0           |
|                    | (Témoin non traité) |                   |              |             |
|                    | PAPIER ENDUIT :     | 5,6               | 7,5          | 5           |
| <b>EXEMPLE 4 :</b> | SUPPORT :           | 9,6               | 14,9         | 0           |
|                    | (Témoin non traité) |                   |              |             |
|                    | PAPIER ENDUIT :     | 7,2               | 7,8          | 6           |
| <b>EXEMPLE 5 :</b> | SUPPORT :           | 14,2              | 19,6         | 8           |
|                    | (Témoin non traité) |                   |              |             |
|                    | PAPIER ENDUIT :     | 14,5              | 12,1         | 10          |

**EXEMPLE 6 :**

Sur le support décrit dans l'exemple 1, est appliquée en machine DIXON la composition suivante correspondant en pourcentage des produits secs par rapport au papier à :

- AQUAPEL 360 (HERCULES) : 0,25 %
- HOES 2746 (HOECHST) : 0,45 %
- GLYOXAL 40T (HOECHST) : 0,6 %.

Les résultats sont les suivants : COBB : 10,4

KIT TEST : 3

**EXEMPLE 7 :**

Sur le support décrit dans l'exemple 5 est appliqué à l'aide d'une presse encolleuse d'une machine d'essai (à une vitesse de 50 m/mm) la composition 1 précédemment décrite.

Cette machine d'essai conduit à une prise de bain plus importante et plus au coeur du papier que la machine DIXON utilisée dans les exemples 1 à 6, correspondant aux quantités suivantes :

- 0,75 % d'AQUAPEL 360 XV (alkyl cétène dimère commercialisé par la Société HERCULES)
- 2,3 % de sel fluoré HOES 2746 (HOECHST)
- 1,8 % de GLYOXAL 40T (HOECHST).

Les résultats sont alors : COBB : 10,7

KIT TEST : 12

**EXEMPLE 8 :**

Sur le support décrit dans l'exemple 1 est appliquée avec la machine d'essai, à une vitesse de 50 m/mm, la composition suivante :

- AQUAPEL 360 (HERCULES) : 0,43 % EN POIDS PAR RAPPORT
- GLYOXAL 40T (HOECHST) : 1 % AU SUPPORT
- HOES 2746 (HOECHST) : 1,5 %

Les résultats sont : COBB : 9,4

KIT TEST : 9

**EXEMPLE 9 :**

Sur le support décrit dans l'exemple 1 est appliquée avec la machine d'essai, à une vitesse de 50 m/mm, la composition suivante :

- AQUAPEL 360 (HERCULES) : 0,5 % EN POIDS PAR RAPPORT
- GLYOXAL 40T (HOECHST) : 1,2 % AU SUPPORT
- HOES 2746 (HOECHST) : 0,9 %

Les résultats sont : COBB : 8,8



hydrofugation et ingraissabilité du tissu.

**EXEMPLE 12 :**

Sur différents tissus imprégnés avec une même composition comprenant en poids par litre de solution :

- AQUAPEL 360 : 350 g
- HOES 2746 : 250 g
- GLYOXAL : 150 g

sont effectuées les mesures de prise d'eau (COBB) et de résistance aux graisses et solvants (KIT TEST), la solution précédente n'étant pas également retenue par les différentes fibres décrites il est indiqué, comme pour les exemples précédents, les quantités fixées en pourcentage de poids par rapport aux tissus.

Les résultats sont donnés dans le tableau 3.

Les résultats sont, soit réalisés après traitement du tissu, soit réalisés après un traitement, puis un lavage du tissu avec un savon solide de composition :

- base suif,
- huile de palme,
- acide gras distillé d'huile végétale 25 % (dont soja, colza, maïs, tournesol, arachide) additionné de glycérine à 2 %.

TABLEAU 3 : EXEMPLE 12

- EVOLUTION DE L'HYDROPHOBIE :

| TISSUS                         | HOES 2746<br>% SEC | GLYOXAL<br>% SEC | AQUAPEL 360<br>% SEC | COBB NON<br>ENDUIT | COBB<br>ENDUIT | COOB APRES<br>LAVAGE |
|--------------------------------|--------------------|------------------|----------------------|--------------------|----------------|----------------------|
| POLYESTER 100 % .....          | 0,17               | 0,13             | 0,05                 | 234                | 160            | 30,4                 |
| NYLON 100 % .....              | 0,11               | 0,08             | 0,03                 | 18,3               | 12,6           | 1,9                  |
| VISCOSE 100 % .....            | 0,17               | 0,13             | 0,05                 | 59                 | 34             | 2,7                  |
| COTON 100 % .....              | 0,23               | 0,17             | 0,07                 | 425                | 10,3           | 29,5                 |
| LIN 20 % - VISCOSE 80 % .....  | 0,3                | 0,22             | 0,09                 | 247                | 106            | 22,2                 |
| COTON 35 % - POLYESTER 65 % .. | 0,15               | 0,11             | 0,04                 | 196                | 67             | 19,4                 |

- EVOLUTION DE L'OLEOPHOBIE :

| TISSUS                         | HOES 2746<br>% SEC | GLYOXAL<br>% SEC | AQUAPEL 360<br>% SEC | KIT TEST<br>NON ENDUIT | KIT TEST<br>ENDUIT |
|--------------------------------|--------------------|------------------|----------------------|------------------------|--------------------|
| POLYESTER 100 % .....          | 0,17               | 0,13             | 0,05                 | 0                      | 12                 |
| NYLON 100 % .....              | 0,11               | 0,08             | 0,03                 | 0                      | 12                 |
| VISCOSE 100 % .....            | 0,17               | 0,13             | 0,05                 | 0                      | 12                 |
| COTON 100 % .....              | 0,23               | 0,17             | 0,07                 | 0                      | 9                  |
| LIN 20 % - VISCOSE 80 % .....  | 0,3                | 0,22             | 0,09                 | 0                      | 9                  |
| COTON 35 % - POLYESTER 65 % .. | 0,15               | 0,11             | 0,04                 | 0                      | 9                  |

Il doit, en conséquence, être établi que l'association des trois produits de base constituant la composition conduit à une synergie d'effets entre les trois constituants amenant un effet barrière vis-à-vis des agents solvants, huileux et aqueux tout en gardant une porosité à l'air élevée, laquelle n'est pas ou peu modifiée avec le traitement. Ainsi, il s'est avéré que le support traité pouvait, avant de subir l'étape d'imprégnation par la composition, être au préalable déjà traité par un agent fluoré responsable de l'ingraissabilité sans que la propriété d'hydrophobie finale du produit soit affectée.

Il s'avère, également, que la composition d'imprégnation conduit à une amélioration globale de la solidité du papier à l'état humide, ainsi qu'au maintien à sa surface des encres d'imprimerie en raison du traitement. Il doit, également, être rappelé qu'en fonction des quantités appliquées, il pourra être obtenu des effets annexes complémentaires aux effets barrières.

L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et représentés, car diverses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

**REVENDEICATIONS :**

1 - Composition d'imprégnation d'un support, plus particulièrement d'un support à caractère papetier ou textile, ladite composition étant destinée à conférer audit support des propriétés barrières, notamment au moins hydrophobes, et incluant du glyoxal,

caractérisée en ce que la composition est destinée, en outre, à conférer simultanément des propriétés oléophobes et solvanophobes et comprend en poids de produit sec par rapport au support :

- . au moins 0,03 % de glyoxal,
- . au moins 0,01 % d'un alkyl cétène dimère,
- . au moins 0,002 % d'un sel fluoré choisi dans la famille des sels de diéthanolamines de perfluoroalkyl éthyl phosphates.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte en poids sec de produit par rapport au support :

- . au moins 0,15 % de glyoxal et de préférence environ 0,8 %,
- . au moins 0,05 % de l'alkyl cétène dimère, et de préférence au moins 0,3 %,
- . au moins 0,01 % du sel fluoré et de préférence environ 0,35 %.

3 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la famille des diéthanolamines est celle des mono et bis (1H, 1H, 2H, 2H, perfluoroalkyl éthyl) phosphates avec alkyl dans le domaine C8-C18.

4 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'alkyl cétène dimère est choisi en fonction du pH du sel fluoré.

5 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte, en outre, des additifs papetiers ou textiles classiques, tels que des agents viscosants et/ou d'étalement, des cires, des charges minérales,

des agents antimousses ou des adjuvants.

6 - Support caractérisé en ce qu'il est traité à l'aide d'une composition selon l'une des revendications 1 à 5.

7 - Support textile traité selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il est imprégné par la composition dans sa masse jusqu'au coeur.

8 - Support traité selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'il comporte des fibres naturelles et/ou synthétiques.

9 - Support papetier, caractérisé en ce qu'il est traité à l'aide d'une composition selon l'une des revendications 1 à 5.

10 - Support papetier selon la revendication 9, caractérisé en ce que le support est imprégné par la composition dans sa masse, jusqu'au coeur.

11 - Support papetier selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comporte des fibres naturelles et/ou synthétiques.

12 - Procédé d'imprégnation d'un support par une composition conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer la composition à l'aide d'un moyen imprégateur presseur.

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le moyen imprégateur est une presse encolleuse, un imprégateur ou un système à rouleaux.

14 - Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce qu'il consiste, avant l'étape d'imprégnation, à traiter le substrat par un agent fluoré responsable de l'ingraissabilité.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BE 9200660  
BO 4117

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                    |                            |                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes | Revendication<br>concernée | CLASSEMENT DE LA<br>DEMANDE (Int. Cl.5)       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US-A-4 426 466 (C.A.SCHWARTZ)<br>* revendications 1-19 *<br>---                    | 1-14                       | D06M13/123<br>D06M13/13<br>D06M13/298         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US-A-4 295 930 (T.AITKEN ET AL)<br>* revendications 1-41 *<br>-----                | 1-14                       | D21H17/17<br>D21H17/06<br>D21H17/10           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                    |                            | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl.5) |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                    |                            | D06M<br>D21H                                  |
| Date d'achèvement de la recherche<br>16 JUIN 1993                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                    | Examineur<br>FOUQUIER J.   |                                               |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la<br>date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                                    |                            |                                               |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9200660  
BO 4117

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16/06/93

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US-A-4426466                                    | 17-01-84               | AU-B- 555397                            | 25-09-86               |
|                                                 |                        | AU-A- 1547683                           | 15-12-83               |
|                                                 |                        | CA-A- 1209755                           | 19-08-86               |
|                                                 |                        | JP-A- 59001800                          | 07-01-84               |
| -----                                           |                        |                                         |                        |
| US-A-4295930                                    | 20-10-81               | CA-A- 1139506                           | 18-01-83               |
| -----                                           |                        |                                         |                        |