(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 756 036 B1

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
**05.12.2001 Bulletin 2001/49**

(51) Int Cl.[7]: **D21H 27/10**

(21) Numéro de dépôt: **96401566.3**

(22) Date de dépôt: **16.07.1996**

(54) **Papier sulfurisé couché et son procédé de fabrication**

Beschichtetes Pergamentpapier und Verfahren zu seiner Herstellung

Coated vegetable parchment and process for making the same

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE**

(30) Priorité: **24.07.1995 FR 9508939**

(43) Date de publication de la demande:
**29.01.1997 Bulletin 1997/05**

(73) Titulaire: **Ahlstrom Industries SA**
**94400 Vitry sur Seine Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:
- **Girard, Pierre**
  **38330 Saint-Ismier (FR)**
- **Trillat, Jean-Claude**
  **38780 Estrablin (FR)**

(74) Mandataire: **Gontard, René et al**
**Cabinet Laurent et Charras**
**20, rue Louis Chirpaz**
**B.P. 32**
**69131 Ecully Cédex (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 445 565**
**EP-A- 0 670 386**
**AU-D- 2 416 867**
**US-A- 5 079 083**

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9347 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 93-375071 XP002000302 & JP 05 279 996 A (KANZAKI PAPER MFG CO LTD) , 26 Octobre 1993**
- **VERPACKUNGS RUNDSCHAU, vol. 42, no. 8, 1 Août 1991, pages 57-60, XP000565284 SCHINKEL S: "HERSTELLUNG UND GEBRAUCHSEIGENSCHAFTEN VON METALLISIERTEM ECHT- PERGAMENT FÜR VERPACKUNGSZWECKE. TEIL2: ÄNDERUNG AUSGEWÄHLTER GEBRAUCHSEIGENSCHAFTEN DURCH DIE LDPE-SCHICHT UND ALUMINIUMSCHICHT."**

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

EP 0 756 036 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

## Description

**[0001]** La présente invention concerne le domaine des papiers sulfurisés, et plus particulièrement des papiers sulfurisés couchés destinés à l'emballage alimentaire.

**[0002]** On connait de nombreux types d'emballage de structures variées en fonction de l'utilisation. D'une manière générale, les produits alimentaires tels que le beurre ou la margarine, sont enveloppés de papier sulfurisé.

**[0003]** On sait que le papier sulfurisé est un papier trempé dans l'acide sulfurique de manière à le rendre imperméable aux graisses et le prémunir contre l'altération par l'eau.

**[0004]** Cependant, le papier sulfurisé s'il présente des avantages, n'en présente pas moins des limitations :

- il est transparent et ne s'oppose pas au passage des rayons ultra-violets ce qui nuit à la conservation des produits emballés ;
- il est relativement rigide et difficile à façonner ;
- il présente une surface rugueuse considérée comme peu esthétique et susceptible de dégrader la qualité des impressions des emballages commercialisés tels que marque, slogan, dessin etc. ;
- il est perméable à la vapeur d'eau et ne peut donc empêcher à long terme la déshydratation des produits emballés ;

**[0005]** Dans ce contexte, la présente invention vise à remédier à tous ces inconvénients et propose un procédé permettant de réaliser un nouveau matériau d'emballage présentant outre les qualités et caractéristiques usuelles du papier sulfurisé, les avantages d'être souple, imperméable à la vapeur d'eau, s'opposant au passage des rayons U. V., de surface lissée agréable au toucher et à l'oeil, et susceptible d'être utilisé comme support d'impression de parfaite qualité ainsi que le matériau obtenu par ce procédé.

**[0006]** A cette fin, selon l'invention, la présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un matériau à partir d'un papier sulfurisé utilisé comme support de base caractérisé en ce qu'il comprend un traitement de surfaces du support par dépôt d'une ou plusieurs couches pigmentées sur l'une de celles-ci. Ensuite, le support est introduit dans une supercalandre ou une softcalandre, avec ou sans vapeur.

**[0007]** Le support est avantageusement prétraité au moyen d'une sous-couche d'adhérence telle qu'un polyéthylène imine ou un anhydride styrène maléique.

**[0008]** Selon un autre développement de l'invention, le procédé de fabrication comprend les traitements précédemment décrits seuls ou en combinaison.

**[0009]** Selon une forme de réalisation avantageuse de l'invention, une couche métallique est déposée sous vide ou par transfert sur le support.

**[0010]** Le support est apte à être soumis à une métallisation directe après application d'un vernis permettant notamment l'imperméabilisation de celui-ci à l'eau, la vapeur d'eau, le gaz ou les graisses.

**[0011]** La présente invention a également pour objet le matériau obtenu par le procédé précédemment décrit.

**[0012]** L'invention sera bien comprise à la lumière de la description qui suit se rapportant à un exemple illustratif et non limitatif de l'invention, en référence au dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 représente un diagramme des différentes étapes du procédé de l'invention pour la fabrication d'un papier.

**[0013]** Le papier sulfurisé traditionnel présente des caractéristiques intéressantes pour un emploi comme emballage de produits alimentaires et plus particulièrement de produits à haute teneur en lipides tels que le beurre ou des produits équivalents. En effet, le papier sulfurisé est un matériau entièrement cellulosique, recyclable, naturel, et empêchant le passage des corps gras.

**[0014]** Il est donc utilisé comme support de base aux divers traitements décrits ci-après et représentés sur la figure 1, ces traitements ayant pour objet de pallier aux inconvénients précédemment énoncés.

**[0015]** Dans un premier temps, le support rigide est rendu malléable par imprégnation ou enduction d'eau ou de solutions aqueuses sur l'une de ses surfaces et en particulier sur la face verso du support (surface qui n'est pas destinée à être imprimée) . Cette étape d'assouplissement du support (premier bloc du diagramme de la figure 1) a pour but de faciliter les pliages ou opérations ultérieures nécessaires à la constitution d'emballages de formes diverses.

**[0016]** La phase d'assouplissement par imprégnation ou enduction est également susceptible d'apporter de nouvelles propriétés au support par dissolution de produits appropriés dans l'eau ou les solutions aqueuses ; ainsi, peuvent être introduits dans l'eau ou les solutions :

- des produits hygroscopiques tels que le sorbitol, la glycérine, l'urée nitrate ou le glycol améliorant l'inertie et la

résistance aux variations de température et d'hygrométrie, ce qui permet aux articles emballés d'être réfrigérés ou congelés ...

- des produits destinés à protéger les articles emballés contre la moisissure tels que l'acide sorbique et ses sels (sorbate de calcium, sorbate de potassium, sorbate de sodium, sorbate de magnésium), ou l'acide benzoique, le benzoate de sodium, ou autres composés organiques ;

- des produits fluorés, des polymères filmogènes ou tout autre produit renforçant l'imperméabilité aux graisses, à l'eau, au gaz ou à la vapeur d'eau.

**[0017]** Dans un deuxième temps, le traitement de la face verso est susceptible d'être suivi du traitement de la face opposée, la face recto (destinée à l'impression). La phase suivante du procédé (bloc 3 du diagramme de la figure 1) consiste à déposer une ou plusieurs couches pigmentées sur la surface dite recto du support dans le but de faciliter la métallisation et d'obtenir une qualité parfaite d'impression.

**[0018]** De manière à pallier aux détériorations dues au stockage de longue durée en milieu humide et froid des produits emballés et notamment à l'écaillage sec et humide de la couche métallisée, le traitement par dépôt d'une ou plusieurs couches (bloc 3) sur le support est précédé d'un prétraitement du support (bloc 2 du diagramme de la figure 1).

**[0019]** Le prétraitement a pour objet de renforcer la cohésion entre le support non poreux et les couches déposées sur celui-ci.

**[0020]** Il est effectué au moyen d'une sous-couche d'adhérence tel qu'une polyéthylène imine ou un anhydride styrène maléique, ou toute autre sous-couche d'adhérence adaptée.

**[0021]** Dans une étape suivante du procédé (bloc 4), le support couché est calandré en vue d'améliorer son état de surface : il est introduit dans une supercalandre (empilement en alternance de plusieurs rouleaux métalliques et élastiques) ou dans une softcalandre (définissant deux à quatre zones de contact au lieu des lignes de contact de la supercalandre), avec ou sans vapeur. Les presses métalliques des supercalandres ou des softcalandres sont généralement chauffées entre 80 et 250 degrés Celsius.

**[0022]** Le traitement mécanique par calandrage satine le support couché et lui apporte lissé et brillant. De plus, il complété également la phase d'assouplissement précédemment décrite.

**[0023]** Le papier sulfurisé couché calandré obtenu est alors susceptible d'être imprimé (bloc 5) en creux ou en relief ou métallisé directement (bloc 6) et ensuite imprimé (bloc 8).

**[0024]** D'autres procédés de métallisation connus par l'homme de l'art sont susceptibles d'être utilisés tel que par exemple le procédé par transfert (bloc 7) permettant d'obtenir un éclat métallique et de renforcer la barrière aux rayons ultra-violet.

**[0025]** De manière usuelle, la métallisation directe (bloc 6) est effectuée "directement" sur le papier : une couche métallique de faible épaisseur (de 300 à 500 Angströms) est déposée sous vide sur le support après enduction préalable d'un vernis de pré-métallisation tel que des vernis acryliques ou à base d'autres polymères en phase aqueuse ou solvant ou des vernis réticulant sous l'action de rayonnements ultra-violets ou de bombardement par faisceau d'électrons.

**[0026]** En utilisant un vernis approprié, l'imperméabilité à l'eau, la vapeur d'eau, le gaz, et/ou les graisses est susceptible d'être intensifiée.

**[0027]** Selon une autre forme de réalisation, la métallisation directe est réalisée sur une couche spécifique. La phase de vernissage est supprimée et cette forme de réalisation offre un coût de fabrication réduit. De plus, le choix d'une structure particulière de la couche sur laquelle la métallisation est opérée, permet de fortifier l'opacité du papier obtenu. Plus l'opacité est importante, plus les impressions sont contrastées ; par ailleurs, l'impression préalable d'un fond blanc n'est plus nécessaire.

**[0028]** Le procédé de fabrication du papier décrit permet de transformer un papier sulfurisé tout en conservant et en renforçant ses propriétés et de lui apporter de nouvelles propriétés de plus en plus demandées sur le marché.

**[0029]** Le tableau ci-dessous présente les caractérisques du papier sulfurisé connu, en comparaison avec celles du nouveau matériau couché softcalandré, sur support prétraité ou non, selon l'invention :

| | Sulfurisé non traité | Sulfurisé couché soft calandré sur support non traité | Sulfurisé couché soft calandré sur support prétraité |
|---|---|---|---|
| Lissé bekk (s) | 20 - 30 | 800 - 1500 | 800 - 1500 |
| Brillant % (75°) | 8 | 60 -70 | 60 - 70 |
| Blancheur | 78 | 78 | 78 |
| Opacité d'impression | 45 | 70 | 70 |
| Qualité d'impression (hélio/flexo) | Mauvais | Bon | Bon |
| Tenue de la métallisation : | | | |
| Flacking sec | / | Moyen | Très bon |
| Flacking humide | / | Très mauvais | Très bon |
| Aspect métallisation | Mauvais (non uniforme) | Très bon | Très bon |
| Perméabilité à la vapeur d'eau en g/m².24 h (conditions tropicales, 38°C et 90 % HR : | | | |
| Support | 2500 | 1000 | 1000 |
| Après métallisation | / | 50 | 50 |

**[0030]** Le matériau finalement obtenu dispose de caractéristiques adaptées à l'emballage alimentaire et plus particulièrement à l'emballage de produits gras tels que beurre ou produits équivalents ; mais ses propriétés en font également un support d'impression très satisfaisant dans le domaine de la publicité ou de l'étiquetage par exemple. Les applications ne sont donc nullement limitées à l'emballage alimentaire et suivant les étapes du procédé suivies, elles peuvent être très variées.

**[0031]** Ainsi, par exemple, le papier sulfurisé siliconé ou enduit de produits cireux ou de solutions de stéarochlorure de chrome ou d'aluminium sur une face, et couché sur l'autre, est apte à servir d'emballage anti-adhérent imprimable, ou à être utilisé dans tout autre type d'application telle que la fabrication de panneaux stratifiés.

**[0032]** Les applications dans le domaine de l'emballage de produits gras ou collants sont nombreuses et variées :

- emballages de confiseries, nougat, chewing-gum, pâte à modeler, mastics, etc.
- confection de barquettes rigides ou semi-rigides pour l'emballage de produits alimentaires (beurre, margarine, viandes, pâtés, pâtes molles, fromages frais, yaourts, etc.) ou de plats cuisinés pouvant être congelés et réchauffés dans des fours à micro-ondes ou des fours thermiques.

**[0033]** Le matériau peut également être utilisé pour réaliser les opercules de telles barquettes.

## Revendications

1. Procédé de fabrication d'un matériau à partir d'un papier sulfurisé utilisé comme support de base **caractérisé en ce qu'**il comprend :

   - un traitement de surface du support par dépôt d'une ou plusieurs couches pigmentées sur l'une de celles-ci, et destinées à améliorer les qualités de métallisation et/ou d'impression,
   - une étape de calandrage en vue d'améliorer son état de surface.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le support est prétraité au moyen d'une sous-couche d'adhérence telle qu'un polyéthylène imine ou un anhydride styrène maléique.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le support est introduit dans une supercalandre ou une softcalandre, avec ou sans vapeur.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**une couche métallique de faible épaisseur (300 à 500 Angstrôm) est déposée, sous vide ou par transfert, sur le support.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le support est soumis à une métallisation directe après application d'un vernis de pré-métallisation, renforçant notamment l'imperméabilisation de celui-ci à l'eau, la vapeur d'eau, le gaz ou les graisses.

6. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**il comporte une étape d'enduction préalable d'au moins une de ses faces d'eau ou de solutions aqueuses.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** les solutions aqueuses sont à base de produits hygroscopiques.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, **caractérisé en ce que** l'eau ou les solutions aqueuses contiennent des produits aptes à imperméabiliser le support à la vapeur d'eau, l'eau, le gaz ou les graisses tels que des produits fluorés ou des polymères filmogènes.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** l'eau ou les solutions aqueuses contiennent des produits anti-moisissures tels que l'acide sorbique, l'acide benzoïque ou leurs sels.

10. Matériau réalisé à partir d'un papier sulfurisé utilisé comme support de base susceptible d'être obtenu par le procédé objet de la revendication 1.

## Claims

1. Process for manufacturing a material from a greaseproof paper used as support, **characterized in that** it comprises the following steps ;

   - a treatment of the surface of the support by depositing one or more pigmented layers on said surface, which improves the qualities of metallization or of printing or of both of the paper;
   - a step of calendaring with a view to improving its surface state.

2. The process of claim 1, **characterized in that** the support is further pretreated by means of a substratum for adherence such as polyethylene imine or a maleic anhydride styrene.

3. The process of claim 1 **characterized in that** the support is introduced into a supercalender or a soft calender with or without vapour.

4. The process of one of claims 1 or 2, **characterized in that** a metallic layer of small thickness (300 to 500 Angstrom) is deposited in vacuo or by transfer onto the support.

5. The process of one of claims 1 to 4, **characterized in that** the support is further subjected to a direct metallization after application of a pre-metallization varnish allowing in particular impermeabilisation thereof to water, water vapour, gas or fats.

6. The process of claim 1, **characterized in that** at least one face of the support is further coated with water or aqueous solutions.

7. The process of claim 6, **characterized in that** aqueous solutions contain hygrocopic products.

8. The process of claims 6 or 7, **characterized in that** water or aqueous solutions contain some products making the support impermeable to water vapour, water, gas or fats, such as fluorinated products or film-forming polymers.

9. The process of claims 6 to 8, **characterized in that** water or aqueous solutions contain anti-mould products such as sorbic acid, benzoic acid or salts thereof.

10. Material made of greaseproof paper used as support obtainable by the process of claim 1.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Materials ausgehend von einem als Trägermaterial verwendeten Pergamentpapier, **dadurch gekennzeichnet, daß** es folgendes umfaßt:

   - eine Oberflächenbehandlung des Trägermaterials durch Aufbringen einer oder mehrerer pigmentierter Schichten, welche dazu bestimmt sind, die Metallisierungs- und/oder Bedruckeigenschaften zu verbessern, auf eine dieser Oberflächen,
   - einen Schritt des Kalandrierens zur Verbesserung seiner Oberflächenbeschaffenheit.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägermaterial mittels einer Haftunterlage wie eines Polyethylenimins oder eines Styrol-Maleinsäureanhydrids vorbehandelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägermaterial in einen Satinage-Hochkalander oder einen Softkalander, mit oder ohne Dampf, eingerührt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Metallschicht von geringer Dicke (300 bis 500 Ångström) im Vakuum oder durch Übertragung auf das Trägermaterial aufgebracht wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägermaterial nach Auftragen eines Grundierungslacks, welcher insbesondere dessen Undurchlässigkeit in bezug auf Wasser, Wasserdampf, Gas oder Fette verstärkt, einer direkten Metallisierung unterzogen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen Schritt des vorangehenden Auftragens von Wasser oder wäßrigen Lösungen auf wenigstens eine seiner Seiten umfaßt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrigen Lösungen auf der Basis von hygroskopischen Produkten hergestellt sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Wasser oder die wäßrigen Lösungen Produkte wie fluorierte Produkte oder filmbildende Polymere enthalten, welche geeignet sind, das Trägermaterial für Wasserdampf, Wasser, Gas oder Fette undurchlässig zu machen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Wasser oder die wäßrigen Lösungen Produkte gegen die Schimmelbildung wie Sorbinsäure, Benzoesäure oder ihre Salze enthalten.

10. Aus einem als Trägermaterial verwendeten Pergamentpapier hergestelltes Material, welches durch das Verfahren des Anspruchs 1 gewonnen werden kann.

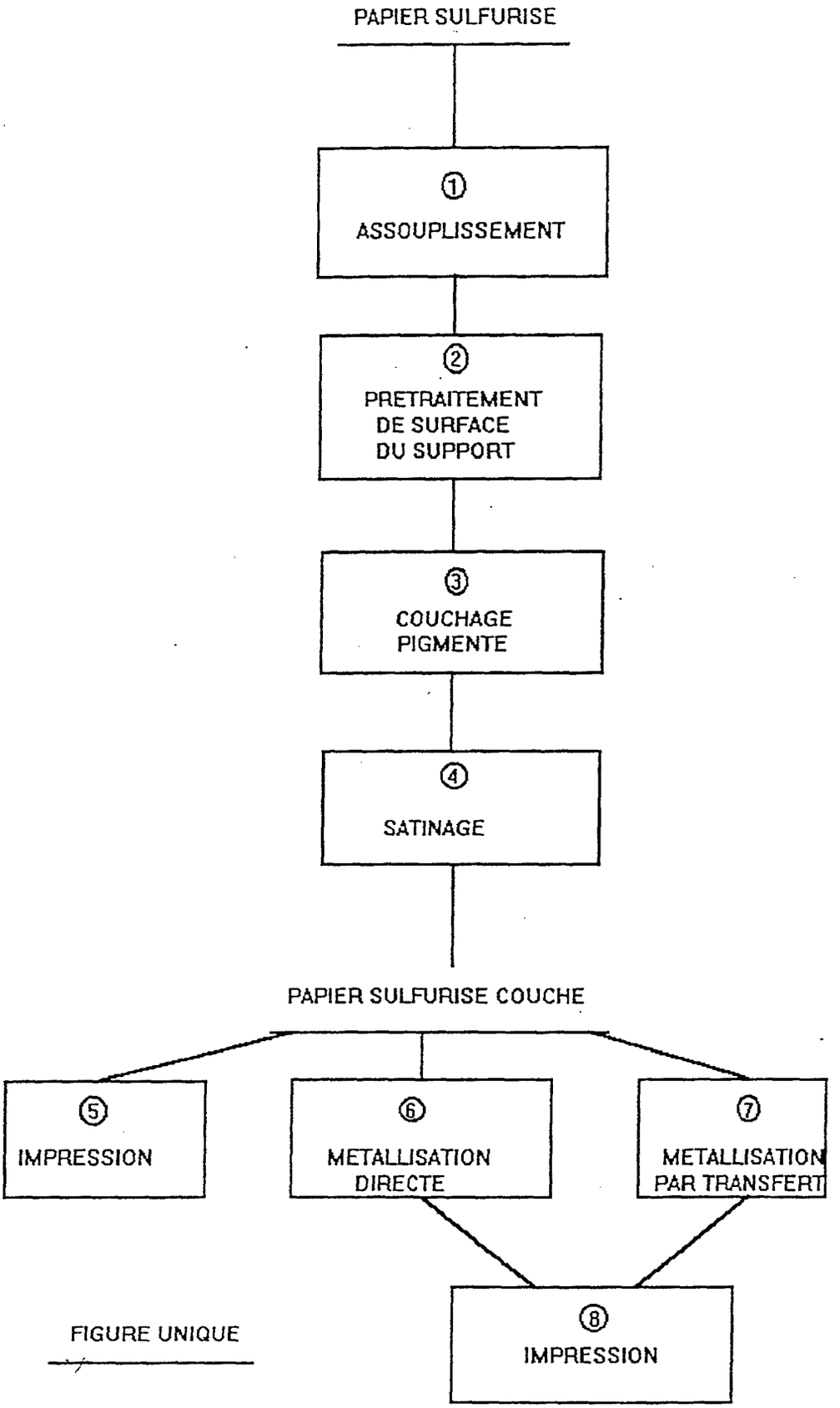



FIGURE UNIQUE