



(11) **EP 2 118 366 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:  
**01.12.2010 Bulletin 2010/48**

(51) Int Cl.:  
**D21H 19/44 (2006.01) D21H 19/66 (2006.01)**  
**D21H 21/30 (2006.01) D21H 23/48 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **08762016.7**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR2008/050156**

(22) Date de dépôt: **31.01.2008**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2008/107617 (12.09.2008 Gazette 2008/37)**

(54) **FEUILLE COUCHEE BLANCHE IMPRIMABLE PAR OFFSET ET AYANT UN HAUT POUVOIR DE FLUORESCENCE ET SON PROCEDE DE FABRICATION**

OFFSET-BEDRUCKBARES BESCHICHTETES WEISSES PAPIER MIT HOHER FLUORESZENZINTENSITÄT UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

OFFSET-PRINTABLE COATED WHITE PAPER HAVING A HIGH FLUORESCENCE INTENSITY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL BA MK RS**

(72) Inventeurs:  
• **AVAZZERI, Laurence**  
**F-62500 Saint Martin Au Laert (FR)**  
• **GOGUELIN, Michel**  
**F-72310 Besse Sur Braye (FR)**

(30) Priorité: **31.01.2007 FR 0700676**

(74) Mandataire: **Desaix, Anne et al**  
**Ernest Gutmann - Yves Plasseraud S.A.S.**  
**3, rue Auber**  
**75009 Paris (FR)**

(43) Date de publication de la demande:  
**18.11.2009 Bulletin 2009/47**

(73) Titulaire: **Arjo Wiggins Fine Papers Limited**  
**Manchester**  
**M1 SES (GB)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 1 416 088 EP-A1- 1 577 438**  
**WO-A-01/07714 WO-A2-2006/035234**  
**DE-A1- 10 055 592 DE-A1- 10 144 131**  
**US-A- 4 423 118**

**EP 2 118 366 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

**[0001]** La présente invention concerne une feuille couchée blanche imprimable par offset dont au moins la couche de surface possède de par sa composition un haut pouvoir de fluorescence. Elle concerne également son procédé de fabrication.

**[0002]** Dans le domaine des papiers ainsi que dans celui des feuilles plastiques traitées par application d'une couche pigmentée pour obtenir l'imprimabilité offset, on utilise depuis longtemps des agents blanchissants fluorescents, appelés aussi azurants optiques, qui agissent en absorbant la lumière naturelle dans l'ultraviolet, ainsi que dans le proche visible en-dessous de 420 nm, puis re-émettent la lumière par fluorescence aux alentours de 440 nm donc dans la partie du bleu ou bleu-violet du spectre visible. Ils augmentent ainsi la blancheur de ces feuilles couchées en déplaçant fortement leur nuance du jaune vers le bleu.

**[0003]** La mise en oeuvre de ces agents blanchissants fluorescents, des molécules organiques insaturés comportant deux à six groupes sulfonés, a été abondamment décrite, notamment vis-à-vis de la nécessité, au niveau de la feuille, d'une bonne fixation de ces molécules sous leur forme isomérique trans qui est seule active.

**[0004]** Parmi les matières premières existantes, la plus performante pour assurer cette fixation est de loin la cellulose en raison des interactions entre les électrons des groupements hydroxyles et la structure insaturée de l'agent blanchissant fluorescent. De fait, il est facile d'obtenir des papiers non couchés visuellement très blancs par l'addition d'une quantité suffisante d'un agent blanchissant fluorescent approprié, lesdits papiers ayant un haut pouvoir de fluorescence d'au moins 55, voire de l'ordre de 60 à 70 tel que mesuré selon la norme internationale ISO 11475 : 2004.

**[0005]** Dans le domaine de l'imprimabilité offset, il est connu que pour un bon rendu d'impression, notamment une interaction encre - surface le plus homogène possible et un temps de séchage des encres plus court, il est nécessaire d'appliquer en surface de la feuille de base une couche composée d'au moins un pigment minéral ou organique et d'au moins un liant naturel ou synthétique. Selon la composition et le procédé d'application, le poids de cette couche après séchage est d'au moins 5 g/m<sup>2</sup> en poids sec par face pour apercevoir une amélioration de l'imprimabilité, de préférence 10 g/m<sup>2</sup> par face et si l'on souhaite un haut niveau d'imprimabilité offset, beaucoup plus, éventuellement appliqués en plusieurs étapes.

**[0006]** Le problème avec de telles couches est que les agents blanchissants fluorescents sont mal fixés par les composants des couches et qu'il est difficile d'augmenter la fluorescence sans provoquer l'effet contre-blanchissant appelé « verdissement » qui correspond à une évolution de la nuance de la feuille couchée du bleu vers le vert. Cette évolution peut être quantifiée par la variation  $\Delta a^*$  de la coordonnée trichromatique  $a^*$  de l'espace CIELAB mesurée dans les conditions de la norme ISO 11475 : 2004.

**[0007]** Un autre problème est que les couches en fonction de leur poids par mètre carré agissent plus ou moins comme filtre UV de la lumière incidente vis-à-vis de l'agent blanchissant fluorescent présent dans la feuille de base.

**[0008]** Pour remédier à ces deux problèmes plusieurs solutions, décrites ci-après, ont été proposées dans l'art antérieur et sont mises en oeuvre seules ou en combinaison.

**[0009]** Une première solution, lorsqu'il s'agit d'une feuille papetière, est de conférer à la base fibreuse un pouvoir de fluorescence élevé qui est ensuite plus ou moins atténué selon la composition et l'épaisseur de couche déposée dessus. Dans la pratique, cette voie utilise une grande quantité d'agent blanchissant fluorescent et limite le dépôt de couche à environ 8 g/m<sup>2</sup> en poids sec, par face si on souhaite conserver un pouvoir de fluorescence élevé.

**[0010]** Une autre solution est d'introduire dans la composition de couche des substances chimiques qui sont un support de l'agent blanchissant fluorescent, c'est-à-dire qui jouent un rôle de fixation de l'agent analogue à celui de la cellulose. Parmi ces substances support, on peut citer l'amidon, l'alcool polyvinylique (PVA), la carboxyméthylcellulose (CMC), la polyvinylpyrrolidone (PVP), le polyéthylène glycol (PEG), etc... qui sont des macromolécules riches en groupements hydrophiles. Dans la pratique, la quantité d'agent blanchissant est limitée, on utilise couramment par rapport au poids total sec de pigments, 0,2 à moins de 1 % en poids sec d'agent blanchissant fluorescent et 0,3 à 2 % en poids sec de substance support. En effet si l'on veut accroître la quantité d'agent blanchissant fluorescent, on observe un verdissement très critique à partir et au-delà d'une valeur de 1 du  $\Delta a^*$ . On peut corriger la nuance en ajoutant des colorants, mais ceci diminue la luminosité, donc la perception de blancheur. Si l'on veut accroître la quantité de substance support au-delà de 2 %, pour repousser cette limite de verdissement, on observe alors un autre problème lié à la qualité de l'impression offset (notamment avec des encres séchant à l'air libre) due à une interaction encre-surface non uniforme, qui donne un aspect irrégulier, nuageux à l'impression, appelé « défaut de moutonnement » ou « mottling ».

**[0011]** Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients de l'art antérieur (défini par les documents WO-A1-01/07714, DE-A1-100 55 592, DE-A1-104 44 131, EP-A1-1 416 088, WO-A2-2006/035234 et EP-A1-1 577 438) et de ces alternatives pour obtenir des feuilles couchées paraissant très blanches et imprimables par offset, notamment par des encres offset séchant à l'air libre, sans défaut notable de moutonnement.

**[0012]** La demanderesse y remédie en fournissant des feuilles papetières mais également des feuilles plastiques, lesdites feuilles étant couchées et présentant un haut pouvoir de fluorescence grâce à l'incorporation d'agent blanchissant fluorescent et de substance support en quantités relativement élevées par rapport à celles utilisées dans l'art antérieur.

## EP 2 118 366 B1

L'homme du métier n'était pas enclin à utiliser de telles quantités pour les raisons exposées précédemment.

**[0013]** L'invention fournit ainsi une feuille couchée blanche ayant un pouvoir de fluorescence supérieur à 55, mesuré selon la norme internationale ISO 11475 : 2004 par différence entre la valeur de la blancheur CIE sous illuminant D65 et la valeur de cette même blancheur CIE après interposition d'un filtre éliminant les longueurs d'onde inférieures à 420 nm, et étant imprimable par impression offset sans défaut de moutonnement, ladite feuille couchée comprenant au moins une feuille de base et une couche de surface blanche imprimable dont la composition pigmentée comporte :

- au moins des pigments de couchage blancs et au moins au liant de couchage,
- au moins un agent blanchissant fluorescent en une quantité totale supérieure ou égale à 1% en poids sec par rapport au poids sec desdits pigments,
- au moins une substance support dudit agent blanchissant en une quantité totale en poids sec supérieure à 2% par rapport au poids sec desdits pigments.

**[0014]** On entend par le fait que la feuille couchée selon l'invention est « imprimable par offset sans défaut de moutonnement » qu'elle ne présente pas à sa surface lors de son impression par offset, notamment par des encres séchant à l'air libre, de défaut de moutonnement notable. Ce défaut de moutonnement peut être évalué notamment par le test décrit dans les exemples présentés plus loin qui donne un indice de moutonnement.

**[0015]** Ladite feuille couchée selon l'invention présente un haut pouvoir de fluorescence et paraît donc très blanche et de plus sa surface est imprimable en offset, notamment par des encres offset séchant à l'air libre, sans défaut de moutonnement notable.

**[0016]** Plus particulièrement la Demanderesse a mis en évidence que ladite couche de surface doit être d'une épaisseur la plus régulière possible, même si en dessous la surface de la feuille de base, et/ou des sous-couches, est très irrégulière. Cette régularité du dépôt de la couche permet d'avoir une couche de composition homogène en surface après le séchage et d'éviter le défaut de moutonnement lors de l'impression. En effet, il a été constaté que lors du séchage de la couche déposée en milieu aqueux, la substance support qui est de fait hydrosoluble, migre irrégulièrement avec l'eau en fonction des irrégularités du dépôt de la couche, ces irrégularités sont notamment liées aux irrégularités structurelles de la base sur laquelle elle est appliquée et/ou à une certaine pénétration irrégulière de la couche, ce qui entraîne lors de l'impression offset (notamment avec des encres séchant à l'air libre) une interaction encre-surface non uniforme, qui donne un aspect irrégulier à l'impression, ce qui peut expliquer le défaut de moutonnement observé dans l'art antérieur quand les substances support sont employées en plus grande quantité.

**[0017]** Selon un cas particulier de l'invention, ladite feuille couchée peut comprendre au moins une sous-couche comportant des pigments et au moins un liant, disposée sous ladite couche de surface.

**[0018]** Plus particulièrement selon l'invention le poids de ladite couche de surface est d'au moins 5 g/m<sup>2</sup> en sec, par face, de préférence d'au moins 10 g/m<sup>2</sup>, plus particulièrement compris entre 15 et 30g/m<sup>2</sup>.

**[0019]** Plus particulièrement selon l'invention, seule cette couche déposée la plus en surface comporte une forte quantité d'agent blanchissant fluorescent et de substance support, la feuille de base et/ou les sous-couches pouvant avoir intrinsèquement un pouvoir de fluorescence faible, voire nul afin de réduire le coût de ces agents blanchissants fluorescents et substances support dont le prix est élevé.

**[0020]** En effet, malgré le pouvoir de fluorescence faible de la base et/ou des éventuelles sous-couches, la Demanderesse a constaté de manière inattendue que les feuilles selon l'invention ont un haut pouvoir de fluorescence, et qu'elles ne présentent pas à l'impression offset de défaut de moutonnement notable.

**[0021]** De préférence la quantité totale d'agent blanchissant fluorescent dans ladite couche de surface est supérieure à 1 et inférieure ou égale à 4 % en poids sec par rapport au poids total en sec desdits pigments de couchage, en particulier comprise entre 1,5 et 3 %.

**[0022]** De préférence, la quantité totale de substance support dans ladite couche de surface est inférieure ou égale à 10 % en poids sec par rapport au poids total sec desdits pigments de couchage, en particulier comprise entre 4 et 8%.

**[0023]** Selon un cas particulier de l'invention, la quantité totale d'agent blanchissant fluorescent dans ladite couche de surface est égale à 1 % en poids sec par rapport au poids total en sec desdits pigments de couchage, et la quantité totale de substance support dans ladite couche de surface est supérieure à 5 % en poids sec par rapport au poids total sec desdits pigments de couchage.

**[0024]** De préférence ladite feuille couchée selon l'invention a un pouvoir de fluorescence supérieur à 60, ce pouvoir étant mesuré selon la norme internationale ISO 11475 : 2004 comme décrit précédemment.

**[0025]** Selon un cas particulier de l'invention, ladite feuille de base, le cas échéant revêtue d'une ou plusieurs sous-couches, a un pouvoir de fluorescence compris entre 0 et 20.

**[0026]** Selon un cas particulier de l'invention, les pigments de couchage de ladite couche sont choisis parmi les carbonates de calcium, les kaolins, les talcs, le dioxyde de titane et les pigments plastiques. Par exemple les pigments plastiques sont des microsphères creuses d'un copolymère (styrène-acrylique) ayant une taille moyenne comprise entre 1 et 0,1 µm.

**[0027]** Plus particulièrement la couche de surface comporte au moins un liant de couchage choisi parmi les polymères acryliques, les polymères de styrène-butadiène et éventuellement d'autres monomères couramment utilisés en couchage, ainsi que d'autres additifs d'usage commun tels que les colorants de nuance. Les liants de couchage sont employés sous forme de dispersion aqueuse stabilisée (latex).

**[0028]** Selon l'invention, l'agent blanchissant fluorescent est plus particulièrement choisi seul ou en mélange parmi les divers dérivés de l'acide stilbène disulfonique présentant en tout 2, 4 ou 6 groupes sulfoniques, notamment tels que commercialisés. Eventuellement il peut s'agir de préparations commerciales comportant déjà une très petite quantité d'une substance support.

**[0029]** Selon l'invention, la substance support est choisie seule ou en mélange parmi les alcools polyvinyliques (PVA), la carboxyméthylcellulose (CMC), la polyvinylpyrrolidone (PVP) et les polymères à base de N-vinylformamide. Les PVA sont de préférence choisis parmi ceux ayant un haut degré d'hydrolyse, notamment supérieur à 98 %.

**[0030]** La feuille de base peut être toute feuille fibreuse, en particulier une feuille à base de fibres cellulosiques et/ou synthétiques, tel qu'un papier y compris un carton.

**[0031]** La feuille de base peut être aussi une feuille ou un film plastique, par exemple un papier dit synthétique à base d'un film extrudé de polyoléfine de la marque POLYART® ou une feuille à base de polypropylène extrudé fabriquée et commercialisée par la société PRIPLAK®.

**[0032]** La feuille de base peut être aussi un complexe d'une feuille fibreuse, notamment un papier et d'un film ou feuille plastique ou encore un papier revêtu d'une couche de plastique extrudée.

**[0033]** L'invention concerne aussi le procédé de fabrication de ladite feuille couchée.

**[0034]** La Demanderesse a trouvé aussi que parmi les différents moyens de déposer une composition pigmentée en milieu aqueux sur un substrat, un procédé contour tel que le procédé de couchage à rideau contribue à atteindre les buts de l'invention, notamment dans le cas d'un substrat avec une surface pas très régulière. En effet ce procédé permet d'obtenir une couche de surface déposée avec une épaisseur très régulière et évite ainsi lors du séchage la migration non homogène de la substance support hydrosoluble, et d'éviter le défaut de moutonnement lors de l'impression offset.

**[0035]** L'invention concerne donc aussi un procédé de fabrication de ladite feuille couchée blanche et imprimable par offset avec les caractéristiques telles que décrites précédemment conformément à l'invention, comprenant une étape consistant à former ladite couche de surface en déposant la composition pigmentée la définissant, et réalisée en milieu aqueux, par un couchage à rideau sur ladite feuille de base, cette dernière étant le cas échéant revêtue de sous-couche(s).

**[0036]** Plus particulièrement ce procédé de couchage s'applique à une feuille de base fibreuse, notamment un papier. Le couchage par rideau peut être fait en ligne lors de la fabrication du papier ou encore hors ligne.

**[0037]** Selon un cas particulier de l'invention le procédé est tel que la composition pigmentée de ladite couche de surface est déposée simultanément à celle d'une sous-couche pigmentée décrite plus avant au moyen d'une tête de couchage rideau multicouche.

**[0038]** Toutefois, selon un cas particulier du procédé de fabrication, la ou les dite(s) sous-couche(s) peuvent être appliquée(s) au moyen d'une presse encolleuse par exemple sur la machine à papier sur laquelle la base du papier est produite ou hors ligne pour une feuille de base en plastique. La presse encolleuse peut être du type classique ou il peut s'agir d'un modèle modifié, par exemple une « Speedsizer » telle que commercialisée par Voith. D'autres procédés d'enduction peuvent être utilisés pour autant qu'ils soient appropriés pour l'application des poids de couche souhaités, plusieurs sous-couches pouvant être appliquées selon des procédés différents. Une première sous-couche peut être enduite en presse encolleuse et une seconde sous-couche pigmentée peut être appliquée par couchage par lame par exemple.

**[0039]** Plus particulièrement le poids sec total de l'ensemble des couches d'une feuille selon l'invention est supérieure à 10 g/m<sup>2</sup> en sec par face et préférentiellement 15 g/m<sup>2</sup>, voire 30 g/m<sup>2</sup> par face ou plus.

**[0040]** La feuille couchée selon l'invention peut comporter ladite couche de surface sur chacune de ses faces.

**[0041]** L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs ou comparatifs et des tests présentés ci-après.

#### LES TESTS:

**[0042]** Le pouvoir de fluorescence est mesuré selon ISO 11475 : 2004 par différence entre les valeurs de la blancheur CIE sous illuminant D65 et la valeur de cette grandeur mesurée après interposition d'un filtre éliminant les longueurs d'onde en-dessous de 420 nm.

**[0043]** A titre indicatif, sont éventuellement mentionnées les mesures du facteur de réflectance diffuse dans le bleu R457 selon les normes ISO 2469 : 1994 et ISO 2470 : 1999 sous illuminant D65 ainsi que le pouvoir blanchissant à 457 nm par différence avec la valeur de la réflectance diffuse R457 après interposition d'un filtre éliminant les longueurs d'onde en-dessous de 420 nm.

**[0044]** Le verdissement  $\Delta a^*$  est calculé par la différence entre la valeur de la coordonnée trichromatique  $a^*$  en présence du filtre à 420 nm pour la feuille couchée sans azurant blanchissant fluorescent et celle dans les mêmes conditions de

## EP 2 118 366 B1

mesure pour la feuille couchée avec un pourcentage donné d'agent blanchissant fluorescent.

[0045] L'homogénéité de l'impression, réalisée par impression offset sur une machine 4 couleurs ROLAND 200 avec des encres offset séchant à l'air libre NOVAFIT 918 SUPREME BIO de la société FLINT GROUP GERMANY GmbH, est évaluée par l'indice de moutonnement qui est déterminé par analyse d'image sur un appareil KHEOPS commercialisé par la société TECHPAP, l'indice étant sur une échelle de 1 (parfait) à 9 (très mauvais), avec considéré comme inacceptable pour cet usage à partir de la note 7.

### EXEMPLE 1 :

[0046] L'exemple 1, en liaison avec le tableau 1, comporte les exemples comparatifs 1a à 1c et l'exemple 1d selon l'invention.

[0047] Sur une base fibreuse (papier) déjà préalablement surfacée et précouchée, le poids de couche total de 30 g/m<sup>2</sup> sec par face, avec des compositions pigmentées de carbonate de calcium, de liants amidon et copolymère de (styrène-butadiène) et ayant un pouvoir de fluorescence de 39, on couche à nouveau, à raison de 17 g/m<sup>2</sup> en sec par face, une composition pigmentée de surface réalisée en milieu aqueux et comprenant essentiellement :

- un mélange de pigments carbonate de calcium (95 parts) et de talc (5 parts)
- un liant copolymère (styrène-butadiène), à raison de 7 % en poids sec par rapport au poids sec des pigments
- un agent blanchissant fluorescent A, qui est un dérivé stilbénique disulfoné commercialisé par 3Vsigma sous la référence d'OPTIBLANC NL, en quantité en poids sec par rapport au poids total des pigments tel qu'indiqué dans le Tableau 1,
- une substance support de l'agent blanchissant, qui est un alcool polyvinylique basse viscosité à haut degré d'hydrolyse du type 4 - 98, en quantité en poids sec par rapport au poids total des pigments tel qu'indiqué dans le Tableau 1.

[0048] Les compositions de surface des essais comparatifs 1a à 1c sont couchées par procédé à lame traînante (acier) et les compositions aqueuses sont ajustées à matières sèches (66 %) et à viscosité identiques.

[0049] La composition pigmentée de surface de l'essai 1d selon l'invention est déposée par couchage rideau.

[0050] On obtient alors des papiers couchés mats d'un poids total de couche de 47 g/m<sup>2</sup> sec par face, tels qu'utilisés pour les applications impression offset feuilles (impression feuille à feuille avec des encres séchant à l'air ambiant) de haute qualité.

[0051] Les papiers couchés des essais 1a à 1d sont testés en impression offset sur la machine Roland 4 couleurs et on évalue leur indice de moutonnement comme décrit ci-dessus.

[0052] L'essai comparatif la illustre un papier couché standard pour impression offset, tant au niveau de sa formulation de couche que de son procédé de couchage : On constate que la qualité de l'impression est bonne mais le pouvoir de fluorescence insuffisant.

[0053] L'essai comparatif 1b montre l'effet négatif de l'augmentation du pourcentage d'agent blanchissant fluorescent qui conduit suite au verdissement, à l'effet inverse de celui recherché.

[0054] L'essai comparatif 1c montre que dans des conditions standard de couchage il n'est pas possible d'augmenter le pourcentage de substance de support sans dégrader de manière inacceptable l'imprimabilité (défaut de moutonnement).

[0055] L'essai 1d illustre l'invention, on obtient une feuille couchée paraissant très blanche du fait d'un fort pouvoir de fluorescence et pour laquelle on constate une bonne qualité d'impression offset sans défaut de moutonnement notable.

Tableau 1

Essai	1a comparatif	1b comparatif	1c comparatif	1d
% substance support	1	1	6	6
% agent blanchissant fluorescent A	0,4	1,5	0,4	1,5
Type de couchage	Lame	Lame	Lame	Rideau
Pouvoir de fluorescence de la feuille couchée	47	41	52	62
Indice de moutonnement	4	3,5	8	3

[0056] Il convient de noter que le papier couché 1d selon l'invention à une blancheur CIE de 136, un facteur de réflectance diffuse dans le bleu R457 de 107 % et un pouvoir blanchissant de 22%.

## EP 2 118 366 B1

### EXEMPLE 2 :

[0057] L'exemple 2, en liaison avec le tableau 2, comporte les exemples comparatifs 2a et 2b et les exemples 2c et 2d avec des compositions de surface conformes à celles définies pour l'invention.

[0058] On prépare deux compositions pigmentées aqueuses pour couchage mat constituées d'un même mélange de pigments carbonate de calcium et d'un liant copolymère (styrène-butadiène) à raison de 11 % en poids sec par rapport au poids en sec des pigments.

[0059] L'une des compositions de surface, non conforme à l'invention, comporte en outre des pourcentages standard selon l'art antérieur (0,4%) de la substance support de l'exemple 1 et d'un agent blanchissant fluorescent B qui est un dérivé stilbénique tétrasulfoné commercialisé par CLARIANT sous la référence de LEUCOPHOR LCPE.

[0060] L'autre composition comprend les mêmes produits mais avec des quantités conformes à l'invention.

[0061] Ces deux compositions sont chacune couchées à raison de 15 g/m<sup>2</sup> sec par face sur deux bases fibreuses (papier) de 120 g/m<sup>2</sup> de faible (16) ou fort (69) pouvoir de fluorescence.

[0062] Le tableau 2 montre que, contrairement aux compositions de surface conforme à l'invention (essais 2c et 2d), il n'est pas possible avec une composition de couchage standard de l'art antérieur (essais 2a et 2b) de concilier un dépôt de couche compatible avec l'exigence d'imprimabilité, c'est-à-dire une couche comprenant un faible taux de substance support pour ne pas avoir de défaut de moutonnement, et un fort pouvoir de fluorescence de la feuille couchée (supérieur à 55), même en prenant pour base un papier ayant un pouvoir de fluorescence très élevé (essai 2b).

Essai	2a	2b	2c	2d
Pouvoir de fluorescence de la base fibreuse	16	69	16	69
% substance support	0,4		6	
% agent blanchissant fluorescent B	0,7		1,3	
Pouvoir de fluorescence de la feuille couchée	45	51	59	63

### EXEMPLE 3 :

[0063] L'exemple 3, en liaison avec le tableau 3, comporte les exemples 3a et 3b avec des compositions de surface conformes à celles définies pour l'invention.

[0064] Ces exemples illustrent que même à partir d'une base avec un pouvoir de fluorescence quasi-nul, les compositions pigmentées selon l'invention permettent l'obtention de feuilles couchées à pouvoir de fluorescence très élevé.

[0065] Le tableau 3 rapporte les résultats obtenus en couchant une base fibreuse avec la même composition pigmentée qu'à l'exemple 2, en présence cette fois de 6 % (en poids sec par rapport aux pigments secs) de la substance support et de 2,5 % (en poids sec par rapport aux pigments secs) de l'agent blanchissant fluorescent B.

Essai	3a	3b
Pouvoir de fluorescence de la base fibreuse	2	
Poids de couche (g/m <sup>2</sup> en sec par face)	15	30
Pouvoir de fluorescence de la feuille couchée	62	69

[0066] Les papiers couchés 3a et 3b selon l'invention ont respectivement un pouvoir blanchissant de 22% et de 25%.

### EXEMPLE 4 :

[0067] L'exemple 4 comporte les exemples comparatifs 4a à 4d et les exemples 4e à 4q avec des compositions de surface conformes à celles définies pour l'invention.

[0068] Ces exemples montrent que contrairement aux conditions habituelles, les compositions de surface conformes à celles définies pour l'invention ne présentent pas de verdissement critique.

[0069] Sur une base fibreuse (papier) préalablement surfacée et précouchée, pour une poids de couche total de 15 g/m<sup>2</sup> sec par face, avec des compositions pigmentées de carbonate de calcium et d'un mélange de liants amidon et

## EP 2 118 366 B1

copolymère (styrène- butadiène), ladite base précouchée ayant un pouvoir de fluorescence de 43, on couche à raison de 12 g/m<sup>2</sup> par face, une composition pigmentée de surface réalisée en milieu aqueux comprenant essentiellement :

- des pigments de carbonate de calcium,
- un liant copolymère (styrène-butadiène) à raison de 8 % en poids sec par rapport au poids des pigments,
- un agent blanchissant fluorescent en quantité en poids sec par rapport au poids total des pigments tel qu'indiqué dans le Tableau 4,
- une substance support en quantité en poids sec par rapport au poids total des pigments tel qu'indiqué dans le Tableau 4.

**[0070]** La substance support employée est celle mentionnée aux exemples précédents, l'agent blanchissant fluorescent peut être l'agent A (dérivé stilbénique disulfoné) ou B (dérivé stilbénique tétrasulfoné) déjà mentionné aux exemples précédents, ou un autre agent C qui est un dérivé stilbénique hexasulfoné commercialisé par ROBAMA sous la référence de RESISTOL SLK (voir Tableau 4).

**[0071]** On obtient des feuilles de papier couchées demi mates.

**[0072]** Seuls les essais 4e à 4q avec des compositions pigmentées de surface conformes à celles de l'invention, comparativement aux essais comparatifs 4a à 4d, présentent à la fois un pouvoir de fluorescence élevé et un verdissement  $\Delta a^*$  inférieur à 1.

**[0073]** Selon le mode de conception de la feuille couchée, on choisira industriellement le meilleur compromis qualité / coût permettant d'atteindre le pouvoir de fluorescence souhaité avec un verdissement  $\Delta a^*$  inférieur à 1, de préférence inférieur à 0,6.

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tableau 4																	
Essai	4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g	4h	4i	4j	4k	4l	4m	4n	4o	4p	4q
% substance support	0,8				3	6									9		
% agent blanchissant fluorescent A	0,4	1,5	2,5	4	1,5	1	1,5	2,5	4						1,5	2,5	4
% agent blanchissant fluorescent B										1	1,5	2,5	4				
% agent blanchissant fluorescent C														1,5			
Pouvoir de fluorescence de la feuille couchée	47	40	36	31	59	63	64	63	59	58	63	66	68	65	66	67	63
$\Delta a^*$ de l'essai	0,24	0,70	1,21	1,72	0,59	0,38	0,52	0,64	0,94	0,26	0,34	0,39	0,47	0,24	0,42	0,57	0,79

## EP 2 118 366 B1

### EXEMPLE 5 :

[0074] Cet exemple 5, en liaison avec le tableau 5, comportent les exemples 5a à 5c qui illustrent l'utilisation des mélanges de substances support pour réaliser des compositions pigmentées conformes à celles de l'invention.

[0075] On reprend les conditions de couchage de l'exemple 4, avec 2 % (en poids sec par rapport au poids en sec des pigments) de l'agent blanchissant fluorescent A (dérivé stilbénique disulfoné), 0,8 % (en poids sec par rapport au poids des pigments en sec) du PVA substance support décrit aux exemples précédents et 5 % (en poids sec par rapport au poids en sec des pigments) de l'une des substances support suivantes :

S1 = CMC commercialisée par HERCULES sous la référence BLANOSE 7L1C1.

S2 = polymère à base de N-vinylformamide commercialisé par BASF sous la référence LUPAMIN 4500.

S3 = PVP commercialisée par BASF sous la référence LUMITEN PPR 8450.

Tableau 5			
Essai	5a	5b	5c
Substance support	S1	S2	S3
Pouvoir de fluorescence de la feuille couchée	59	60	62
Blancheur CIE de la feuille couchée	141	142	144

[0076] Il convient de noter que les papiers couchés 5a, 5b et 5c selon l'invention ont respectivement une mesure du facteur de réflectance R457 de 104 % (pour 5a), de 104,5 % (pour 5b) et de 105 % (pour 5c), et un pouvoir blanchissant respectivement de 21% (pour 5a), de 21 % ( pour 5b) et de 22 % (pour 5c).

### EXEMPLE 6

[0077] Cet exemple 6 en liaison avec le tableau 6 illustre l'invention utilisant comme feuille de base une feuille plastique.

[0078] On applique la composition de couchage de l'essai 4o (9 % de substance support PVA en poids sec par rapport aux pigments secs et 1,5 % en poids sec par rapport aux pigments secs de l'agent blanchissant fluorescent A (dérivé stilbénique disulfoné)) avec un poids de couche de 23 g/m<sup>2</sup> en sec par face déposée sur une feuille plastique (à base d'un film de polyoléfine extrudé revêtu d'une précouche pigmentée) de 150 g/m<sup>2</sup> commercialisée par la société ARJOBEX Ltd sous la marque POLYART®, ayant un pouvoir de fluorescence de 8.

[0079] Le tableau 6 montre qu'on obtient une feuille avec un haut pouvoir de fluorescence.

Tableau 6	
Essai	6
Pouvoir de fluorescence de la feuille couchée	68
$\Delta a^*$ de l'essai	0,6

### Revendications

1. Feuille couchée blanche, comprenant au moins une feuille de base et une couche de surface blanche et imprimable ayant une composition pigmentée qui comporte :

- au moins des pigments de couchage blancs et au moins un liant de couchage,
- au moins un agent blanchissant fluorescent, et
- au moins une substance support dudit agent blanchissant,

**caractérisée en ce que** la composition pigmentée comprend une quantité totale d'agent blanchissant supérieure à 1 % en poids sec par rapport au poids sec desdits pigments, et une quantité totale de substance support supérieure à 2% en poids sec par rapport au poids sec desdits pigments, et **en ce que** la feuille a un pouvoir de fluorescence supérieur à 55, mesuré selon la norme internationale ISO 11475 : 2004 par différence entre la valeur de la blancheur CIE sous illuminant D65 et la valeur de cette même blancheur CIE après interposition d'un filtre éliminant les longueurs d'onde inférieures à 420 nm, et est imprimable par impression offset sans défaut de moutonnement.

## EP 2 118 366 B1

2. Feuille couchée selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**elle comprend au moins une sous-couche comportant des pigments et au moins un liant, disposée sous ladite couche de surface.
- 5 3. Feuille couchée selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la quantité totale en poids sec dudit agent blanchissant fluorescent dans ladite couche de surface est inférieure ou égale à 4% par rapport au poids sec desdits pigments de couchage.
- 10 4. Feuille couchée selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la quantité totale en poids sec de ladite substance support dans ladite couche de surface est inférieure ou égale à 10% par rapport au poids sec desdits pigments de couchage.
- 15 5. Feuille couchée selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisée en ce que** les pigments de couchage de ladite couche de surface sont choisis parmi les carbonates de calcium, les kaolins, le talc, le dioxyde de titane, les pigments plastiques de couchage.
- 20 6. Feuille couchée selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée** ne ce que ledit agent blanchissant fluorescent de ladite couche de surface est choisi seul ou en mélange parmi les dérivés de l'acide stilbène disulfonique ayant en tout 2, 4 ou 6 groupes sulfoniques.
- 25 7. Feuille couchée selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ladite substance support est choisie seule ou en mélange parmi les alcools polyvinyliques, la carboxyméthylcellulose, la polyvinylpyrrolidone et les polymères à base de N-vinylformamide.
- 30 8. Feuille couchée selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** les alcools polyvinyliques ont un haut degré d'hydrolyse, notamment supérieur à 98%.
- 35 9. Feuille couchée selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le poids de ladite couche de surface est d'au moins 5 g/m<sup>2</sup> en sec, par face, de préférence d'au moins 10 g/m<sup>2</sup>, plus particulièrement compris entre 15 et 30 g/m<sup>2</sup>.
- 40 10. Feuille couchée selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ladite couche de surface comprend un liant de couchage choisi parmi les polymères acryliques, les polymères (styrène-butadiène), et leurs mélanges.
- 45 11. Feuille couchée selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit pouvoir de fluorescence de ladite feuille couchée est supérieur à 60.
- 50 12. Feuille couchée selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ladite feuille de base, le cas échéant revêtue de sous-couche(s), a un pouvoir de fluorescence compris entre 0 et 20.
- 55 13. Procédé de fabrication de la feuille couchée décrite à l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'**on forme ladite couche de surface en déposant sa dite composition pigmentée en milieux aqueux par couchage rideau sur ladite feuille de base, le cas échéant revêtue de sous-couches.
14. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la composition pigmentée de ladite couche de surface est déposée par couchage rideau simultanément à une sous-couche pigmentée.
15. Procédé selon l'une des revendications 13 à 14, **caractérisé en ce que** la feuille de base est un papier.

### Claims

1. A coated white sheet, comprising at least one base sheet and a printable and white surface coat having a pigmented composition which comprises:
- at least some white coating pigments and at least one coating binder;
  - at least one fluorescence whitening agent; and
  - at least one support substance for said whitening agent,

**characterized in that** the pigmented composition comprises a total amount of whitening agent of more than 1% dry weight with respect to the dry weight of said pigments, and a total amount of support substance of more than 2% dry weight with respect to the dry weight of said pigments, and **in that** the sheet has a fluorescence intensity of more than 55, measured in accordance with international standard ISO 11475: 2004, by the difference between the value for the CIE whiteness under D65 illuminant and the value for this same CIE whiteness after interposing a filter that eliminates wavelengths shorter than 420 nm, and is offset-printable with no mottling.

2. A coated sheet according to claim 1, **characterized in that** it comprises at least one sub-coat comprising pigments and at least one binder, disposed below said surface coat.
3. A coated sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the total quantity of dry weight of said fluorescent whitening agent in said surface coat is lower than or equal to 4% with respect to the dry weight of said coating pigments.
4. A coated sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the total quantity of dry weight of said support substance in said surface coat is 10% or less with respect to the dry weight of said coating pigments.
5. A coated sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the coating pigments of said surface coat are selected from calcium carbonates, kaolins, talcs, titanium dioxide and plastic coating pigments.
6. A coated sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** said fluorescent whitening agent of said surface coat is selected, alone or as a mixture, from stilbene disulphonic acid derivatives containing a total of 2, 4 or 6 sulphonic groups.
7. A coated sheet according to any one of the preceding claims, **characterized in that** said support substance is selected, alone or as a mixture, from polyvinyl alcohols, carboxymethylcellulose, polyvinylpyrrolidone and polymers based on N-vinylformamide.
8. A coated sheet according to the preceding claim, **characterized in that** the polyvinyl alcohols have a high degree of hydrolysis, in particular more than 98%.
9. A coated sheet according to one of the preceding claims, **characterized in that** the weight of said surface coat is at least 5 g/m<sup>2</sup> dry weight per face, preferably at least 10 g/m<sup>2</sup>, more particularly comprised between 15 and 30 g/m<sup>2</sup>.
10. A coated sheet according to one of the preceding claims, **characterized in that** said surface coat comprises a coating binder selected from acrylic polymers, polymers (styrene-butadiene) and mixtures thereof.
11. A coated sheet according to one of the preceding claims, **characterized in that** said fluorescence intensity of said coated sheet is more than 60.
12. A coated sheet according to one of the preceding claims, **characterized in that** said base sheet, if appropriate coated with sub-coat(s), has fluorescence intensity comprised between 0 and 20.
13. A process for producing the coated sheet defined in one of claims 1 to 12, **characterized in that** said surface coat is formed by depositing its said pigmented composition in an aqueous medium by curtain coating onto said base sheet, if appropriate coated with sub-coats.
14. A process according to the preceding claim, **characterized in that** the pigmented composition of said surface coat is deposited by curtain coating simultaneously with a pigmented sub-coat.
15. A process according to claim 13 or claim 14, **characterized in that** the base sheet is a paper.

#### Patentansprüche

1. Beschichtetes weißes Blatt, umfassend mindestens ein Grundblatt und eine weiße und bedruckbare Oberflächenschicht, die eine pigmentierte Zusammensetzung aufweist, welche umfasst:

## EP 2 118 366 B1

- mindestens weiße Kaschierpigmente und mindestens ein Kaschierbindemittel,
- mindestens ein fluoreszierendes Bleichmittel und
- mindestens eine Trägersubstanz für das Bleichmittel,

- 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** die pigmentierte Zusammensetzung eine Gesamtmenge an Bleichmittel von mehr als 1 Trockengew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Pigmente, und eine Gesamtmenge an Trägersubstanz von mehr als 2 Trockengew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Pigmente, umfasst und dass das Blatt ein Fluoreszenzvermögen von mehr als 55 aufweist, gemessen gemäß der internationalen Norm ISO 11475 : 2004
- 10 anhand des Unterschieds zwischen dem Wert des Weißgrads CIE unter Beleuchtung D65 und dem Wert desselben CIE nach Zwischenschaltung eines Filters, der die Wellenlängen unterhalb von 420 nm eliminiert, und durch Offsetdruck ohne Kräuselungsdefekt bedruckbar ist.
- 15 **2.** Beschichtetes Blatt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mindestens eine Unterschicht umfasst, die Pigmente und mindestens ein Bindemittel aufweist und unter der Oberflächenschicht angeordnet ist.
- 3.** Beschichtetes Blatt nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtmenge an Trockengewicht des fluoreszierenden Bleichmittels in der Oberflächenschicht kleiner oder gleich 4 %, bezogen auf das Trockengewicht der Kaschierpigmente, beträgt.
- 20 **4.** Beschichtetes Blatt nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtmenge an Trockengewicht der Trägersubstanz in der Oberflächenschicht kleiner oder gleich 10 %, bezogen auf das Trockengewicht der Kaschierpigmente, beträgt.
- 25 **5.** Beschichtetes Blatt nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kaschierpigmente der Oberflächenschicht ausgewählt sind aus Calciumcarbonaten, Kaolinen, Talk, Titandioxid, Kunststoff-Kaschierpigmenten.
- 6.** Beschichtetes Blatt nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das fluoreszierende Bleichmittel der Oberflächenschicht allein oder in Mischung ausgewählt ist aus Derivaten von Stilbendisulfonsäure mit insgesamt 2, 4 oder 6 Sulfongruppen.
- 30 **7.** Beschichtetes Blatt nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trägersubstanz allein oder in Mischung ausgewählt ist aus Polyvinylalkoholen, Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Polymeren auf der Basis von N-Vinylformamid.
- 35 **8.** Beschichtetes Blatt nach dem vorangehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyvinylalkohole einen hohen Hydrolysegrad, insbesondere über 98 %, aufweisen.
- 9.** Beschichtetes Blatt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trockengewicht der Oberflächenschicht mindestens 5 g/m<sup>2</sup> pro Seite beträgt, bevorzugt mindestens 10 g/m<sup>2</sup>, spezieller zwischen 15 und 30 g/m<sup>2</sup> einschließlich.
- 40 **10.** Beschichtetes Blatt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenschicht ein Kaschierbindemittel umfasst, das aus Acrylpolymeren, Styrol-Butadien-Polymeren und deren Mischungen ausgewählt ist.
- 45 **11.** Beschichtetes Blatt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fluoreszenzvermögen des beschichteten Blatts über 60 beträgt.
- 50 **12.** Beschichtetes Blatt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Grundblatt, das gegebenenfalls mit (einer) Unterschicht(en) bedeckt ist, ein Fluoreszenzvermögen zwischen 0 und 20 einschließlich aufweist.
- 55 **13.** Verfahren zur Herstellung des beschichteten Blatts, das in einem der Ansprüche 1 bis 12 beschrieben ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Oberflächenschicht bildet, indem man deren pigmentierte besagte Zusammensetzung in wässrigem Medium durch ein Florstreichverfahren auf dem Grundblatt, das gegebenenfalls mit Unterschichten bedeckt ist, aufträgt.

## EP 2 118 366 B1

14. Verfahren nach dem vorangehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die pigmentierte Zusammensetzung der Oberflächenschicht gleichzeitig mit einer pigmentierten Unterschicht durch ein Florstreichverfahren aufgetragen wird.

5 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Grundblatt ein Papier ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- WO 0107714 A1 [0011]
- DE 10055592 A1 [0011]
- DE 10444131 A1 [0011]
- EP 1416088 A1 [0011]
- WO 2006035234 A2 [0011]
- EP 1577438 A1 [0011]