



⑪ Numéro de publication : **0 490 732 A1**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **91403294.1**

⑤① Int. Cl.⁵ : **D21H 19/20**

㉔ Date de dépôt : **05.12.91**

③① Priorité : **13.12.90 FR 9015618**

④③ Date de publication de la demande :
17.06.92 Bulletin 92/25

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur : **SOCIETE FRANCAISE HOECHST
TOUR ROUSSEL HOECHST 1 Terrasse Bellini
F-92800 Puteaux (FR)**

⑦② Inventeur : **Richard, Michel
40, de la Madeleine
F-95290 l'Isle Adam (FR)
Inventeur : Trouve, Claude
18, rue de la Grange
F-91330 Yerres (FR)**

⑦④ Mandataire : **Rinuy, Santarelli
14, avenue de la Grande Armée
F-75017 Paris (FR)**

⑤④ **Procédé d'enduction des papiers et son application à la flexographie.**

⑤⑦ Procédé d'enduction des papiers et autres articles dans lequel l'on traite à pH de 4 à 5 lesdits papiers et autres articles avec un polymère anionique réticulé, insoluble dans l'eau, et application à l'obtention de papiers ou autres articles similaires destinés à être imprimés par flexographie.

EP 0 490 732 A1

La présente invention concerne un procédé d'enduction des papiers et son application à la flexographie. La flexographie est une technique typographique par clichés souples couramment utilisée aujourd'hui pour l'impression de divers supports à base de papiers tels que les sacs ou les cartons d'emballage, les papiers peints destinés au revêtement des murs, les nappes et serviettes, les enveloppes, etc... La flexographie peut être mono-ou polychrome et elle utilise préférentiellement des encres aqueuses afin de supprimer la pollution apportée par les solvants organiques des encres traditionnelles. L'emploi d'encres aqueuses est souvent incompatible avec une productivité élevée et une impression de bonne qualité car sur les supports papier classiques, ces encres aqueuses ont tendance à migrer, à baver, à maculer et de plus, elles sont longues à sécher. On recherche donc un procédé d'enduction fournissant des papiers susceptibles d'être imprimés par flexographie avec des encres aqueuses sans causer des maculages et/ou des bavures tout en assurant une productivité élevée. Pour ce faire, on a proposé, soit, l'emploi d'encres particulières, soit la modification de l'état de surface des papiers. Parmi ces modifications, on peut citer notamment le traitement par des agents mouillants, l'emploi d'adjuvants spéciaux comme des polymères hydrosolubles, un raffinage spécial de la pâte, l'emploi de charges particulières, etc...

Ces diverses modifications ne permettent toutefois pas une impression par flexographie de bonne qualité avec une productivité élevée et un coût faible. Afin de répondre aux exigences de plus en plus drastiques du marché, la demanderesse a découvert un nouveau procédé d'enduction des papiers destinés à être imprimés par flexographie autorisant des cadences d'impression élevées, à un coût faible sans causer de maculage, de bavures et/ou de transpercement.

Le procédé selon la présente invention est caractérisé en ce que l'on traite les papiers, cartons et autres articles similaires avec un polymère anionique réticulé insoluble dans l'eau, généralement de poids moléculaire élevé. par poids moléculaire élevé l'on entend supérieur à 1 million. Ce copolymère anionique réticulé est, soit un homopolymère d'acide acrylique partiellement ou totalement salifié avec un métal alcalin ou de l'ammoniac, soit un copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique partiellement ou totalement salifié avec un métal alcalin ou de l'ammoniac. Avantageusement, le taux de salification de l'acide acrylique est supérieur ou égal à 60 %. Les copolymères contiennent de préférence, en proportions molaires, de 1 à 20 % d'acrylamide. La réticulation est réalisée notamment avec un réticulant classique diéthylénique possédant des groupements acrylamides tels que le méthylène bisacrylamide, l'acide bisacrylamidoacétique et de préférence la réticulation est effectuée avec l'acide bisacrylamidoacétique. Les doses de réticulant par rapport au poids total des monomères varient de 10 à 1000 ppm, avantageusement cette dose est comprise entre 50 et 500 ppm et préférentiellement de 100 ppm. Le polymère anionique réticulé insoluble dans l'eau utilisable selon l'invention est un polymère à haut poids moléculaire ; pour sa mise en oeuvre selon le présent procédé, il est avantageusement dispersé dans la phase aqueuse d'une émulsion eau dans huile auto-réversible notamment à l'état de particules discrètes de dimensions inférieures à 10 µm. Ces émulsions eau dans huile auto-réversibles sont constituées d'une part, par une phase huile continue à base d'une huile paraffinique ou naphénique-paraffinique, liquide à la température ambiante, et présentant un point d'ébullition de 100 à 350 ° C, et d'autre part, d'une phase aqueuse. On peut obtenir les huiles utilisables auprès de divers fournisseurs tels que la société SHELL. Pondéralement, ces émulsions contiennent de 65 à 75 % d'une phase aqueuse dispersée dont 35 à 50 % d'un copolymère hydrophile anionique de poids moléculaire supérieur à 10⁶, de 2 à 7 % d'un mélange d'émulsifiants dont au moins un est soluble dans la phase aqueuse et le complément à 100 % par une phase huile. Parmi les émulsifiants utilisables, on peut citer notamment le monooléate de sorbitanne et les nonylphénols éthoxylés avec 8 à 12 molécules d'oxyde d'éthylène.

Ce type d'émulsions est décrit dans la littérature et pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention les épaississants connus pour l'impression pigmentaire à base de polymère d'acide acrylique partiellement ou totalement salifié par de l'ammoniac présentés en émulsion eau dans huile auto-réversible comme ceux décrits dans la demande de brevet européen N° 325.065 conviennent particulièrement bien.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre à un pH compris entre 4 et 5, avantageusement à un pH d'environ 4. Un pH inférieur à 4 n'est pas souhaitable en raison de la corrosion qu'il entraîne sur les matériels et un pH supérieur à 5 conduit à des sauces d'enduction de viscosité élevée difficilement manipulables.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé selon les méthodes classiques d'enduction des papiers en déposant sur le papier à traiter de 1 à 30 g par mètre carré de polymère anionique réticulé. La dépose est par exemple effectuée en milieu aqueux, à un pH compris entre 4 et 5, sur une machine d'enduction classique.

Afin d'apprécier les performances des papiers traités par le procédé selon l'invention, on a procédé à la comparaison des caractéristiques des papiers traités par le procédé selon la présente invention, à celles des papiers traités par les procédés connus mettant en oeuvre, soit de l'amidon oxydé, soit une carboxyméthylcellulose, soit un alcool polyvinylique. Les tableaux I et II mentionnent les résultats obtenus. Le papier utilisé pour les essais est un papier kraft d'emballage de 70 g/m². Les déposes sont réalisées à la barre champion sur 5 feuilles. Après dépose, les papiers sont séchés à 105° C pendant 5 minutes, puis ils sont défroissés par un

léger calandrage. Le poids des déposes est déterminé par pesée. L'impression est effectuée avec une encre rouge pour flexographie (encre type SL 2742, rouge 3 de la Société MARCOLAC SIEM), diluée à l'eau jusqu'à obtention d'un temps d'écoulement de 21 ± 1 secondes selon la méthode coupe Ford N°4. Les impressions sont réalisées à la vitesse constante de 0,8 m/s sur un appareil IGT AI-C25, à une pression de 500 N et avec une molette supérieure en aluminium. Une goutte d'encre est déposée sur la molette en aluminium, on déclenche ensuite l'impression et la goutte s'étale sur la surface du papier. On obtient ainsi une impression sur une certaine longueur qui est proportionnelle à la capacité d'absorption du papier.

TABLEAU I

N°	EAU	pH	Aox	CMC	E	PVA	Poids Total
1	486,275	7	13,725				550
2	472,55	7	27,45				550
3	445,10	7	54,9				550
4	390,20	7	109,8				550
5	590,64	7		9,36			600
6	581,28	7		18,72			600
7	562,56	7		37,44			600
8	537,60	7		62,4			600
9	425	4			25		450
10	400	4			50		450
11	350	4			100		450
12	400	4			55		455
13	400	7			55		455
14		7				400	400

TABLEAU II

Formules	Transfert d'encre			Maculage		Tenue à l'eau	Transpercement	Viscosité Brookfield mPa.s	Dépose g/m ²
	longueur des impressions	densité optique	brillance	densité optique support	densité optique maculage				
1	10,4	1,18	21,6	1,08	0,60	1	5	16	0,94
2	12,1	1,16	25,1	0,91	0,64	2	4	20,5	2
3	13,5	1,17	30,9	0,92	0,64	5	1	38	4,2
4	13,5	1,29	37,5	0,95	0,66	5	1	490	9,7
5	> 14	1,05	27,3	0,89	0,62	2	3	34	0,65
6	> 14	1,09	30,0	0,85	0,63	4	2	98	0,65
7	> 14	1,22	27,4	0,93	0,65	5	1	455	2,5
8	12,7	1,34	35,4	1,11	0,62	5	2	6650	4,4
9	13,3	1,12	25,3	0,98	0,59	2	4	145	0,9
10	13,9	1,14	25,8	1,03	0,57	3	4	170	1,97
11	12,2	1,23	19,6	1,13	0,55	3	3	2100	4,30
12	13,0	1,17	26,5	1,06	0,59	3	4	930	2,18
13	11,4	1,17	22,0	1,05	0,52	3	4	8800	2,00
14	> 14	1,10	43,4	0,77	0,67	4	2	70	3,3
T	8,4	1,27	20,3	1,15	0,69	1	5	0	0

Le tableau I mentionne les formules des bains utilisés pour l'enduction du papier avant impression. Dans ce tableau, l'amidon oxydé, désigné Aox, provient de la Société des Produits du Maïs, SPDM, et il est commercialisé sous la référence AMISOL[®] 5591, la carboxyméthylcellulose, désignée CMC est commercialisée par la demanderesse sous la référence TYLOSE[®] VCLL, l'alcool polyvinylique, désigné PVA, est commercialisé par la demanderesse sous la référence MOWIOL[®] 98-4 et l'épaississant utilisé, désigné E, est une émulsion eau dans huile contenant pondéralement 29,3 % d'un copolymère acrylamide (AAM)-acide acrylique (AA)-acrylate d'ammonium (AANH₄), 20,5-26-53 en proportions molaires, réticulé avec 100 ppm d'acide bisacrylamidoacétique (ABAA) par rapport au poids du copolymère, 42,6 % d'eau, 23,4 % d'huile paraffinique en C₁₀-C₁₃ et 4,7 % d'un mélange d'émulsifiants dont 46,4 % est constitué par du sesquioléate de sorbitanne et le complément à 100 % par deux émulsifiants solubles dans l'eau présentant une valeur HLB supérieure à 8. Dans le tableau I toutes les quantités sont exprimées en grammes. L'ajustement du pH de certaines formules à pH=4 est réalisé par addition d'acide chlorhydrique.

Au départ des formules de bain données dans le tableau I, différentes déposes de 1 à 10 g/m² ont été réalisées. Les résultats de 10 essais successifs avec chaque formule pour différentes déposes sont appréciés dans les tests de densité d'impression, de maculage, de transpercement et de tenue à l'eau. A titre de comparaison, un support papier non traité a également été testé ; les résultats obtenus sont donnés sous la référence T. Les moyennes des valeurs obtenues dans les 10 essais effectués dans chaque test sont mentionnés dans le tableau II. Dans ce tableau, la longueur des impressions est exprimée en centimètres, la tenue à l'eau et le transpercement sont notés de 1 à 5, la valeur 1 correspond à une bonne tenue à l'eau ou à un faible transpercement, et la valeur 5 correspond à une mauvaise tenue à l'eau ou à un transpercement important. Les viscosités Brookfield sont exprimées en mPa.s et elles sont déterminées avec un appareil Brookfield modèle RVT à 20° C, le module et sa vitesse de rotation étant choisis dans les plages recommandées.

Le transfert d'encre et le maculage sont déterminés selon les techniques connues par mesure de la densité optique de l'impression du support et de la macule. La densité d'impression est mesurée à l'aide d'un appareil de densitométrie par réflexion MACBETH RD 100, le facteur de réflexion p est défini comme le rapport I_r/I_i où I_r représente l'intensité de la lumière réfléchie et I_i l'intensité de la lumière incidente, la densité optique, d.o., est le logarithme décimal de l'inverse du facteur de réflexion et donnée par la formule :

$$d.o. = \log \left(\frac{1}{p} \right) = \log \left(\frac{I_i}{I_r} \right)$$

Le brillant d'impression est jugé à l'aide d'un réflectomètre GARDNER travaillant à 75 ° et il est exprimé en pourcentages de réflectance. Avant d'être testés, les échantillons sont séchés pendant 5 minutes en étuve à 105 ° C.

La tenue à l'eau est mesurée en plongeant des bandes de papier imprimées de 55 par 300 mm dans un bécher de 1l rempli d'eau, pendant 45 minutes à 20° C, 4 fois de suite et en évaluant ensuite la quantité d'encre restant sur le support par mesure de densité optique. Le transpercement est jugé par examen du verso de la feuille imprimée par la même méthode.

La longueur des impressions permet d'évaluer la quantité d'encre absorbée naturellement par le support dans un temps donné. Pour ce faire, une goutte d'encre est étalée entre deux rouleaux : la longueur de la trainée d'encre obtenue est d'autant plus grande que le support absorbe moins.

Dans le tableau III nous donnons des résultats obtenus avec une dépose de 4g/m² d'amidon Aox., de CMC et E.

TABLEAU III

5

10

15

20

25

	Transfert d'encre		Maculage		Transpercement	Tenue à l'eau
	longueur	d.o.	d.o. support	d.o. macule		
T	8,4	1,27	1,15	0,69	5	1
Aox	13,5	1,17	0,92	0,64	1	5
CMC	12,7	1,34	1,11	0,64	2	5
E	12,2	1,23	1,13	0,55	3	3

30

Avec le support non traité T, l'encre s'absorbe facilement (longueur d'impression faible : 8,4 cm) et elle pénètre profondément en donnant des transpercements importants. Par ailleurs, bien que la surface d'impression soit faible, la densité d'impression est peu élevée, une partie de l'encre est perdue dans le support. De plus la densité d'impression de la macule appliquée aussitôt sur le support imprimé reste élevée : l'encre s'absorbe vite mais est mal fixée. Seule la tenue à l'eau est bonne car l'encre a pénétré profondément dans le support.

35

Le produit E permet de réduire les défauts mentionnés ci-dessus : il permet d'obtenir le maculage le plus faible pour une bonne densité d'impression ; l'encre se fixe bien et rapidement, tout en ayant une tenue à l'eau et un transpercement corrects. L'examen visuel permet de constater qu'avec le produit E, l'encre se fixe en surface, donne une couverture remarquable et un toucher doux et lisse et enfin, sur des supports colorés, il conduit à une impression plus fraîche.

40

Il résulte de tous ces essais que les formules à base de l'émulsion E contenant un polymère anionique réticulé confèrent au support traité de très bonnes propriétés : réduction du maculage, bonne densité de l'impression, bon rendement d'impression. Par ailleurs, le procédé selon l'invention permet d'obtenir un support lisse et doux très apprécié pour la confection de nombreux articles.

C'est pourquoi la présente invention a enfin pour objet l'application du procédé ci-dessus décrit à l'obtention de papiers ou autres articles similaires destinés à être imprimés par flexographie.

45

Revendications

50

1/ Procédé d'enduction des papiers et autres articles similaires destinés à être imprimés par flexographie caractérisé par le fait qu'ils sont traités, à pH de 4 à 5, avec un polymère anionique réticulé, insoluble dans l'eau.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère anionique réticulé est dispersé dans la phase aqueuse d'une émulsion eau dans huile auto-réversible.

55

3/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que le polymère anionique est un homopolymère d'acide acrylique partiellement ou totalement salifié avec un métal alcalin ou de l'ammoniac.

4/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que le polymère anionique est un copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique partiellement ou totalement salifié par un métal alcalin.

lin ou de l'ammoniac.

5/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le polymère anionique est réticulé avec de 10 à 1000 ppm d'acide bisacrylamidoacétique par rapport au poids des monomères .

5 **6/** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que le polymère anionique est réticulé avec de 10 à 1000 ppm de méthylènebisacrylamide par rapport au poids des monomères .

7/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que dans le polymère anionique le taux de salification de l'acide acrylique est supérieur ou égal à 60 %.

8/ Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 à l'obtention de papiers ou autres articles similaires destinés à être imprimés par flexographie.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 3294

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D, A	EP-A-0 325 065 (SOCIETE FRANCAISE HOECHST) * page 1, ligne 16 - page 4, ligne 6; revendications 1-7 * ----	1, 2, 4, 5, 7	D21H19/20
A	BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 54, no. 2, Août 1983, APPLETON US GOTO S. ET AL: "emulsion for high gloss paper" * le document en entier * -----	1, 4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D21H
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24 FEVRIER 1992	Examineur BLASBAND I.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPF FORM 1503 03.82 (P0402)