



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 296 971 B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(49) Date de publication du fascicule du brevet :
02.10.91 Bulletin 91/40

(51) Int. Cl.⁵ : **D21H 21/14, D21H 23/24**

(21) Numéro de dépôt : **88401571.0**

(22) Date de dépôt : **22.06.88**

(54) Procédé continu de fabrication d'un papier impression-écriture et produit parfumé obtenu.

(30) Priorité : **26.06.87 FR 8709083**

(73) Titulaire : **ARJOMARI EUROPE**
3, rue du Pont de Lodi
F-75006 Paris (FR)

(43) Date de publication de la demande :
28.12.88 Bulletin 88/52

(72) Inventeur : **Barthez, Alain**
Bd Docteur Valois
F-38150 Renage Rives (FR)
Inventeur : **Herve, Philippe**
390, av. Jean Jaurès
F-38140 Rives (FR)

(45) Mention de la délivrance du brevet :
02.10.91 Bulletin 91/40

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

(74) Mandataire : **Portal, Gérard et al**
Cabinet Beau de Loménie 55, rue
d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

(56) Documents cités :
DE-C- 198 792
FR-A- 1 023 954
GB-A- 26 693
GB-A- 1 319 951
US-A- 2 173 453

EP 0 296 971 B1

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).

Description

La présente invention concerne un procédé continu de fabrication d'un papier impression-écriture en vue d'obtenir un produit parfumé collé aux encres, qui permet une très bonne imprimabilité.

Jusqu'ici la fabrication des papiers parfumés a été limitée par le fait que les compositions de parfums sont composées essentiellement d'huiles qui détruisent le collage aux encres du papier et le rendent donc très difficilement utilisable pour l'impression-écriture.

La difficulté a donc été contournée en isolant ces huiles du papier :

- soit en incorporant le parfum dans les encres d'impression (document GB-A-1176262),
- soit en incorporant le parfum dans des microcapsules plastiques introduites dans le papier (document JP-A-50-06113).

La technique consistant à imprimer le papier avec des encres contenant du parfum impose donc une opération supplémentaire après la fabrication du papier, hors machine, et l'incorporation, nécessairement très superficielle, du parfum ne permet pas une permanence élevée de la fragrance.

Outre un coût relativement élevé, la technique par microcapsules nécessite elle aussi une opération supplémentaire, car les microcapsules sont généralement introduites par couchage. Enfin, pour développer sa fragrance, le papier doit être soumis à une friction ou une élévation de la température, nécessaires pour faire éclater les microcapsules.

Dans d'autres applications papetières, le parfume peut se faire par vaporisation sur la feuille de papier après fabrication. Outre le fait que cette technique implique un déroulement lent de la bobine de papier, les huiles vaporisées donnent une sensation désagréable de papier gras et font considérablement chuter les propriétés d'imprimabilité du support.

Pour des papiers très absorbants, comme les papiers hygiéniques, où des bonnes propriétés d'imprimabilité ne sont pas recherchées, le parfume peut se faire :

- en lubrifiant les lames de la coupeuse avec des huiles essentielles,
- lors de l'emballage, en vaporisant le parfum sur le support en carton des rouleaux de papier ou sur quelques feuilles seulement par unité d'emballage. Ces papiers très poreux assurent une diffusion du parfum dans toute l'unité d'emballage au bout de quelques semaines.

Pour des effets odoriférants plus prononcés, on peut imprégner ou saturer le papier absorbant avec des solutions aqueuses, contenant par exemple du propylène glycol, de la glycérine et un parfum (document JP-A-53-11059).

Le document FR-A-1023954 décrit un papier pour l'emballage des agrumes.

On dépose sur ce papier une couche se composant de diphényle, d'huile de citron et/ou d'huile de bergamote et d'une cire. Le but décrit dans ce document est totalement différent de l'invention. Il s'agit de masquer l'odeur du diphényle. Or il est précisé que seules les huiles de citron et de bergamote peuvent procurer cet effet technique.

Le document GB-A-1319951 décrit un procédé d'imprégnation d'un papier avec une composition inhibitrice de corrosion volatile. Le but décrit dans ce document est d'obtenir un papier protecteur de pièces métalliques.

Ce document ne décrit qu'une composition contenant un agent de collage et un agent inhibiteur de corrosion.

Mais cet agent peut aussi être déposé dans le pulpeur ou vaporisé ou imprégné.

Le but de l'invention est d'obtenir un papier impression-écriture parfumé qui garde toutes ses propriétés de bonne imprimabilité, et qui puisse être fabriqué par un procédé s'intégrant aux étapes classiques de fabrication du papier sur machine, à savoir notamment les étapes de mise d'une suspension aqueuse sur toile, égouttage et séchage.

L'invention a donc pour but d'obtenir un papier pouvant recevoir une impression et/ou une écriture, ce papier étant parfumé. Les qualités requises de ce papier sont donc :

- une rémanence du parfum,
- un papier non gras en surface,
- une surface permettant l'impression et/ou l'écriture.

Or le problème posé par la réalisation d'un tel papier est que le parfum est composé d'huiles essentielles qui détruisent le collage du papier. De ce fait, lorsque le papier reçoit une impression ou une écriture, l'encre, au lieu de rester dans un secteur déterminé, s'étale et on obtient des traits qui ne sont pas nets.

Le but de l'invention est d'obtenir un papier parfumé qui présente un bon degré de collage-écriture, de préférence égal à 5 (NFQ 03015).

A cet effet, l'invention concerne un procédé continu de fabrication d'un papier parfumé, à degré de collage écriture élevé, consistant à former une feuille fibreuse et à déposer sur celle-ci, en cours de fabrication, une composition de surfacage aqueuse contenant au moins une composition aromatique, au moins un agent de collage, au moins un liant, éventuellement au moins un additif. On peut déposer la composition de surfacage aqueuse sur la feuille fibreuse encore humide, c'est-à-dire, ayant une siccité inférieure à la siccité finale désirée du papier.

La feuille fibreuse peut être réalisée à partir d'une suspension aqueuse contenant au moins des fibres naturelles et/ou synthétiques, des liants, des charges et autres additifs tels qu'agents de rétention de charges, colorants, pigments, planchettes, etc. Cette sus-

pension est déposée sur une toile et on l'égoutte pour obtenir une feuille fibreuse humide. La feuille fibreuse est déplacée à une certaine vitesse vers des dispositifs de séchage. La vitesse peut par exemple être de plusieurs centaines de mètres par minute.

On dépose la composition de surfaçage sur la feuille fibreuse sans modifier sensiblement la vitesse de celle-ci. Le dépôt de la couche de surfaçage s'effectue en cours de fabrication du papier, de préférence en presse encolleuse ou par couchage. On simplifie ainsi le processus en limitant à une seule opération de surfaçage, le collage et le parfumage sans nuire aux caractéristiques d'imprimabilité du produit fini.

La feuille fibreuse ainsi revêtue est ensuite séchée.

L'invention est remarquable du fait que le papier recouvert de la composition de surfaçage est séché à une température relativement élevée. Or, de façon surprenante, il reste suffisamment de parfum pour qu'il assure sa fonction.

En effet, le séchage est rapide du fait de la vitesse de la feuille et une grande partie du parfum n'a pas le temps de se volatiliser.

En outre, un avantage de l'invention est que le papier obtenu n'a pas de toucher gras, contrairement au papier obtenu par vaporisation de parfum.

Un autre avantage de l'invention est que le procédé est rapide et ne nécessite pas un traitement postérieur. Tout se fait à la vitesse de la machine à papier, par exemple plusieurs centaines de mètres à la minute. Or, un traitement postérieur de vaporisation nécessite un débobinage puis un rembobinage car la vaporisation ne permet pas une vitesse élevée. Ainsi la vitesse de déroulement de la bobine est dix fois moins élevée que la vitesse de fabrication du papier.

Selon l'invention il est essentiel que la composition des trois agents soit déposée en surface pour obtenir les résultats techniques escomptés.

La composition de surfaçage peut être une solution vraie mais être aussi une émulsion homogène, les huiles essentielles de la composition aromatique étant peu ou pas solubles dans l'eau.

L'agent de collage est pris dans le groupe des agents classiques de collage pour papier. Les agents de collage sont des produits chimiques d'origine naturelle ou synthétique qui, introduits dans le papier, améliorent le collage du papier, en diminuant sa valeur de Cobb (NFQ 03-014) et/ou en améliorant sa tenue à l'écriture à l'encre (NFQ 03-015).

Ces produits se présentent sous diverses formes (dispersion, émulsion aqueuse ou alcoolique, savons...) et sont d'une grande diversité chimique. On peut utiliser selon l'invention des dérivés de colophane, des dérivés d'alkyl cétène dimère, des dérivés de cire, des dérivés de paraffine, des dérivés de protéines, des dérivés de polymères hydrocarbonés, organochlorés, souvent riches en fonction carboxyle,

du Baysinhol[®] AL2 de BAYER[®] constitué principalement d'anhydride maléique avec des copolymères styrène-acrylique.

On peut utiliser des mélanges de ces produits.

La composition aromatique est composée d'huiles essentielles naturelles ou synthétiques à pression de vapeur saturante faible et stables à la chaleur. Pour éviter une perte de collage du papier, les agents de solubilisation doivent être limités à un strict minimum. Le terme composition aromatique couvre non seulement le domaine des parfums pour cosmétiques, mais s'étend aussi aux parfums naturels ou synthétiques (fruits, aliments, boissons, cuir, etc). Selon l'invention on peut utiliser la plupart des parfums possibles, y compris des composés aromatiques autres.

Le liant est pris dans le groupe des composés suivants : l'amidon, l'alcool polyvinylique, la carboxyméthylcellulose, les alginates, les latex ou tout autre liant de surface utilisé en papeterie.

La composition peut comprendre :

— agent de collage : 0,05% à 2% en poids sec,

— liant : 0,5 à 10% en poids sec,

— parfum : 0,05 à 5%,

éventuellement jusqu'à 10% en poids sec d'un additif le reste étant de l'eau.

Dans une réalisation préférentielle, la composition aqueuse de surfaçage comporte au moins un colorant ou un mélange de colorants, les agents tensio-actifs incorporés dans ces produits contribuant à une meilleure "solubilisation" du parfum.

La température de séchage est de préférence comprise entre 80° et 140°C. Le temps de séchage peut être compris entre 30s et 5 min.

La composition de surfaçage peut en outre comporter un ou plusieurs additifs pris dans le groupe des additifs suivants : antimousse, agents séquestrants, mouillants, charges, azurants optiques, auxiliaires d'apprêt, auxiliaire de teinture.

L'invention concerne aussi le papier parfumé obtenu par le procédé ci-dessous, destiné à l'application impression-écriture et qui présente préférentiellement un collage écriture de 5 défini dans la norme AFNOR NFQ 03-015.

La technique de l'invention présente en outre l'avantage d'incorporer les huiles essentielles à l'intérieur du papier : la cellulose fait ainsi office de diffuseur. Elle permet une certaine stabilité et durabilité de la fragrance (3 à 12 mois à l'air libre suivant les doses utilisées et conditions extérieures, quasi permanente en stockage sous emballage scellé).

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description des exemples de réalisation qui vont suivre.

EXEMPLE COMPARATIF I

Un support papier impression-écriture collé en

masse et/ou en surface par presse encolleuse est ensuite surfacé avec une solution de parfum par vaporisation ou sur une autre presse encolleuse. Le papier ainsi obtenu est bien parfumé. Cependant, alors que le support était bien collé aux encres n°5 avant le traitement parfumé, le produit final donne une sensation de toucher gras et n'est même plus collé aux encres 1 ou 2. Ce produit est donc rendu impropre à l'écriture et à l'impression.

On voit donc que la vaporisation du parfum sur un papier collé avec une composition contenant un agent de collage et un liant ne permet plus l'impression et/ou l'écriture.

EXEMPLE COMPARATIF II

Si l'on surface un support papier sur presse encolleuse, avec une sauce ne contenant que du parfum et l'agent de collage en solution aqueuse, on peut remarquer que la solution a beaucoup plus tendance à décanter. De plus, les propriétés d'imprimabilité du support sans surfacage avec liant sont sérieusement affectées : poudrage, arrachage de fibres.

On voit donc que la composition parfum et agent de collage ne convient pas pour obtenir un papier parfumé.

EXEMPLE 1

Sur un support papier est déposée en surface, par une technique papetière classique (presse encolleuse), la composition d'enduction comprenant par litre de liquide :

- 200 g d'amidon
- 0,5 g d'antimousse
- 6 ml de Baysynthol[®] A12 (agent de collage de BAYER[®])
- 25 ml de mimosa 1034 (composition parfumée mimosa de Synarome[®])
- eau quantité suffisante pour un litre.

Le papier après séchage dégage une agréable odeur de mimosa qui persiste pendant plusieurs mois à l'air libre et plus d'un an sous emballage scellé. Le papier présente de très bonnes caractéristiques d'imprimabilité et d'écriture.

EXEMPLE 2

Sur un support papier coloré en jaune en masse, est déposée en surface, par une technique papetière classique (presse encolleuse), la composition d'enduction comprenant par litre de liquide :

- 200 g d'amidon
- 0,5 g d'antimousse
- 5 g Trilon[®] B (agent sequestrant de BASF[®])
- 6 ml de Baysynthol[®] A12
- 5 g jaune Levacell[®] 5G (de BAYER[®])
- 50 ml de base Citron 976 (de PARFLOR[®])

— eau quantité suffisante pour un litre.

Le papier après séchage dégage une agréable odeur de citron qui s'accorde avec la couleur du papier. Ce papier présente les mêmes qualités de permanence de la fragrance et d'imprimabilité que celui de l'exemple précédent.

EXEMPLE 3

Un support papier est couché par des méthodes classiques papetières (lame d'air, lame traînante..), la sauce de couchage comprenant pour un kilogramme de mélange :

- 400 g de kaolin mis en dispersion
- 100 g de latex DOW[®] 615 (latex styrène-butadiène de DOW CHEMICAL[®])
- 10 g d'alcool polyvinylique
- 30 g de Masquodor[®] FRD 485 (composition aromatique mandarine de J et E SOZIO[®])
- eau qsp 1 litre

Le papier couché obtenu est bien parfumé à la mandarine et garde de très bonnes caractéristiques d'imprimabilité. Dans ce type d'application, le latex joue le rôle d'agent de collage.

EXEMPLE 4

Sur un support papier est déposée en surface, par une méthode papetière classique, la solution d'enduction comprenant, par litre de sauce :

- 100 g d'amidon,
- 20 g d'alcool polyvinylique,
- 0,5 g d'antimousse,
- 8 ml de Baysynthol[®] 36053 (agent de collage de BAYER[®]),
- 40 ml d'arome artificiel N.I. de fruits de la passion (référence LC 15048 commercialisée par la société MERO ROUSSELOT SATIA)
- eau qsp 1 litre.

Le papier après séchage dégage une agréable odeur de fruits de la passion. Le papier a les mêmes caractéristiques d'imprimabilité et de permanence de la fragrance.

Revendications

1. Papier parfumé destiné à l'impression-écriture, caractérisé en ce qu'il est constitué d'au moins une feuille fibreuse et d'au moins une couche de surfacage comprenant :

- au moins un agent de collage,
- au moins un liant,
- au moins une composition aromatique,
- et éventuellement au moins un additif.

2. Papier parfumé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il a un degré de collage écriture de 5.

3. Papier parfümé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'agent de collage est choisi dans le groupe formé par les dérivés de colophane, d'alkylcétènedimère, de cires, de paraffines, de protéines, de polymères, d'hydrocarbures, de polymères organo-chlorés, de copolymères styrène-acryliques et leurs mélanges.

4. Papier parfümé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le liant est choisi dans le groupe formé par l'amidon, l'alcool polyvinylique, la carboxyméthyl cellulose, les alginates, les latex et leurs mélanges.

5. Papier parfümé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la composition aromatique est choisie dans le groupe des huiles essentielles, naturelles et synthétiques.

6. Procédé continu de fabrication d'un papier parfümé destiné à l'impression-écriture, comprenant la mise sur toile d'une suspension aqueuse contenant au moins des fibres pour former une feuille, égouttage et séchage, caractérisé en ce qu'on dépose sur au moins une face de la feuille, une composition aqueuse de surfacage comprenant :

- au moins un agent de collage,
- au moins un liant,
- au moins une composition aromatique,
- éventuellement au moins un additif, et on sèche la feuille ainsi revêtue.

7. Procédé continu selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on dépose la composition aqueuse de surfacage sur la feuille partiellement séchée.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que on effectue le séchage de la feuille revêtue à une température comprise entre 80 et 140°C pour obtenir la siccité finale.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'on effectue le séchage de la feuille revêtue pendant une durée comprise entre 30s et 5 min.

10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que la composition aqueuse de surfacage comprend :

- de 0,05% à 2% d'au moins un agent de collage en poids sec,
- de 0,5% à 10% d'au moins un liant, en poids sec,
- de 0,05% à 5% d'au moins une composition aromatique,
- éventuellement jusqu'à 10% en poids sec d'un additif, le reste étant de l'eau.

Patentansprüche

1. Zum Drucken-Schreiben bestimmtes, parfümiertes Papier, dadurch gekennzeichnet, daß es aus wenigstens einem faserstoffhaltigen Blatt und wenig-

stens einer Oberflächenverbesserungsschicht besteht, die aufweist :

- wenigstens ein Klebmittel,
- wenigstens ein Bindemittel,
- wenigstens eine aromatische Zusammensetzung,
- und eventuell wenigstens einen Zusatzstoff.

2. Parfümiertes Papier nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Schriftklebgrad von 5 hat.

3. Parfümiertes Papier nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Klebmittel aus der Gruppe gewählt wird, die von den Abkömmlingen von Colophan, Alkylketendimeren, Wachsen, Paraffinen, Proteinen, Polymeren, Kohlenwasserstoffen, chlororganischen Polymeren, Styrol-Acryl-Copolymeren und deren Gemischen gebildet wird.

4. Parfümiertes Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel aus der Gruppe gewählt wird, die von Stärke, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, den Alginaten, den Latexstoffen und deren Gemischen gebildet wird.

5. Parfümiertes Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Zusammensetzung aus der Gruppe der natürlichen und synthetischen ätherischen Öle gewählt wird.

6. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines zum Drucken-Schreiben bestimmten parfümierten Papiers, das das Aufbringen einer wässrigen, wenigstens Fasern enthaltenden Suspension auf ein Leinen zur Bildung eines Blatts, Abtropfen und Trocknen vorsieht, dadurch gekennzeichnet, daß man auf wenigstens einer Oberfläche des Blatts eine wässrige Oberflächenverbesserungszusammensetzung abscheidet, die aufweist :

- wenigstens ein Klebmittel,
- wenigstens ein Bindemittel,
- wenigstens eine aromatische Zusammensetzung,
- eventuell wenigstens einen Zusatzstoff, und man das so beschichtete Blatt trocknet.

7. Kontinuierliches Verfahren nach dem Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die wässrige Oberflächenverbesserungszusammensetzung auf dem teilweise getrockneten Blatt abscheidet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Trocknen des beschichteten Blatts bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 140°C zum Erhalten der Endtrockenheit durchführt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Trocknen des beschichteten Blatts während einer Dauer im Bereich von 30s bis 5 min durchführt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Oberflächenverbesserungszusammensetzung aufweist :

- 0,05% bis 2% wenigstens eines Klebmittels als Trockengewicht,
- 0,5% bis 10% wenigstens eines Bindemittels als Trockengewicht,
- 0,05% bis 5% wenigstens einer aromatischen Zusammensetzung,
- eventuell bis zu 10% eines Zusatzstoffes als Trockengewicht, wobei der Rest Wasser ist.

Claims

1. Perfumed paper destined to printing-writing, characterized in that it is composed of at least one fibrous sheet and at least one surface-sizing layer comprising :

- at least one sizing agent,
- and least one binder,
- at least one aromatic composition, and
- optionally at least one additive.

2. Perfumed paper according to claim 1, characterized by the fact that it has a degree of sizing towards writing of 5.

3. Perfumed paper according to one of claims 1 and 2, characterized by the fact that the sizing agent is selected from the group formed by the derivatives of rosin, of alkyl ketene dimers, of waxes, of paraffins, of proteins, of polymers, of hydrocarbons, of organochlorine polymers, of styreneacrylic copolymers and mixtures thereof.

4. Perfumed paper according to one of claims 1 to 3, characterized by the fact that the binder is selected from the group formed by starch, polyvinyl alcohol, carboxymethyl cellulose, alginates, latex and mixtures thereof.

5. Perfumed paper according to one of claims 1 to 4, characterized by the fact that the aromatic composition is selected from the group of natural or synthetic essential oils.

6. Continuous process for producing a perfumed paper destined for printing-writing, consisting in placing an aqueous suspension containing at least fibers, on a web in order to form a sheet, and in draining and drying, characterized in that an aqueous surface-sizing composition is applied on at least one face of the sheet, said composition containing :

- at least one sizing agent,
- at least one binder,
- at least one aromatic composition,
- optionally, at least one additive, and the resulting coated sheet is dried.

7. Continuous process according to claim 6, characterized in that the aqueous surface-sizing composition is applied on the partly dried sheet.

8. Process according to one of claims 6 and 7,

characterized in that the coated sheet is dried at a temperature varying between 80 and 140°C to obtain the final dry content.

9. Process according to one of claims 6 to 8, characterized in that the coated sheet is dried for a period varying between 30 secs. and 5 mins.

10. Process according to one of claims 6 to 9, characterized in that the aqueous surface-sizing composition comprises :

- between 0.05% and 2% of at least one sizing agent by dry weight,
- between 0.5% and 10% of at least one binder, by dry weight,
- between 0.05% and 5% of at least an aromatic composition,
- optionally up to 10% by dry weight of an additive, the remainder being water.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6