(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
11 novembre 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/097113 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] :
D21H 23/76 // 21:20, 21:22, 17:59

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000792

(22) Date de dépôt international : 30 mars 2004 (30.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/05102 25 avril 2003 (25.04.2003) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **LORENTZ, Gilles** [FR/FR]; 129, rue Vauban, F-69006 Lyon (FR). **HANKS, Ronald** [FR/FR]; 914 rue Pontet, F-69250 Curis au Mont d'Or (FR). **PUJOL, Jean-Marc** [FR/FR]; 60, rue de Genève - n° 9, F-69140 Rillieux (FR).

(74) Mandataire : **TROLLIET, Maurice**; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon BP 62, F-69192 Saint Fons Cédex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** WATER-RESISTANT, REPULPABLE, HYDROPHILIC AND SOFT TOUCH PAPER

(54) **Titre :** PAPIER RESISTANT A L'EAU, REPULPABLE, HYDROPHILE ET AU TOUCHER DOUX

(57) **Abstract:** The invention relates to absorbing paper, in particular a novel water-resistant, repulpable, hydrophilic and soft touch paper and to a method for the production thereof. The inventive paper is produced from a papermaking pulp consisting of an efficient quantity of at least one type of resin (A) improving damp strength and possibly at least one type of a damp resistance promoter (B) and is characterised in that said papermaking pulp or paper are brought into contact with a compound (D) comprising at least one type of polyorganosiloxane (C) which contains at least one siloxyl unit per molecule substituted by at least one functional group V which is directly linked to a silicium atom, said functional group V being a sterically hindered piperidinyl functional group.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne le domaine des papiers absorbants et en particulier un nouveau papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux, ainsi qu'un procédé de fabrication de ce papier. Le papier est préparé à partir d'une pâte à papier comprenant une quantité efficace d'au moins une résine (A) améliorant la force humide et éventuellement d'au moins un promoteur de résistance humide (B), caractérisé en ce que la pâte à papier ou la papier sont mis en contact avec une composition (D) comprenant au moins un polyorganosiloxane (C) comportant par molécule au moins un motif siloxyle substitué par au moins un groupement fonctionnel V directement lié à un atome de silicium, le groupement fonctionnel V étant un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombrée(s).

WO 2004/097113 A1

PAPIER RESISTANT A L'EAU, REPULPABLE, HYDROPHILE ET AU TOUCHER DOUX

La présente invention concerne le domaine des papiers absorbants et en particulier un nouveau papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux, ainsi qu'un procédé de fabrication de ce papier.

Pour certaines applications papetières en particulier pour un papier absorbant, il est nécessaire que les papiers conservent à l'état humide une partie de leur résistance à sec. La résistance à l'état humide du papier est généralement exprimée par le ratio :
(LR humide / LR sec) x 100
où :

LR humide est la longueur de rupture d'une bande de papier humide,

LR sec est la longueur de rupture d'une bande de papier sec.

D'une manière générale, les papiers résistants à l'état humide ont une résistance à l'état humide supérieure à 5%.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques du papier à l'état humide, il est d'usage courant au stade de la fabrication du papier d'incorporer dans la masse de la pâte à papier des résines afin d'améliorer la force humide du papier.

Par exemple, il est d'usage d'utiliser des résines du type polyamido-amine épichlorhydrine (PAE), résines de bas poids moléculaire, résultant de la condensation d'acide adipique et de la diéthylènediamine suivie d'une réaction du produit de condensation sur l'épichlorhydrine. Ce type de résine réticule sur les fibres cellulosiques à pH neutre. Ces produits sont caractérisés par la présence de structures de type azétidinium. Pour obtenir des papiers encore plus résistants à l'état humide, ces résines ont été associées à des substances appelées promoteurs de résistance humide telles que des polymères à caractère anionique ou amphotère, par exemple, la carboxyméthylcellulose sodique (H. Espy, 1983 dans Papermaker Research J., pp. 191-195), la gomme guar modifiée (brevets CA 808,531 ou US 5,318,669) ou un latex anionique ou amphotère de type polymère acrylique (brevet FR 2,769,926).

Cependant, l'utilisation de résines afin d'améliorer la résistance humide du papier entraîne un inconvénient majeur qui est la perte de la sensation de douceur au toucher car le papier devient plus rêche. Pour des applications dans le domaine des papiers absorbants, par exemple les serviettes en papier, les papiers hygiéniques, etc., cette perte de douceur est un frein majeur à la commercialisation du produit en question. De plus, un papier fabriqué à partir de ce type de résine est difficilement repulpable (ou recyclable) ce qui augmente son coût de fabrication. De plus, sur le plan écologique il est souhaitable de générer un minimum de déchets.

L'art antérieur représenté par la demande de brevet JP-6311943 propose un traitement du papier par une émulsion silicone à base de diorganopolysiloxane comprenant un groupement spécifique qui est un aminoalkyle linéaire. Cependant, l'utilisation d'un silicone aminé augmente les propriétés d'hydrofugation du papier ce qui est néfaste pour les propriétés hydrophiles du papier. De plus ce type de papier est difficilement repulpable. Cette solution n'est donc pas acceptable pour des papiers absorbants.

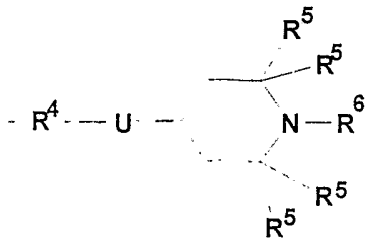
L'industrie papetière est donc dans l'attente de nouvelles solutions permettant d'obtenir des papiers absorbants ou hydrophiles, repulpables, au toucher doux et résistants à l'eau.

A présent, la demanderesse a trouvé de manière inattendue qu'une classe particulière de silicones aminées présente des avantages remarquables par rapport aux autres composés connus de l'art antérieur. En effet, la demanderesse a mis au point un nouveau papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux à base d'une classe de silicones aminés encombrés qui ne présentent pas les inconvénients de l'art antérieur cité ci-dessus. La demanderesse a aussi mis au point un procédé de préparation de ce même papier.

Il a donc maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, qu'il est à présent possible d'obtenir un papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux.

L'invention concerne donc un nouveau papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux préparé à partir d'une pâte à papier, de préférence une pâte cellulosique, comprenant une quantité efficace d'au moins une résine (A) améliorant la force humide et éventuellement d'au moins un promoteur de résistance humide (B), caractérisé en ce que la pâte à papier ou le papier sont mis en contact avec une composition (D) comprenant au moins un polyorganosiloxane (C) comportant par molécule au moins un motif siloxyle substitué par au moins un groupement fonctionnel V directement lié à un atome de silicium, le groupement fonctionnel V étant un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombrée(s) choisi parmi le groupe constitué des:

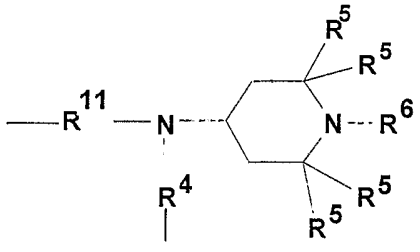
- groupements de formule (I) :



(I)

formule dans laquelle:

- R^4 est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :
  - les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone;
  - les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone;
  - les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclo-hexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone;
  - les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone;
  - les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH;
  - les radicaux de formule $-R^7 - COO - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment;
  - les radicaux de formule $-R^8 -O -R^9 - O-CO-R^8$ dans laquelle les radicaux R^8 et R^9 identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R^9 est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;
- U représente -O- ou $-NR^{10}-$, R^{10} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :

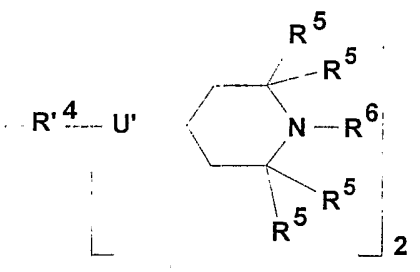


dans laquelle R^4 a la signification indiquée précédemment, R^5 et R^6 ont les significations indiquées ci-après et R^{11} représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels

(celui de R^{11}) étant relié à l'atome de $-NR^{10}-$, l'autre (celui de R4) étant relié à un atome de silicium;

- les radicaux R^5 sont identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle; et
- le radical R^6 représente un radical hydrogène, le radical R^5 ou $O^\bullet$; et

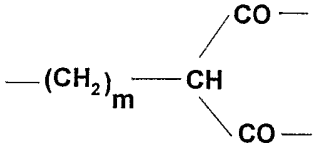
- des groupements de formule (II)



(II)

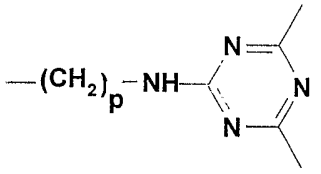
formule dans laquelle:

- R'^4 est choisi parmi :
  - un radical trivalent de formule



où m représente un nombre de 2 à 20, et

- un radical trivalent de formule :



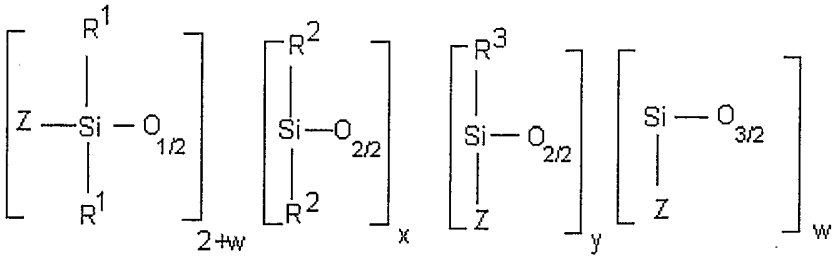
où p représente un nombre de 2 à 20;

- U' représente -O- ou $NR^{12}-$, R^{12} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone; et
- R^5 et R^6 ont les mêmes significations que celles données à propos de la formule (I).

Selon la présente invention, par « quantité efficace d'au moins une résine (A) améliorant la force humide et éventuellement d'au moins un promoteur de résistance humide (B) », on entend la quantité nécessaire et suffisante afin d'obtenir l'effet souhaité. La quantité variera en fonction du type de papier (absorbant, super absorbant,...), par exemple des quantités utiles de résine (A) et de promoteur de résistance humide (B) selon l'invention, exprimées en matière sèche par rapport à la masse de fibres sèches de

papier, sont généralement compris entre 0,01 et 5%. Cependant, on pourra faire varier ce ratio au-delà de cet intervalle si cela est nécessaire.

Avantageusement, le polyorganosiloxane (C) est composé des motifs siloxyles représentés par la formule (III):



(III)

formule dans laquelle :

(1) les symboles Z, identiques ou différents, représentent R^1, et/ou V;

(2) les symboles R^1, R^2 et R^3, identiques et/ou différents, représentent chacun un radical alkyle en C_1-C_{12}, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, un radical cycloalkyle en C_5-C_{10}, éventuellement substitué, un radical aryle en C_6-C_{18}, éventuellement substitué, un radical aralkyle, éventuellement substitué ou un radical $-OR^{13}$ où R^{13} représente un hydrogène, un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un groupement hydrocarboné comprenant une fonction époxyde et/ou polyéther ;

(3) les symboles V ayant la même définition que ci-dessus; et

(4) - le nombre de motifs siloxyles sans groupement V est compris entre 1 et 800,

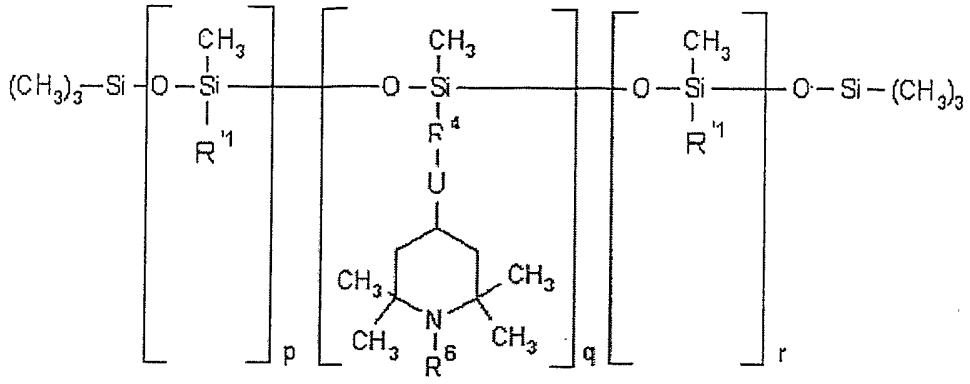
- le nombre de motifs siloxyles avec un groupement V est compris entre 1 et 20, et

- $0 \leq w \leq 10$ et $8 \leq y \leq 798$.

Selon un mode de réalisation préféré, le polyorganosiloxane (C) de formule (III) est linéaire (w=0) et les symboles R^1, R^2 et R^3 de la formule (III) sont des groupements méthyles.

Selon un autre mode préféré, les groupements fonctionnels V du polyorganosiloxane (C) sont définis par les formules (I) et (II) dans lesquelles les groupements R^5 sont des méthyles.

Plus précisément, le polyorganosiloxane (C) selon l'invention est un composé de formule générale (IV) suivante :



(IV)

formule dans laquelle :

- les différents motifs sont répartis de manière statistique dans la chaîne ;
- p représente un nombre supérieur ou égal à 0 ;
- r représente un nombre supérieur ou égal à 0;
- q représente un nombre supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 20 ;
- R'^1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 18 atomes de carbone;
- les groupements U, R^4 et R^6 ont la même définition que ci-dessus.

Selon un mode préféré, la somme p+r est comprise entre 1 et 800.

Parmi les résines (A) améliorant la force humide utiles selon l'invention, on peut citer notamment des résines cationiques de type polyamido-amine épichlorhydrine (PAE) ou des résines cationiques de polyamide de marque Amres® (par exemple les résines Amres® 2747, Amres® 8855, Amres® 8870, Amres® HS-30, Amres® HP-25, Amres® MOC-3066, Amres® LA 12-2, Amres® C12, Amres® C20, Amres® C25, Amres® C28, Amres® X-184, Amres® C382, Amres® PR-335 CU, Amres® PR-247 HV et Amres® LOPR) commercialisées par la société Georgia-Pacific Résines. D'autres résines sont décrites dans les brevets US 3,372,086 ; US 3,607,622, US 3,914,155, US 4,233,411, US 3,556,932, US 3,734,977, US 4,722,964 et US 5,567,798.

De manière préférée, la résine (A) améliorant la force humide est choisie parmi le groupe constitué des résines cationiques de type polyamido-amine épichlorhydrine.

Parmi les promoteurs de résistance humide (B) utiles selon l'invention, on peut citer des polymères à caractère anionique ou amphotère tels que la carboxyméthylcellulose sodique décrit dans l'article par H. Espy, 1983 dans Papermaker Research J., pp. 191-195), la gomme guar modifiée (décrit dans les brevets CA 808,531 ou US 5,318,669) et un latex anionique ou amphotère de type polymère acrylique (décrit dans le brevet FR 2,769,926).

La composition (D) conprenant le polyorganosiloxane (C) peut être préparée sous de nombreuses formes : liquide, gazeuse ou solide. Dans le cas d'une préparation liquide de la composition, celle-ci sera avantageusement aqueuse soit sous forme de solution, dispersion ou d'émulsion.

De préférence, la composition est préparée sous forme d'émulsion aqueuse. Le papier est soit imprégné par cette composition ou alors celle-ci est soit ajoutée à la pâte à papier ou soit appliquée au papier au cours du procédé de fabrication du papier.

Les émulsions aqueuses sont généralement à base d'un mélange d'huile et d'eau, et sont préparées selon les méthodes classiques bien connues de l'homme du métier en utilisant des agents tensioactifs. Par exemple, les émulsions peuvent se faire par les méthodes dites directes ou par inversion. Leur réalisation est aisée et ne nécessite pas l'utilisation d'appareillage à haute vitesse d'agitation. Un appareillage à vitesse normale d'agitation peut-être utilisé.

En général, les émulsions aqueuses préparées en accord avec l'invention contiennent de préférence entre 20 et 90% en poids d'eau par rapport à la masse totale des constituants de l'émulsion. Pour une meilleure application lorsque la composition est appliquée au papier. Ces émulsions s'avèrent stables à température ambiante.

L'application au papier de la composition (D) selon l'invention peut être effectuée sous des formes très diverses. Les applications peuvent être réalisées par immersion, enduction, pulvérisation, impression, "foulardage" (padding en anglais), ou par tout autre moyen existant.

La quantité de polyorganosiloxane (C) déposée sur le papier à traiter ou ajoutée à la pâte à papier varie selon la constitution et le type de papier. En général, les meilleurs résultats ont été observés avec une quantité de polyorganosiloxane comprise entre 0.1 et 10 % en poids par rapport au poids de la matière sèche à traiter.

Les polyorganosiloxanes (C) précédemment définis peuvent être préparés selon différents procédés; par exemple : par redistribution ou par une réaction d'hydrosilylation (voir par exemple le brevet EP 388,321).

La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux dans lequel on prépare une pâte à papier, de préférence une pâte cellulosique, comprenant une quantité efficace d'au moins une résine (A) améliorant la force humide et éventuellement d'au moins un promoteur de résistance humide (B) caractérisé en ce que la pâte à papier ou le papier sont mis en contact avec une composition comprenant au moins un polyorganosiloxane (C) tel que défini ci-dessus.

Ce procédé présente comme avantage de fabriquer un papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux. Un autre avantage associé à ce procédé est la possibilité de repulper facilement les déchets baissant ainsi les coûts de production.

Des exemples de résine (A) améliorant la force humide utiles selon le procédé de l'invention sont tels que décrits ci-dessus.

De manière préférentielle, la résine (A) améliorant la force humide est choisie parmi le groupe constitué des résines cationiques de type polyamido-amine épichlorhydrine (PAE).

A titre illustratif, le procédé de fabrication du papier selon l'invention peut être décrit par les étapes a) à f) qui, hormis l'utilisation de la composition (D) selon l'invention, sont connues en soi par l'homme du métier et se résument ainsi :

a) La pâte à papier est mise en suspension dans l'eau à l'intérieur de " pulpeurs " pour séparer les fibres. Après épuration, la pâte subit une opération dite de "raffinage ", qui a pour but d'hydrater les fibres, de manière à permettre leur enchevêtrement. C'est alors que l'on ajoute à la pâte les charges minérales (carbonate de calcium, kaolin, talc, dioxyde de titane) et les adjuvants (colles, agents de rétention, antimousse, antislimes, colorants, nuanceurs, azurants...), qui amélioreront les caractéristiques du papier. Selon une première variante de l'invention, c'est à ce premier stade que la composition (D) selon l'invention peut-être ajoutée à la pâte à papier.

b) La pâte est de nouveau épurée, puis diluée et désaérée. Puis, la pâte est distribuée sous forme de " jet " sur toute la largeur d'une toile d'un ensemble mécanique appelé " table de formation ". Cette toile est soumise à un mouvement saccadé de va-et-vient latéral qui facilite la formation homogène de la feuille de papier et son égouttage. Les fibres ont tout naturellement tendance à s'aligner elles-mêmes dans le sens de déplacement du flot de pâte. La feuille de papier contient de 75 à 85% d'eau à sa sortie de la " table ".

c) Dans cette étape, le pourcentage d'eau dans la feuille de papier est réduit à 60 ou 70% par la technique de pressage qui permet aussi d'augmenter la compacité et d'améliorer l'état de surface par action mécanique sur la feuille encore très malléable.

d) Ensuite, la feuille de papier est séchée au moyen de tambours de fonte chauffés intérieurement à la vapeur.

e) On procède éventuellement à une étape d'enduction ou " couchage " de la feuille de papier. Le papier est enduit d'une composition à base d'amidon et éventuellement d'autres matières telles que, des pigments minéraux (carbonate, talc...), des colorants, des azurants, des nuanceurs et des dispersants.

f) Eventuellement, on peut effectuer l'égalisation de la surface du papier au moyen de rouleaux d'acier poli. Le papier ainsi traité subit une égalisation de sa surface, par compression : il est dit " apprêté " ou "satiné ".

Selon une deuxième variante du procédé, on peut traiter le papier avec la composition (D) selon l'invention après les étapes d), e) et/ou f).

La présente invention concerne aussi l'utilisation de la composition (D) comprenant au moins un polyorganosiloxane (C) comportant, par molécule, au moins un motif siloxyle substitué par au moins un groupement fonctionnel V directement lié à un atome de silicium dans la fabrication, par voie humide, d'un papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux.

La présente invention est particulièrement adaptée pour des applications telles que les serviettes en papier, les papiers hygiéniques, les papiers absorbants ménagers ou pour l'hygiène, les mouchoirs en papier ou tout autre papier nécessitant de bonnes propriétés absorbantes, une bonne résistance mécanique à l'eau, une bonne aptitude au repulpage et un toucher doux.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et ils ne peuvent être considérés comme une limite de la portée de l'invention.

EXEMPLES

Les exemples ci-dessous illustrent les propriétés des compositions comprenant les polyorganosiloxanes selon l'invention.

Les papiers utilisés sont les suivants :

- essuie-mains (petit rouleau) ;
- essuie-tout de laboratoire (gros rouleau) ; et
- serviette de table papier.

La technique de traitement du papier utilisée pour les tests est la technique d'imprégnation par foulardage. Pour cela, on applique les polyorganosiloxanes en phase aqueuse. La dilution des émulsions est calculée de façon à déposer 1% de silicone sec sur le papier.

Les polyorganosiloxanes sont testés en application sous forme d'émulsion aqueuse et les mesures d'hydrophilie et d'évaluation du toucher sont effectuées selon les tests décrits ci-dessous.

Test de toucher.

Après imprégnation de l'émulsion, le papier est séché par un traitement thermique 3 minutes à 150 °C, et est placé 24 heures en conditionnement (23 ± 2°C, 60% ± 5 % d'humidité relative).

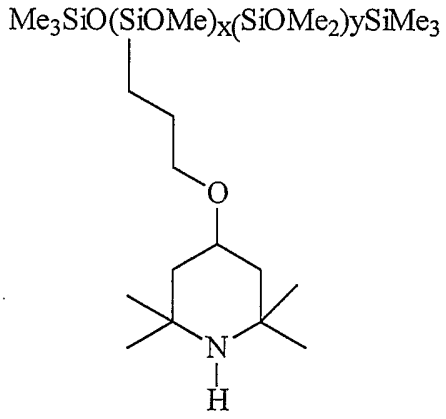
L'évaluation de la douceur se fait par un groupe de testeurs à qui on demande de classer les échantillons de papier du plus rêche (note minimum = 1) au plus doux (note maximum = nombre total d'échantillons).

Mesure d'hydrophilie.

Les mesures d'hydrophilie sont données par le test TEGEWA dans lequel on mesure le temps d'absorption d'une goutte d'eau déposée à la surface du papier. Plus le temps est court, plus le papier est hydrophile.

Préparation des émulsions.

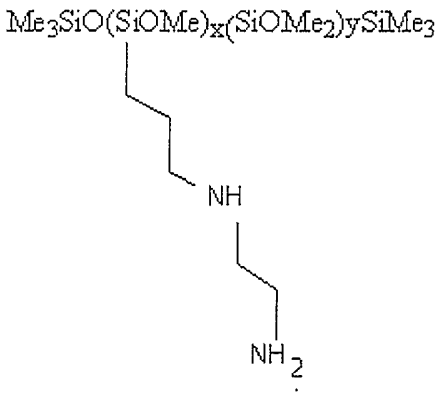
Les huiles silicones des émulsions testées E1 et E2 (invention) ont pour structure :



Emulsion E1 : x=10 et y = 700

Emulsion E2 : x=2 et y = 100.

L'émulsion C1 (comparatif) est une émulsion à base d'huile silicone fonctionnalisée par une fonction aminée linéaire de structure :



avec x=1,5 et y=135.

Les émulsions sont préparées en mettant en œuvre une méthode d'émulsification par inversion, et ont la composition suivante: 20 g d'huile silicone testée, 8 g de tensioactif (alcool gras en C13E6), une quantité d'acide acétique glacial stoechiométriquement nécessaire à la neutralisation de l'amine et le complément à 100g avec de l'eau.

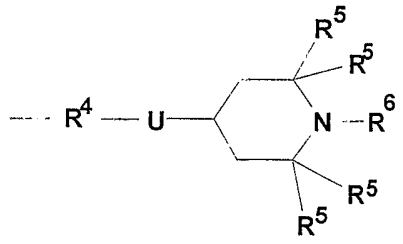
Résultats.

	Test Tegewa			Test au toucher		
Emulsions	Essuie-main	Essuie-tout laboratoire	Serviette de table	Essuie-main	Essuie-tout laboratoire	serviette de table
C1	30 mn	30 mn	40 mn	8	12	7
E1	15 s	6 s	25 s	9	8	9
E2	3 s	3 s	4 s	10	7	11
Témoin (papier non traité)	2 s	4 s	2 s	3	3	3

REVENDICATIONS

1 – Papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux préparé à partir d'une pâte à papier comprenant une quantité efficace d'au moins une résine (A) améliorant la force humide et éventuellement d'au moins un promoteur de résistance humide (B), caractérisé en ce que la pâte à papier ou le papier sont mis en contact avec une composition (D) comprenant au moins un polyorganosiloxane (C) comportant par molécule au moins un motif siloxyle substitué par au moins un groupement fonctionnel V directement lié à un atome de silicium, le groupement fonctionnel V étant un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombrée(s) choisi parmi le groupe constitué des:

- groupements de formule (I) :



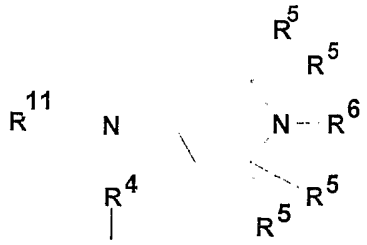
(I)

formule dans laquelle:

- R^4 est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :
  - les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone;
  - les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone;
  - les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclo-hexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone;
  - les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone;
  - les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH;
  - les radicaux de formule $-R^7 - COO - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment;
  - les radicaux de formule $-R^8 -O -R^9 - O-CO-R^8$ dans laquelle les radicaux R^8 et R^9 identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à

12 atomes de carbone et le radical R^9 est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;

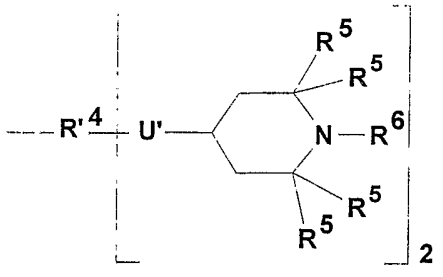
- U représente -O- ou -NR^{10}-, R^{10} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :



dans laquelle R^4 a la signification indiquée précédemment, R^5 et R^6 ont les significations indiquées ci-après et R^{11} représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de R^{11}) étant relié à l'atome de -NR^{10}-, l'autre (celui de R4) étant relié à un atome de silicium;

- les radicaux R^5 sont identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle; et
- le radical R^6 représente un radical hydrogène, le radical R^5 ou $O^\bullet$; et

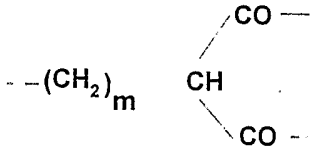
- des groupements de formule (II)



(II)

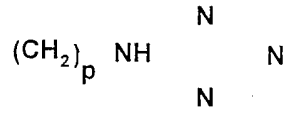
formule dans laquelle:

- R'^4 est choisi parmi :
  - un radical trivalent de formule



où m représente un nombre de 2 à 20, et

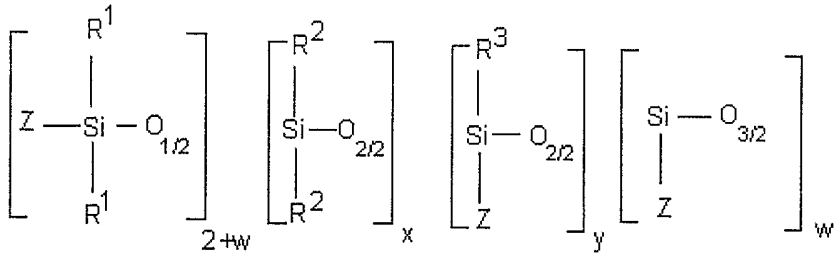
- un radical trivalent de formule :



où p représente un nombre de 2 à 20;

- U' représente -O- ou NR^{12}-, R^{12} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone; et
- R^5 et R^6 ont les mêmes significations que celles données à propos de la formule (I).

2 - Papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux selon la revendication 1 caractérisé en ce que le polyorganosiloxane (C) est composé des motifs siloxyles représentés par la formule (III):



(III)

formule dans laquelle :

(1) les symboles Z, identiques ou différents, représentent R^1, et/ou V;

(2) les symboles R^1, R^2 et R^3, identiques et/ou différents, représentent chacun un radical alkyle en C_1-C_{12}, linéaire ou ramifié, de préférence méthyle, éventuellement substitué, un radical cycloalkyle en C_5-C_{10}, éventuellement substitué, un radical aryle en C_6-C_{18}, éventuellement substitué, un radical aralkyle, éventuellement substitué ou un radical $-OR^{13}$ où R^{13} représente un hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un groupement hydrocarboné comprenant une fonction époxyde ou polyéther ;

(3) les symboles V ayant la même définition que dans la revendication 1 ; et

(4) le nombre de motifs siloxyles sans groupement V est compris entre 1 et 800,

le nombre de motifs siloxyles avec un groupement V est compris entre 1 et 20, et

- $0 \leq w \leq 10$ et $8 \leq y \leq 798$.

3 - Papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux selon la revendication 2 caractérisé en ce que le polyorganosiloxane (C) est défini par la formule (III) dans laquelle w=0 et les radicaux R^1, R^2 et R^3 sont des groupements méthyles.

4 - Papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux selon la revendication 1 caractérisé en ce que les groupements fonctionnels V du polyorganosiloxane (C) sont définis par lesdites formules (I) et (II) dans lesquelles les groupements R^5 sont des méthyles.

5 - Papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux selon la revendication 1 caractérisé en ce que la résine (A) améliorant la force humide est choisie parmi le groupe constitué des résines cationiques de type polyamido-amine épichlorhydrine (PAE).

6 - Papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux selon la revendication 1 caractérisé en ce que la pâte à papier est une pâte cellulosique.

7 – Procédé de fabrication d'un papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux dans lequel on prépare une pâte à papier comprenant une quantité efficace d'au moins une résine (A) améliorant la force humide et éventuellement d'au moins un promoteur de résistance humide (B) caractérisé en ce que la pâte à papier ou le papier sont mis en contact avec une composition comprenant au moins un polyorganosiloxane (C) défini selon l'une des revendications 1 à 4.

8– Procédé de fabrication d'un papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux selon la revendication 7 caractérisé en ce que la résine (A) améliorant la force humide est choisi parmi le groupe constitué des résines cationiques de type polyamido-amine épichlorhydrine.

9- Procédé de fabrication d'un papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux selon la revendication 7 caractérisé en ce que la pâte à papier est une pâte cellulosique.

10 – Utilisation de la composition (D) selon la revendication 1 comprenant au moins un polyorganosiloxane (C) comportant par molécule au moins un motif siloxyle substitué par au moins un groupement fonctionnel V selon les revendications 1 à 4 directement lié à un

atome de silicium dans la fabrication par voie humide d'un papier résistant à l'eau, repulpable, hydrophile et au toucher doux.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D21H23/76
//D21H21:20,21:22,17:59

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 318 669 A (DASGUPTA SUNIL P) 7 June 1994 (1994-06-07) cited in the application the whole document	1,7,10
A		5,6,8,9
Y	FR 2 769 926 A (CECA SA) 23 April 1999 (1999-04-23) cited in the application the whole document	1,7,10
A		5,6,8,9
Y	FR 2 815 049 A (RHODIA CHIMIE) 12 April 2002 (2002-04-12) the whole document	1,7,10
A		2-4

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 October 2004	14/10/2004

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000792

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 714 402 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 June 1995 (1995-06-30) the whole document	1,7,10
A		2-4
A	FR 2 757 529 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 June 1998 (1998-06-26) the whole document	1-9
A	EP 0 388 321 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 September 1990 (1990-09-19) cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/000792

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5318669 A	07-06-1994	US 5338407 A	16-08-1994
		AT 163699 T	15-03-1998
		AU 659902 B2	01-06-1995
		AU 3107293 A	24-06-1993
		BR 9205156 A	29-06-1993
		CA 2086030 A1	24-06-1993
		DE 69224604 D1	09-04-1998
		DE 69224604 T2	18-06-1998
		EP 0548960 A1	30-06-1993
		JP 3163188 B2	08-05-2001
		JP 6010296 A	18-01-1994
		MX 9207537 A1	01-06-1993
		US 5502091 A	26-03-1996
		US 5633300 A	27-05-1997
FR 2769926 A	23-04-1999	FR 2769926 A1	23-04-1999
		AU 9545998 A	10-05-1999
		BR 9815210 A	17-10-2000
		CA 2307286 A1	29-04-1999
		CN 1281520 T	24-01-2001
		EP 1023496 A1	02-08-2000
		WO 9920837 A1	29-04-1999
		JP 2001521069 T	06-11-2001
		NO 20002002 A	16-06-2000
		US 2002096282 A1	25-07-2002
FR 2815049 A	12-04-2002	FR 2815049 A1	12-04-2002
		AU 9565201 A	15-04-2002
		BR 0114523 A	26-08-2003
		CA 2424832 A1	11-04-2002
		CN 1468336 T	14-01-2004
		EP 1325187 A1	09-07-2003
		WO 0229152 A1	11-04-2002
		US 2004083553 A1	06-05-2004
FR 2714402 A	30-06-1995	FR 2714402 A1	30-06-1995
		AU 687113 B2	19-02-1998
		AU 8046494 A	06-07-1995
		BR 9405456 A	19-09-1995
		CA 2139013 A1	28-06-1995
		CN 1116258 A ,B	07-02-1996
		DE 69403431 D1	03-07-1997
		DE 69403431 T2	18-12-1997
		EP 0659930 A1	28-06-1995
		ES 2102173 T3	16-07-1997
		JP 10046473 A	17-02-1998
		JP 2717942 B2	25-02-1998
		JP 7216754 A	15-08-1995
		KR 225146 B1	15-10-1999
		SG 77542 A1	16-01-2001
		TR 28325 A	06-05-1996
		US 5540952 A	30-07-1996
		US 5688889 A	18-11-1997
FR 2757529 A	26-06-1998	FR 2757529 A1	26-06-1998
		AU 5668198 A	17-07-1998
		WO 9828375 A1	02-07-1998
		US 6265496 B1	24-07-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/000792

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0388321 A	19-09-1990	FR 2642764 A1	10-08-1990
		AT 146497 T	15-01-1997
		AT 167884 T	15-07-1998
		AU 4900990 A	09-08-1990
		BR 9000289 A	27-11-1990
		CA 2007931 A1	03-08-1990
		DE 69029416 D1	30-01-1997
		DE 69029416 T2	15-05-1997
		DE 69032456 D1	06-08-1998
		DE 69032456 T2	04-03-1999
		DK 388321 T3	06-01-1997
		DK 665258 T3	12-04-1999
		EP 0388321 A1	19-09-1990
		EP 0665258 A2	02-08-1995
		ES 2097757 T3	16-04-1997
		ES 2118462 T3	16-09-1998
		FI 95719 B	30-11-1995
		GR 3022633 T3	31-05-1997
		IL 92653 A	29-12-1994
		JP 1864231 C	08-08-1994
		JP 2235932 A	18-09-1990
		JP 5081608 B	15-11-1993
		NO 900469 A ,B,	06-08-1990
		PT 93047 A ,B	31-08-1990
		US 5663222 A	02-09-1997
		US 5721297 A	24-02-1998
		ZA 9000758 A	28-11-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/000792

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 D21H23/76
//D21H21:20,21:22,17:59

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 D21H

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 318 669 A (DASGUPTA SUNIL P) 7 juin 1994 (1994-06-07) cité dans la demande le document en entier	1,7,10
A		5,6,8,9

Y	FR 2 769 926 A (CECA SA) 23 avril 1999 (1999-04-23) cité dans la demande le document en entier	1,7,10
A		5,6,8,9

Y	FR 2 815 049 A (RHODIA CHIMIE) 12 avril 2002 (2002-04-12) le document en entier	1,7,10
A		2-4

	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
7 octobre 2004	14/10/2004

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/000792

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 714 402 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 juin 1995 (1995-06-30) le document en entier	1,7,10
A		2-4
A	FR 2 757 529 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 juin 1998 (1998-06-26) le document en entier	1-9
A	EP 0 388 321 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 septembre 1990 (1990-09-19) cité dans la demande	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR2004/000792

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5318669	A	07-06-1994	US	5338407 A	16-08-1994
			AT	163699 T	15-03-1998
			AU	659902 B2	01-06-1995
			AU	3107293 A	24-06-1993
			BR	9205156 A	29-06-1993
			CA	2086030 A1	24-06-1993
			DE	69224604 D1	09-04-1998
			DE	69224604 T2	18-06-1998
			EP	0548960 A1	30-06-1993
			JP	3163188 B2	08-05-2001
			JP	6010296 A	18-01-1994
			MX	9207537 A1	01-06-1993
			US	5502091 A	26-03-1996
			US	5633300 A	27-05-1997
FR 2769926	A	23-04-1999	FR	2769926 A1	23-04-1999
			AU	9545998 A	10-05-1999
			BR	9815210 A	17-10-2000
			CA	2307286 A1	29-04-1999
			CN	1281520 T	24-01-2001
			EP	1023496 A1	02-08-2000
			WO	9920837 A1	29-04-1999
			JP	2001521069 T	06-11-2001
			NO	20002002 A	16-06-2000
			US	2002096282 A1	25-07-2002
FR 2815049	A	12-04-2002	FR	2815049 A1	12-04-2002
			AU	9565201 A	15-04-2002
			BR	0114523 A	26-08-2003
			CA	2424832 A1	11-04-2002
			CN	1468336 T	14-01-2004
			EP	1325187 A1	09-07-2003
			WO	0229152 A1	11-04-2002
			US	2004083553 A1	06-05-2004
FR 2714402	A	30-06-1995	FR	2714402 A1	30-06-1995
			AU	687113 B2	19-02-1998
			AU	8046494 A	06-07-1995
			BR	9405456 A	19-09-1995
			CA	2139013 A1	28-06-1995
			CN	1116258 A ,B	07-02-1996
			DE	69403431 D1	03-07-1997
			DE	69403431 T2	18-12-1997
			EP	0659930 A1	28-06-1995
			ES	2102173 T3	16-07-1997
			JP	10046473 A	17-02-1998
			JP	2717942 B2	25-02-1998
			JP	7216754 A	15-08-1995
			KR	225146 B1	15-10-1999
			SG	77542 A1	16-01-2001
			TR	28325 A	06-05-1996
			US	5540952 A	30-07-1996
			US	5688889 A	18-11-1997
FR 2757529	A	26-06-1998	FR	2757529 A1	26-06-1998
			AU	5668198 A	17-07-1998
			WO	9828375 A1	02-07-1998
			US	6265496 B1	24-07-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR2004/000792

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0388321 A	19-09-1990	FR 2642764 A1	10-08-1990
		AT 146497 T	15-01-1997
		AT 167884 T	15-07-1998
		AU 4900990 A	09-08-1990
		BR 9000289 A	27-11-1990
		CA 2007931 A1	03-08-1990
		DE 69029416 D1	30-01-1997
		DE 69029416 T2	15-05-1997
		DE 69032456 D1	06-08-1998
		DE 69032456 T2	04-03-1999
		DK 388321 T3	06-01-1997
		DK 665258 T3	12-04-1999
		EP 0388321 A1	19-09-1990
		EP 0665258 A2	02-08-1995
		ES 2097757 T3	16-04-1997
		ES 2118462 T3	16-09-1998
		FI 95719 B	30-11-1995
		GR 3022633 T3	31-05-1997
		IL 92653 A	29-12-1994
		JP 1864231 C	08-08-1994
		JP 2235932 A	18-09-1990
		JP 5081608 B	15-11-1993
		NO 900469 A ,B,	06-08-1990
		PT 93047 A ,B	31-08-1990
		US 5663222 A	02-09-1997
		US 5721297 A	24-02-1998
		ZA 9000758 A	28-11-1990