

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 septembre 2017 (21.09.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/158302 A1

(51) Classification internationale des brevets :
D21H 17/20 (2006.01) *D21H 21/28* (2006.01)
D21H 19/10 (2006.01) *D21H 25/06* (2006.01)
D21H 19/22 (2006.01) *D21H 23/44* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/050607

(22) Date de dépôt international :
16 mars 2017 (16.03.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1652246 16 mars 2016 (16.03.2016) FR

(71) Déposants : **ARJO WIGGINS FINE PAPERS LIMITED** [GB/GB]; Eversheds House 70, Great Bridgewater Street, MANCHESTER Greater Manchester M1 5ES (GB). **COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; Bâtiment Le Ponand D, 25, rue Leblanc, 75015 PARIS (FR).

(72) Inventeurs : **NOEL, Céline**; 41, chemin de l'Aragnat, 38950 QUAIX-EN-CHARTREUSE (FR). **CHARTIER, Christophe**; 1555, route de Plambois, 38140 APPRIEU (FR). **DEPRES, Gaël**; 331, chemin de Molarot, 38850 CHIRENS (FR). **VAU, Jean-Marie**; 245, rue de Bercy, 75012 PARIS (FR). **PONCELET, Olivier**; 5, rue de Narvik, 38000 GRENOBLE (FR). **AUGER, Aurélien**; 24, rue Amédée Morel, 38000 GRENOBLE (FR).

(74) Mandataire : **ERNEST GUTMANN - YVES PLASSE-RAUD SAS - DESAIX ANNE, DERAMBURE CHRISTIAN, JOLLY CHRISTOPHE, LEJEUNE ANNE, PERNOT PIERRE, PICHAT THIERRY, ROBERT MATHIAS, SELLIN CAROLE**; 3, rue Auber, 75009 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING PAPER IMPREGNATED BY A SUPERCRITICAL-PRESSURE FLUID, AND IMPREGNATED, PARTICULARLY COLOURED PAPER

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PAPIER IMPRÉGNÉ PAR UN FLUIDE À PRESSION SUPERCRITIQUE - PAPIER IMPRÉGNÉ, NOTAMMENT COLORÉ

(57) Abstract : The invention relates to the field of paper production and more particularly relates to a method for producing paper impregnated with a molecule of interest, particularly coloured paper, and to the associated product, i.e. impregnated paper, said method implementing a supercritical-pressure fluid. Such paper, particularly coloured paper, produced from a formulation of paper pulp or paper comprising latex, does not bleed when it comes into contact with water.

(57) Abrégé : L'invention concerne le domaine de la fabrication du papier et concerne plus particulièrement une méthode de fabrication d'un papier imprégné d'une molécule d'intérêt, en particulier un papier coloré ainsi que le produit associé c'est-à-dire un papier imprégné, ledit procédé mettant en œuvre un fluide à pression supercritique. Un tel papier, en particulier coloré, obtenu à partir d'une formulation de pâte à papier ou de papier comprenant du latex, ne dégorge pas au contact de l'eau.



WO 2017/158302 A1

Procédé de fabrication de papier imprégné par un fluide à pression supercritique – Papier imprégné, notamment coloré

L'invention concerne le domaine de la fabrication du papier et concerne plus particulièrement une méthode de fabrication d'un papier imprégné d'une molécule d'intérêt, en particulier un papier coloré ainsi que le produit associé c'est-à-dire un papier imprégné et en particulier un papier coloré dont la couleur ne dégorge pas au contact de l'eau, en d'autres termes un papier dont les molécules d'intérêt, des colorants en particulier, sont stables dans le papier au contact de l'eau.

Les moyens selon l'invention et en particulier le papier, notamment le papier coloré produit peuvent être mis en œuvre dans de nombreux domaines d'application incluant le packaging en général, les papiers destinés au contact alimentaire (papiers d'emballage, papiers absorbants et en particulier serviettes de table, nappes), les papiers utilisés dans le domaine de l'hygiène, de l'essuyage, les papiers destinés à l'utilisation en extérieur tels que les affiches publicitaires, les enveloppes, et également les papiers d'impression, notamment des domaines de la communication, de la publicité, de l'édition, des arts et loisirs créatifs, les papiers sécurisés tels que les billets de banques, les papiers techniques notamment destinés à une utilisation scientifique tels que les membranes filtrantes, les papiers destinés à des tests par exemple médicaux, les étiquettes.

Les papiers colorés produits actuellement présentent des problèmes de dégorgement des colorants lorsqu'ils sont mouillés. Ceci est particulièrement gênant pour des applications dans les domaines du packaging, notamment dans le domaine du luxe, mais aussi dans le domaine du packaging alimentaire, le domaine des papiers absorbants, des papiers destinés à l'hygiène ou des papiers techniques.

Le principe de fabrication du papier a très peu évolué depuis son invention. À partir d'une suspension aqueuse de fibres cellulosiques, une feuille est formée sur une toile par égouttage : ce matelas fibreux est ensuite pressé et séché afin d'éliminer l'eau en excès. La fabrication du papier coloré consiste alors à ajouter à la suspension fibreuse des colorants eux-mêmes solubles ou dispersés dans l'eau et ayant une affinité suffisante avec les fibres afin qu'une grande partie se maintienne dans le matelas fibreux lors de l'égouttage. Des fixateurs sont utilisés la plupart du temps afin d'améliorer le lien entre les fibres et les colorants.

Alternativement, les papiers de couleur s'obtiennent en colorant la surface du papier par exemple à l'aide de la presse encolleuse (size-press). On peut de la même façon traiter des papiers blancs avec des agents azurants.

Ajouter des colorants à la pâte est la méthode la plus couramment utilisée pour obtenir des papiers de couleur. Dans ce cas, les colorants sont généralement ajoutés à la pâte, soit dans le pulpeur, soit dans le cuvier de mélange.

Selon la matière fibreuse à colorer et l'utilisation prévue pour le papier, on utilise différents types de colorants tels que des colorants basiques (colorants anioniques), des colorants directs, ou

des colorants acides. On utilise en plus des agents de fixation et d'autres adjuvants pour améliorer la fixation du colorant et obtenir de meilleurs résultats. Malgré cela, une quantité importante de colorant est perdue dans les circuits d'eau.

Un tel procédé génère des rejets polluants aqueux dont l'impact est néfaste pour l'environnement et oblige à traiter les effluents.

Par ailleurs, malgré les progrès réalisés en termes de fixation, ces colorants hydrophiles ont tendance à dégorger lorsque le papier est mouillé. Le procédé de fabrication du papier coloré engendre de plus une part de colorants simplement piégés dans le réseau fibreux. Ces colorants dégorgeront d'autant plus facilement qu'ils n'ont pas créé de liaisons chimiques avec les fibres.

Lorsque la surface du papier est colorée dans la presse encolleuse, les colorants sont ajoutés à la "sauce" de la presse. La coloration en surface est donc limitée à certains cas particuliers car il est difficile d'obtenir une coloration uniforme du papier. Mais cette méthode présente l'avantage d'éliminer la présence de colorants dans les circuits d'eau.

Le principal impact de la coloration sur l'environnement réside dans les rejets polluants aqueux dans les milieux aquatiques. Habituellement, les papeteries fonctionnent par "campagnes" et produisent d'abord les papiers colorés avec les couleurs les plus pâles et passent progressivement aux papiers colorés les plus foncés. Toutefois, après la production des papiers aux teintes les plus foncées, il faut laver le circuit d'eau préalablement à une nouvelle campagne de fabrication. Les eaux usées colorées doivent être traitées dans une installation complexe avant de pouvoir rejoindre les cours d'eau. En outre, plusieurs fois par mois, les canalisations sont soumises à un traitement chimique pour en éliminer les dépôts et les résidus de colorants. Certaines usines utilisent du chlore élémentaire et de l'hypochlorite pour ce traitement chimique.

Par ailleurs, de tels procédés de coloration du papier par campagnes génèrent des stocks importants de papier nécessaires pour rentabiliser les phases de production. Dès lors, les papeteries doivent produire et stocker, pour chaque couleur, et pour chaque type de papier et chaque grammage, plusieurs bobines ou rames de chacune des teintes ainsi produites de façon à répondre aux besoins des clients entre deux campagnes de production.

Ainsi, dans les années 80 notamment, des colorants ayant une résistance améliorée à l'eau ont été proposés [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10] [11]. Malgré cela, ces colorants, hydrophiles ou dispersés dans l'eau, gardent une tendance à dégorger lorsque le papier entre en contact avec l'eau. Contrairement à la teinture des textiles, en coton notamment, qui inclut une étape de lavage afin d'éliminer les molécules de colorants non liées, le procédé de fabrication du papier coloré qui ne comporte pas d'étape de lavage engendre une part de molécules simplement piégées dans le réseau fibreux. Ces molécules dégorgent d'autant plus facilement au contact de l'eau qu'elles n'ont pas de réel point d'ancrage sur les fibres.

Enfin, plus récemment un article publié en 2014 dans la revue *Fibres & Textiles in Eastern Europe* [15] a proposé, pour remédier au problème du dégorgement, une méthode de coloration du papier qui repose sur l'utilisation de colorants réactifs, c'est-à-dire capables de former des

liaisons covalentes avec les fibres de cellulose. Toutefois, les colorants réactifs ne sont pas utilisés à ce jour dans l'industrie papetière car les paramètres de réaction ne sont pas compatibles avec le procédé papetier. Cet article décrit des colorants utilisables à pH neutre, présentant une rétention quasi totale lors d'un temps de contact compatible avec le procédé et grâce un agent de rétention spécialement synthétisé. Le papier réalisé présente alors de bonnes propriétés de résistance au dégorge-
5 dégorge- ment. Cette alternative intéressante n'est pour l'heure pas industrialisable car ni les colorants, ni l'agent de rétention utilisé ne sont des produits commerciaux.

Des alternatives aux procédés classiques de coloration du papier ont aussi été recherchées au fil du temps pour améliorer la qualité de la coloration des papiers et faciliter la production industrielle. A ce titre, quelques voies d'évolution ont été proposées visant les méthodes de
10 production du papier coloré.

Ainsi, un brevet de 1931 [12] décrit une coloration à la calandre avec un colorant acide auquel est ajouté un composé du groupe des guanidines en excès par rapport à la quantité théorique nécessaire à la précipitation du colorant et ce afin d'améliorer le caractère non dégorgeant du papier. Le document [13] décrit également un procédé de post-coloration : la bobine
15 de papier est déroulée afin d'être trempée dans un bain de coloration ; le surplus est éliminé, puis le papier est séché. Le colorant est ensuite fixé par un traitement size-press (presse encolleuse). Le papier est enfin séché, calandré et ré-enroulé. Le document [14] décrit une composition colorante contenant à la fois des pigments (<200nm) et un liant polymérique sous forme de particules. Cette
20 composition permet de former une fine couche colorante à la surface du support, présentant de bonnes propriétés en termes de coloration et de résistance. Ces techniques ont toutes pour avantage d'être économiques et écologiques. En revanche, elles conduisent à l'obtention d'un papier coloré de façon non uniforme dans l'épaisseur de la feuille.

La présente invention propose une solution au problème du dégorge- ment observé des papiers colorés lorsqu'ils sont mis en contact avec l'eau, qui permet d'utiliser des colorants disponibles dans le commerce et fait appel à un mode de coloration par imprégnation au moyen d'un fluide sous pression supercritique. Le procédé selon l'invention utilise des colorants qui peuvent être hydrophobes (dits colorants dispersés) qui, dans la mesure où ils n'ont aucune ou une faible affinité avec l'eau, n'auront pas tendance à migrer dans l'eau à son contact s'ils sont
25 correctement piégés au sein d'un réseau polymérique hydrophobe contenu dans le matelas fibreux du papier ou en surface du papier. Dans le cadre de l'invention, ces molécules colorantes hydrophobes sont intégrées et fixées au sein du réseau de fibres hydrophiles et ce de manière homogène, jusqu'au cœur du papier et/ou en surface. L'invention décrit donc un procédé de fabrication en plusieurs étapes qui aboutit à un produit cellulosique imprégné, en particulier un
30 produit coloré de façon intense et uniforme et dont la couleur ne déteint pas au contact de l'eau. Ainsi, une première étape du procédé consiste à fabriquer sur une machine à papier traditionnelle une feuille blanche contenant un additif polymérique en masse et/ou en surface ajouté sous forme de latex, et de préférence ajouté en masse lors de la fabrication du papier. Cette feuille blanche est ensuite imprégnée, en particulier colorée avec des colorants hydrophobes, par imprégnation en
35 fluide (en particulier en CO₂) à pression supercritique.
40

L'imprégnation en CO₂ supercritique a pu également être évoquée dans l'art antérieur pour colorer des papiers, dans la mesure où la technique était connue pour la coloration de supports polymériques tels que les textiles synthétiques hydrophobes. La coloration des fibres naturelles telles que le coton ou la cellulose du papier pose des problèmes d'affinité entre les différents composés en présence (CO₂ supercritique, fibre hydrophile et colorants hydrophiles et hydrophobes). De nombreuses études tentent de résoudre ce problème technique pour les textiles en coton notamment, sans qu'aucune n'ait pour le moment abouti à une solution suffisamment satisfaisante pour être industrialisée.

La coloration d'un support papier au moyen d'un fluide supercritique a fait l'objet de rares études. Ainsi, le document [16] décrit, entre autres, l'imprégnation d'un papier avec des colorants hydrophobes via l'utilisation d'un fluide supercritique. Le substrat décrit dans ce document est un papier quelconque dont les éléments le constituant, essentiellement des fibres de cellulose, n'ont pas d'affinité particulière pour le colorant hydrophobe. Il en résulte une coloration de faible intensité où le colorant est précipité sans aucune fixation au sein du réseau fibreux.

Le demande de brevet [17] propose un procédé de coloration des fibres de cellulose en milieu CO₂ supercritique par un colorant hydrophobe et non chargé comprenant au moins une étape consistant à mettre en présence lesdites fibres avec une quantité efficace d'au moins une mono organo-urée primaire dans des conditions propices à l'établissement de liaisons covalentes de type carbamate entre la cellulose et les molécules de ladite organo-urée. Ce procédé présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, la réaction entre la mono organo-urée et la cellulose implique un dégagement gazeux de NH₃ ce qui engendre un risque de surpression dans le réacteur. De plus, le mécanisme proposé engendre une modification de la cellulose, de sa morphologie, ainsi qu'une destruction d'une partie des liaisons hydrogène du réseau fibreux, liaisons qui assurent les propriétés mécaniques initiales de la feuille.

Le document [18] concerne la fabrication d'un papier coloré par imprégnation en CO₂ supercritique suite à la fabrication d'une feuille blanche contenant des molécules amphiphiles. Ainsi, le produit décrit dans ce document n'offre pas une solution totalement satisfaisante au problème de dégorgeage dans la mesure où les molécules amphiphiles ayant elles-mêmes un caractère hydrophile auront tendance à être entraînées lors d'un contact avec l'eau et à emmener les molécules colorantes, bien qu'hydrophobes, avec elles. De plus, un tel papier, contenant une proportion conséquente d'agent tensio-actif présentera une résistance mécanique dégradée ainsi qu'une mauvaise résistance à la pénétration de l'eau.

Ainsi, aucun papier coloré par imprégnation en CO₂ supercritique avec des colorants hydrophobes décrit à ce jour dans l'art antérieur ne permet de satisfaire pleinement les exigences requises dans la perspective d'une production industrielle. Si les tentatives effectuées ont montré que la technique d'imprégnation en fluide supercritique offrait des perspectives attrayantes sur le plan industriel, les difficultés rencontrées quant au choix des colorants et à celui de la composition du papier susceptible d'être traité par cette technique n'ont pas été résolues pour envisager cette approche de façon satisfaisante.

Parmi les voies de recherche explorées relatives aux procédés de coloration ou à la composition des colorants ou du papier, considérant les avantages que présente la technique de l'imprégnation au moyen de fluide supercritique au plan industriel et écologique, les inventeurs se sont intéressés à des formulations alternatives de la pâte fibreuse destinée à la fabrication du papier qui soient de nature à améliorer la qualité de la coloration obtenue du papier en fournissant une coloration stable au contact de l'eau et homogène au cœur et/ou à la surface du papier. En outre les inventeurs ont considéré que les conditions ainsi proposées pouvaient aussi être mises en œuvre pour l'imprégnation de papier avec d'autres molécules d'intérêt lorsqu'elles sont solubles dans un fluide à pression supercritique, en particulier des molécules hydrophobes.

La solution originale proposée selon l'invention consiste à imprégner, en particulier à colorer, un papier contenant un additif polymérique introduit sous forme de latex (ci-après aussi désigné « latex ») introduit en masse et/ou appliqué en surface. S'il est connu d'utiliser des latex dans le domaine papetier, c'est dans le but de modifier les propriétés propres au papier produit et notamment ses propriétés mécaniques, d'une part, et dans des conditions d'apport qui se distinguent de celles proposées dans le cadre de l'invention, d'autre part. Les latex sont ainsi le plus souvent utilisés en surface du papier en tant que liants d'une couche pigmentée, qui est déposée par size-press ou à l'aide d'une coucheuse qui permet d'améliorer différentes propriétés comme l'aspect (brillance, blancheur, opacité), le rendu d'impression (contraste, définition de l'image), de réduire la rugosité et la porosité de surface ou encore de procurer au papier des propriétés spécifiques comme des propriétés barrières, isolantes, etc... Ils peuvent également être utilisés afin de consolider chimiquement les produits non tissés. Les latex sont alors introduits dans le support par diverses techniques : imprégnation (size-press ou bains), pulvérisation ou enduction suivant le résultat escompté. L'action de consolidation se développe ensuite dans une sécherie ou un four adapté. Par contraste, l'addition de latex dans la partie humide de la machine à papier, afin que celui-ci soit réparti de façon uniforme en masse dans le papier produit, c'est-à-dire dans toute l'épaisseur du réseau fibreux, bien qu'elle ait fait l'objet de plusieurs études, est restée limitée à la phase de la fabrication de la feuille de papier.

A titre d'exemples, les documents [19] et [20] concernent tous deux une procédure d'addition de latex dans la masse du papier et sa rétention par l'intermédiaire d'agents de floculation cationiques pour améliorer les propriétés mécaniques de résistance du produit obtenu. Le document [21] concerne un substrat fibreux (contenant au moins 50% de cellulose) saturé par un latex en vue de fabriquer un papier utilisable dans un environnement devant rester exempt de contamination. Le document [22] décrit l'addition de latex dans la masse d'un papier calque pour améliorer ses propriétés mécaniques de résistance au pliage et à la traction, tandis que le document [23] propose l'addition d'un copolymère obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs monomères insaturés et d'un composé de type carbohydrate afin d'améliorer la résistance mécanique. Enfin le document [24] concerne un support plan hydrophobe, comportant au moins les éléments suivants : un matelas fibreux à base de fibres cellulosiques et de fibres de verre, une résine fluorée conférant des propriétés hydrophobes au matelas fibreux, un liant de type polymère sous forme de latex permettant de lier les fibres de verre aux fibres de cellulose.

Aucun de ces documents décrivant l'utilisation de latex n'aborde l'intérêt que pourrait présenter une composition entrant dans la fabrication d'un produit par la voie papetière, dans laquelle l'apport d'un polymère sous forme de latex contribuerait activement à l'efficacité de l'imprégnation réalisée en fluide à pression supercritique, en particulier pour effectuer une coloration après avoir achevé la production du papier et ce en particulier pour prévenir le dégorgement du/des colorants au contact de l'eau et permettre sa répartition homogène à cœur et/ou en surface du papier.

Ces documents n'abordent pas plus la problématique de la résistance de la coloration ou de l'imprégnation par des molécules d'intérêt, au contact de l'eau lorsque ladite coloration ou imprégnation est obtenue par mise en œuvre d'un procédé après que le papier a été fabriqué.

Ainsi, de manière inattendue, le papier coloré ou imprégné au moyen d'un fluide à pression supercritique, à l'issue d'un procédé mis en œuvre après la fabrication du papier et faisant appel à une étape d'imprégnation au moyen d'un fluide à pression supercritique lorsque ledit papier a été fabriqué à partir d'une pâte incorporant, à cœur, une composition à base de polymère sous forme de latex, ou lorsque le papier fabriqué présente, en surface une couche d'un tel polymère, présente une très forte intensité de coloration et aussi une homogénéité de la coloration dans l'épaisseur lorsque ledit polymère est introduit en masse, des propriétés mécaniques équivalentes voire améliorées par rapport à un papier imprégné ou coloré classique, ainsi qu'une résistance au dégorgement à l'eau remarquable.

L'invention a donc pour objet selon un premier aspect, un procédé d'imprégnation de papier au moyen d'un fluide à pression supercritique, en particulier un tel procédé pour la coloration de papier et un procédé de fabrication de papier imprégné, notamment coloré, ainsi que, selon un deuxième aspect, un papier imprégné, en particulier coloré, uniformément dans toute son épaisseur et/ou sa surface et dont la couleur ne dégorge pas au contact de l'eau. L'invention permet de produire un papier imprégné, en particulier coloré, de façon plus écologique (sans relargage de molécules, en particulier de colorants dans les eaux de la machine à papier, de gaspillage de colorant, incorporant un recyclage aisé du CO₂ utilisé comme vecteur de teinture) mais aussi économique en éliminant le fonctionnement par campagne de couleur dans les papeteries, réduisant par là même la nécessité de constituer des stocks et permettant une fabrication à la demande sur des quantités minimums largement inférieures à ce qu'il est possible de proposer à ce jour.

L'invention a donc pour objet un procédé d'imprégnation d'un papier, en particulier un procédé de coloration, au moyen d'un fluide à pression supercritique, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'imprégnation par mise en contact d'un papier avec des molécules d'intérêt en présence d'un fluide à l'état supercritique ou sub-critique, ledit papier comprenant, (i) à cœur, un additif polymérique introduit sous forme de latex et/ou, (ii) en surface, un additif polymérique appliqué sous forme de latex, identique ou différent du polymère du latex éventuellement présent à cœur et/ou une molécule, en particulier un polymère, pouvant être imprégné par une molécule d'intérêt, en particulier une molécule hydrophobe, au moyen du fluide à pression supercritique.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le papier destiné à être mis en contact avec la molécule d'intérêt comprend, à cœur et/ou en surface un additif polymérique introduit sous forme de latex. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le papier destiné à être mis en contact avec la molécule d'intérêt comprend à cœur un additif polymérique introduit sous forme de latex.

Avantageusement, le procédé de coloration est réalisé sur du papier sec. De préférence le papier se présente sous forme de feuille, ladite feuille pouvant revêtir la forme d'une bande continue ou d'une bobine. Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, les traitements de surface additionnels éventuellement appliqués à la feuille produite ainsi que les opérations de finition (calandrage, lissage, enduction, couchage) ont été réalisés préalablement à son imprégnation, en particulier préalablement à sa coloration.

Dans un mode de réalisation particulier, le fluide à pression supercritique utilisé dans le cadre du procédé de coloration est le dioxyde de carbone. Dans un mode de réalisation particulier ledit fluide est mis en œuvre à l'état supercritique pour l'étape d'imprégnation ou alternativement à l'état sub-critique.

Dans un mode de réalisation particulier, le dioxyde de carbone est en mélange avec un solvant organique, par exemple un alcool, en particulier l'éthanol. Par exemple, le fluide à pression supercritique est le CO₂ en mélange avec 1 à 20 % en poids d'éthanol.

Dans un autre mode de réalisation particulier le fluide est choisi parmi l'éthylène, le propylène, l'éthane, le propane, le butane, le protoxyde d'azote, les fluorocarbures ou est un mélange de l'un de ces fluides avec un solvant organique approprié tel qu'un alcool, par exemple l'éthanol.

On appelle « *fluide à pression supercritique* » ou par commodité en l'absence de rattachement à des conditions spécifiques ci-dessous décrites « *fluide supercritique* » dans le cadre de l'invention, un composé choisi pour sa capacité à solubiliser les molécules d'intérêt, en particulier des molécules hydrophobes et de façon préférée des colorants, lorsqu'il est amené à un état supercritique ou alternativement à l'état sub-critique. A l'état sub-critique, seule la pression est supercritique. A l'état supercritique, la température et la pression sont supercritiques. Ces états sont donc caractérisés par des conditions de température et de pression déterminées connues de l'homme du métier pour chaque type de fluide. A titre d'exemple le dioxyde de carbone à l'état supercritique (CO₂SC) est obtenu à une température supérieure ou égale à 31 °C et à une pression supérieure ou égale à 75 bars. De préférence, pour la réalisation de l'invention, la température est supérieure ou égale à 70°C ou à 100°C. Elle est de préférence inférieure à 200°C par exemple inférieure ou égale à 150°C, notamment comprise dans un intervalle de 70°C à 130°C. De préférence la pression du fluide supercritique est supérieure ou égale à 200 bars. Cette pression est avantageusement inférieure à 1000 bars et en particulier inférieure ou égale à 400 bars. Avantageusement, le CO₂ supercritique est obtenu dans le cadre de l'invention, à 100°C et 300 bars. Le dioxyde de carbone à l'état sub-critique est obtenu à une température inférieure à 31°C et à une pression supérieure à 74 bars. Pour ce faire la température peut en particulier être

inférieure à 31°C et la pression être supérieure ou égale à 200 bars. La pression est avantageusement inférieure à 400 bars et avantageusement de l'ordre de 300 bars.

Le passage à l'état de fluide supercritique du CO₂ est décrit dans les exemples. Selon un mode de réalisation particulier, l'état supercritique est atteint en augmentant graduellement la pression dans le réacteur. De la même façon on peut préparer le CO₂ à l'état sub-critique ou tout autre fluide à pression supercritique parmi les exemples donnés, en appliquant des conditions analogues pour une température et une pression déterminées en fonction du fluide.

Les conditions de température et de pression du fluide à l'état supercritique peuvent aussi être ajustées par l'homme du métier, en fonction de la solubilité des molécules utilisées notamment pour la coloration et le cas échéant en fonction de leur sensibilité aux conditions opératoires, par exemple à une température élevée.

Le procédé ainsi mis en œuvre permet d'obtenir des papiers imprégnés, en particulier des papiers colorés qui montrent une imprégnation stable et en particulier ne dégorgent pas au contact de l'eau.

Lorsque le papier est traité avec le fluide à pression supercritique pour être coloré, on utilise avantageusement des molécules colorantes ou des colorants dispersés réactifs. Dans le cadre de l'invention, les molécules colorantes sont constituées par un colorant hydrophobe dispersé ou un mélange de colorants hydrophobes dispersés, le (les) colorant(s) étant optionnellement prétraités pour éliminer les agents dispersants, le (les) colorant(s) étant apporté(s) à hauteur de 0,1% à 10%, par exemple de 1 à 10%, en particulier de 1% à 5%, notamment d'environ 2,5% à 5% en poids sec de colorant(s) par rapport au poids du papier ou, si les agents dispersants sont présents, à hauteur de 0,1 à 20%, en particulier de 2 à 10% en poids sec de colorant(s) par rapport au poids du papier.

Les colorants employés sont avantageusement des colorants disponibles dans le commerce, tels que ceux illustrés dans les exemples. Il s'agit de colorants hydrophobes se présentant ou préparés par l'opérateur à l'état de poudre dispersible dans l'eau ou liquide déjà dispersés dans l'eau et que l'on utilise tels quels ou après traitement (par exemple par extraction à l'acétone) pour en éliminer les agents dispersants. Lorsque le colorant est utilisé avec le dispersant, la formulation comprend le plus souvent 50% de dispersants par rapport au poids total de ladite formulation de colorant(s).

A titre d'illustration les colorants de type colorants dispersés peuvent être utilisés dans le cadre du procédé de coloration, ces colorants se caractérisant par l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible. Ces colorants peuvent être des composés azoïques simples, des composés anthraquinoniques, des colorants de type méthine-, nitro- et naphtho-quinone.

La quantité relative de colorant apporté dans le réacteur pour la réalisation du procédé de coloration selon l'invention, varie en fonction de la quantité de papier à traiter et le cas échéant des propriétés du papier. Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, le colorant ou le mélange de colorants est apporté à hauteur de 0,1% à 10%, par exemple de 2 à 10% en poids sec

de colorant(s) par rapport au poids du papier, en particulier à hauteur de 2,5 à 5% en poids sec de colorant(s) par rapport au poids du papier ou, si les agents dispersants sont présents, à hauteur de 0,1 à 20%, en particulier de 2 à 10% en poids sec de colorant(s) par rapport au poids du papier.

D'autres molécules hydrophobes peuvent en outre être ajoutées ou substituées aux colorants pour l'imprégnation du papier au moyen du procédé d'imprégnation, tels que les azurants optiques, les fluorophores, les antioxydants, les molécules absorbant des rayons ultra-violets, les surfactifs, des polymères, notamment des polymères adaptés à la transparentisation du papier, c'est-à-dire des polymères solubles dans le CO₂SC (ayant un faible poids moléculaire) et dont l'indice de réfraction est proche de celui de la cellulose (1,47) les cires paraffiniques et d'autres molécules pourvues de caractéristiques fonctionnelles particulières telles que les produits conducteurs ou isolants électriques, les produits conducteurs ou isolants thermiques.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, on obtient une coloration intense lorsqu'elle est mesurée par sa valeur de K/S (déterminé par l'équation de Kubelka-Munk), par exemple une coloration dont le K/S est supérieur ou égal à 3, avantageusement supérieur ou égal à 5.

Le procédé d'imprégnation, en particulier de coloration, selon l'invention est avantageusement un procédé en deux phases ou étapes : la première étape est celle de l'imprégnation du papier avec le colorant ou la molécule d'intérêt choisie et la deuxième étape est un balayage avec du fluide à pression supercritique propre (c'est-à-dire non chargé en colorant, respectivement en molécule d'intérêt à imprégner) de façon à éliminer le colorant, respectivement la molécule n'ayant pas imprégné le papier.

Selon un mode particulier de l'invention, le procédé d'imprégnation d'un papier en particulier avec un colorant ou un mélange de colorants au moyen d'un fluide à pression supercritique, comprend les étapes de :

a) Chargement dans un réacteur, du papier sec à imprégner et d'une quantité déterminée de molécule d'intérêt, en particulier de colorant ou de mélange de colorants, suivi de la fermeture du réacteur,

b) Chargement du fluide, en particulier CO₂, à la pression de stockage du fluide,

c) Chauffage du réacteur et/ou pompage du fluide jusqu'à obtention des conditions de température et de pression permettant la solubilisation de la molécule d'intérêt, notamment du(des) colorant(s), dans le fluide à l'état supercritique ou sub-critique et l'imprégnation de la molécule d'intérêt, notamment du (des) colorant(s), dans l'épaisseur du papier,

d) Circulation du fluide à pression supercritique chargé en molécule d'intérêt, notamment en colorant(s), à travers le papier,

e) Balayage avec du fluide propre et à pression supercritique, dans des conditions de température et de pression supercritiques ou le cas échéant sub-critiques, identiques ou différentes de celles de l'étape c., pour éliminer la molécule d'intérêt non fixée, notamment le (les) colorant(s) non fixé(s),

f) Dépressurisation du réacteur pour précipiter le (les) colorant(s) restant et permettre le passage du fluide à l'état supercritique ou sub-critique à l'état gazeux,

g) Récupération du papier sec, coloré à cœur et/ou en surface.

Le fluide est dit « propre » dans la mesure où il n'a pas été utilisé dans le cadre des étapes b) à d) ci-dessus et n'est donc pas chargé en molécule d'intérêt à imprégner.

5 Dans un mode de réalisation particulier du procédé ainsi défini, le fluide à pression supercritique est le dioxyde de carbone et la température lors de la phase d'imprégnation à pression supercritique est supérieure ou égale à la température ambiante et notamment inférieure ou égale à 200°C, par exemple inférieure ou égale à 150°C, en particulier comprise dans un intervalle de 70°C à 130°C et la pression lors de la phase d'imprégnation à pression supercritique est supérieure ou égale à 75 bars et inférieure à 1000 bars, en particulier comprise dans un
10 intervalle de 150 bars à 500 bars, de préférence est de 300 bars.

L'étape de passage du fluide à l'état supercritique ou à l'état sub-critique peut se faire par une augmentation progressive de la pression dans le réacteur ou, alternativement, par une augmentation rapide de la pression pour atteindre la pression supercritique.

15 L'étape de chauffage et/ou de pompage peut être aménagée en fonction des conditions supercritiques ou sub-critiques à atteindre. Si le chauffage et le pompage sont effectués, ils peuvent l'être dans un ordre quelconque. On peut par exemple atteindre des conditions de température de 100°C et de pression de 75 bars sans étape de pompage. On peut atteindre les conditions de température inférieure à 31°C et de pression de 300 bars sans réaliser l'étape de chauffage.

20 Le pompage du fluide est par ailleurs avantageusement mis en œuvre quand le papier est introduit dans le réacteur sous forme de bobine: le pompage permet la circulation du fluide supercritique (en flux forcé) dans le réacteur et ainsi favorise la coloration dans l'épaisseur de la bobine radialement de l'intérieur vers l'extérieur à cœur du papier.

25 Pour la réalisation du papier prêt à être imprégné, en particulier coloré, au moyen du procédé selon l'invention, on prépare selon les méthodes bien connues de l'homme du métier, une pâte à papier à base de fibres de cellulose en suspension dans l'eau, et on incorpore en masse dans la suspension un additif polymérique sous forme de composition de latex. Ainsi dans le cadre de l'invention l'additif polymérique est formulé sous la forme d'un latex, à partir de polymère hydrophobe. Les molécules de polymère sont stabilisées au moyen d'un agent tensioactif dans l'eau et forment au séchage un réseau polymérique insoluble dans l'eau.

30 Alternativement si le latex ne doit être apporté qu'en surface du papier, il est par exemple appliqué par une étape de size-press (presse encolleuse) lors d'une étape de traitement après la préparation de la feuille de papier.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le papier peut être obtenu à partir d'une pâte à papier comprenant :

35 i) une suspension fibreuse à base de fibres de cellulose dans de l'eau à une concentration en fibres de cellulose de 2 à 50g/l de préférence de 15 à 25g/l, les fibres de cellulose étant le cas échéant composées d'un mélange de fibres de cellulose différentes par leur origine

et/ou par leur taille, ladite suspension étant raffinée à hauteur d'au moins 17 °SR, de préférence de 20°SR à 45°SR, par exemple de 30 à 35°SR.

ii) un additif polymérique sous forme de latex, ledit latex étant ajouté à la suspension fibreuse dans une proportion de 0,5 à 50% en poids de produit sec, notamment de 0,5 à 20% en poids de produit sec, de façon préférée de 1 à 15% en poids de produit sec et de façon encore plus préférée de 1 à 10%, de 1 à 5% ou de 5 à 10% en poids de produit sec, par rapport au poids sec des fibres de cellulose.

Le raffinage mesuré en degré Shopper-Riegler est ajusté en fonction des propriétés mécaniques ou optiques du papier.

Alternativement, le papier peut être obtenu :

i) à partir d'une pâte à papier comprenant une suspension fibreuse à base de fibres de cellulose dans de l'eau à une concentration en fibres de cellulose de 2 à 50g/l de préférence de 15 à 25g/l, les fibres de cellulose étant le cas échéant composées d'un mélange de fibres de cellulose différentes par leur origine et/ou par leur taille, ladite suspension étant raffinée à hauteur d'au moins 17°SR par exemple de 20°SR à 45°SR, de préférence de 30°SR à 35°SR, et optionnellement un additif polymérique sous forme de latex, ledit latex étant ajouté à la suspension fibreuse dans une proportion de 0,5 à 50% en poids de produit sec, notamment de 0,5 à 20% en poids de produit sec, de façon préférée de 1 à 15% en poids de produit sec et de façon encore plus préférée de 1 à 10% ou de 1 à 5% ou de 5 à 10% en poids de produit sec, par rapport au poids sec des fibres de cellulose et

ii) suivant un procédé de fabrication de papier comprenant une étape de dépôt en surface du papier d'un additif polymérique sous forme de latex dans une proportion en poids de 0,5 à 25 %, en particulier de 0.5 à 15% ou de 0.5 à 10%, par rapport au poids du papier.

Qu'il soit introduit en masse dans la pâte à papier ou déposé en surface du papier préparé, le latex utilisé dans le cadre de l'invention est une dispersion aqueuse de polymère, en particulier de copolymère, ou une émulsion aqueuse de polymère, en particulier de copolymère.

Dans un mode de réalisation particulier, le latex est une dispersion ionique de polymère, en particulier de copolymère. Dans un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le latex est une dispersion non ionique de polymère, en particulier de copolymère. Un polymère ou un copolymère pour la préparation du latex peut être hydrocarboné, fluorocarboné ou être de type organosiloxane; les monomères constituant le polymère peuvent être ou non organisés sous la forme d'un réseau tridimensionnel, avant ou après la mise en œuvre du procédé de préparation du papier. Il s'agit donc à titre d'exemple de polymères thermoplastiques. A titre d'exemple un latex utilisé dans le cadre de l'invention peut être réticulable (par exemple réticulable thermiquement ou auto-réticulant) et être utilisé sous forme réticulée.

Dans un mode de réalisation particulier de l'additif polymérique destiné à une utilisation sous forme de latex, les particules de polymère sont constituées de monomères ou de prépolymères capables de polymériser thermiquement ou via un initiateur de polymérisation

chimique contenu dans la particule. Le latex obtenu peut alors se présenter sous la forme d'une émulsion, comme l'est par exemple le latex de résine fluorée.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, le latex est une dispersion ionique aqueuse de particules de polymère, notamment de copolymère, le cas échéant réticulé ou réticulable, en particulier réticulable thermiquement ou thermoplastique ou auto-réticulant, en particulier dont les chaînes comportent des groupements basiques au sens de Lewis, par exemple des groupements éthers, carbonyles, carboxyles ou phényles ou leurs mélanges, ledit polymère ou copolymère ayant une température de transition vitreuse inférieure à 100°C, de préférence comprise dans l'intervalle de - 20°C à 90°C, notamment de 0°C à 60°C par exemple de 30 à 35°C.

Suivant un mode particulier de réalisation de l'invention, le latex est obtenu à partir d'un copolymère dont l'un des monomères au moins est choisi parmi les monomères d'éther, les monomères vinyliques, styréniques, acryliques, notamment méthacryliques, uréthaniques et diéniques.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le latex est un polymère choisi dans le groupe des copolymères à base d'acrylate ou d'ester acrylique, des copolymères de styrène butadiène, des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, des polyuréthane ou copolymères d'éther-uréthane, des copolymères de chlorure de vinyle et d'éthylène.

De façon particulièrement avantageuse, le latex est un polymère choisi dans le groupe des copolymères de styrène-butadiène notamment un copolymère de styrène-butadiène carboxylé des copolymères de styrène-acrylique, par exemple un copolymère de styrène et d'ester acrylique, des copolymères d'ester d'acrylique-acrylonitrile, des copolymères d'acétate de vinyl-éthylène, des copolymères d'éther-uréthane. Sont décrits aussi des copolymères de chlorure de vinyle-acétate de vinyle et des copolymères de chlorure de vinyle-acétate de vinyle-éthylène.

En particulier, parmi les copolymères à base d'acrylate ou d'ester acrylique, l'invention peut être réalisée en utilisant un copolymère de styrène et d'acrylate (en particulier butylacrylate), un copolymère d'ester acrylique et d'acrylonitrile, un copolymère d'acrylate et d'acétate de vinyle, un polyacrylate ou un copolymère d'ester acrylique, de styrène et d'acrylonitrile. De façon avantageuse, parmi ces copolymères, on choisira les copolymères de styrène et d'acrylate (en particulier butylacrylate), copolymères d'ester acrylique et d'acrylonitrile et copolymères d'acrylate et d'acétate de vinyle.

Dans un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les copolymères sont par exemple choisis parmi les copolymères de styrène et d'acrylate (en particulier butylacrylate), copolymère d'ester acrylique et d'acrylonitrile, copolymères d'acrylate et d'acétate de vinyle, copolymères de styrène butadiène, copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, polyacrylates, copolymères d'éther-uréthane, copolymères d'ester acrylique, de styrène et d'acrylonitrile, polyuréthanes, copolymères de chlorure de vinyle et d'éthylène. De façon avantageuse, parmi ces copolymères, on choisira les copolymères de styrène et d'acrylate (en particulier butylacrylate), copolymères d'ester acrylique et d'acrylonitrile et copolymères d'acrylate et d'acétate de vinyle, copolymères de styrène butadiène, copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

Les inventeurs ont observé que les latex sélectionnés ont avantageusement la capacité à gonfler dans le fluide à pression supercritique, notamment dans le CO₂SC et en conséquence, ils sont d'autant mieux imprégnés dans le papier avec la molécule choisie et en particulier avec le colorant. Le gonflement est également favorisé lorsque les polymères ont un poids moléculaire faible, et/ou qu'ils ont un volume libre important, et/ou un taux de cristallinité faible, et/ou un taux de réticulation faible.

Il est important pour la réalisation de l'invention que le polymère sous forme de latex ait une température de transition vitreuse faible, et plus faible que la température des conditions supercritiques appliquées, notamment inférieure à 100°C et par exemple de préférence comprise dans l'intervalle de - 20°C à 90°C notamment de 0°C à -60°C par exemple de 30 à 35°C.

Le latex utilisé est avantageusement choisi pour ne pas affecter négativement les propriétés mécaniques, le vieillissement et/ou l'imprimabilité de la feuille de papier. Il est également avantageusement choisi pour ne pas gêner la fabrication de la feuille de papier dans la machine à papier. En particulier, l'invention permet avantageusement de préparer des papiers ayant un degré d'absorption d'eau satisfaisant traduit par la valeur de Cobb et des propriétés de résistance mécanique satisfaisantes, en particulier mesurées en termes d'indice d'éclatement (correspondant au ratio éclatement/grammage), d'indice de déchirure (correspondant au ratio déchirure/grammage) et de longueur de rupture. Des valeurs sont fournies à titre d'illustration dans les Exemples ci-après.

Pour favoriser la fixation du latex sur les fibres de celluloses, la pâte à papier ou la composition de latex peut en outre comprendre un agent de rétention constitué par un composé cationique capable de fixer le latex sur les fibres cellulosiques.

Dans la mesure où les fibres de cellulose présentent un caractère légèrement anionique, si le latex est aussi anionique il crée des liaisons ioniques avec les fibres cellulosiques par l'intermédiaire d'un agent cationique. Dans ces conditions le latex est fixé (retenu) dans le matelas ou réseau fibreux pendant l'étape d'égouttage lors de la fabrication du papier. Lorsque le latex est – plus rarement - cationique il est capable de se fixer spontanément sur les fibres de cellulose.

Un tel agent de rétention est par exemple un composé cationique choisi parmi les agents de floculation cationiques, les résines cationiques capables de réagir avec les fibres cellulosiques, notamment les résines réticulables sur les fibres cellulosiques, et l'amidon cationique.

Avantageusement il s'agit d'une résine cationique qui est une résine polyamide-amine-épichlorhydrine (encore appelée PAAE ou PAE).

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, les fibres de cellulose de la pâte à papier sont un mélange de fibres de différentes longueurs choisies parmi les fibres courtes de longueur contenue dans l'intervalle de 0,1 à 0,49 mm, les fibres moyennes de longueur contenue dans l'intervalle de 0,5 à 1,5 mm et les fibres longues de longueur contenue dans l'intervalle de 1,6 à 3 mm.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention la proportion de fibres cellulosiques d'une première longueur déterminée est de 40 à 50% et la proportion de fibres cellulosiques d'une seconde longueur déterminée est de 60 à 50%, en particulier le mélange est constitué de 40% de fibres longues et de 60% de fibres courtes ou est constitué de 50% de fibres longues et de 50% de fibres courtes.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, le ratio agent de rétention/latex exprimé en pourcentage d'agent de rétention sec/masse sèche de latex est choisi dans un intervalle de 0,1 % à 20%, en particulier de 0,1 à 15% et de préférence de 0,1% à 13%. En particulier, lorsque l'agent de rétention cationique est le PAAE, ledit ratio peut être compris dans un intervalle de 5% à 13% lorsque le latex est anionique et notamment choisi dans le groupe des copolymères de styrène-butadiène notamment un copolymère de styrène-butadiène carboxylé, des copolymères de styrène-acrylique, des copolymères d'ester d'acrylique-acrylonitrile, des copolymères d'acétate de vinyl-éthylène, des copolymères d'éther-uréthane et des copolymères de chlorure de vinyle-acétate de vinyle-éthylène, en particulier est un latex tel qu'illustré dans les exemples.

D'autres composés peuvent être ajoutés à la pâte à papier pour en ajuster la composition en fonction du papier à préparer. Ces composés sont couramment utilisés dans la filière papetière. Il peut s'agir de charges (carbonates de calcium, kaolin, talc, dioxyde de titane), de pigments, d'agent de collage, d'agent de résistance sèche, d'agent de résistance humide, d'agent fluorescent, d'agent d'ignifugation de produit barrière aux liquides ou aux gaz.

L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication de papier imprégné par une molécule d'intérêt, notamment de papier coloré, comprenant les étapes suivantes :

- a. Préparation dans un pulpeur d'une pâte à papier selon les modalités décrites ci-dessus ou dans les exemples qui suivent et préparation de la feuille de papier,
- b. Chargement du papier, de la molécule d'intérêt, en particulier du colorant et du fluide dans le réacteur, ledit fluide étant en particulier du CO₂, à la pression de stockage du fluide,
- c. Chauffage du réacteur et/ou pompage du fluide jusqu'à obtention des conditions de température et de pression permettant la solubilisation de la molécule d'intérêt, notamment du(des) colorant(s), dans le fluide à l'état supercritique ou sub-critique et l'imprégnation de la molécule d'intérêt, notamment du (des) colorant(s), dans l'épaisseur du papier,
- d. Circulation du fluide à pression supercritique chargé en molécule d'intérêt, notamment en colorant(s), à travers le papier,
- e. Balayage avec du fluide propre et à pression supercritique dans des conditions de température et de pression supercritiques ou le cas échéant sub-critiques, identiques ou différentes de celles de l'étape c., pour éliminer la molécule d'intérêt non fixée, notamment le (les) colorant(s) non fixé(s),
- f. Dépressurisation du réacteur pour précipiter le (les) colorant(s) restant et permettre le passage du fluide à l'état supercritique ou sub-critique à l'état gazeux,
- g. Récupération du papier sec, imprégné, en particulier coloré, à cœur et/ou en surface.

L'invention a aussi pour objet la fabrication d'un papier imprégné au moyen d'un fluide à pression supercritique, en particulier de papier coloré, comprenant les étapes suivantes :

- a. Préparation dans un pulpeur d'une pâte à papier telle que décrite ici,
- b. Si besoin, ajustement de la pâte préparée et/ou dilution à la concentration souhaitée, avant son envoi dans la caisse de tête en vue de sa répartition homogène en particulier sur la toile d'une table plate,
- c. Egouttage de la pâte préalablement répartie sur la toile de la machine à papier, l'égouttage étant en particulier réalisé par gravité et par aspiration à l'aide de caisses aspirantes, pour réaliser une feuille de papier,
- d. Essorage par exemple au moyen d'une presse composée de cylindres et le cas échéant de feutres et séchage par exemple au moyen de cylindres chauffés à la vapeur de la feuille obtenue à l'étape c. pour obtenir une feuille dont le taux d'humidité est inférieur ou égal à 7%
- e. Le cas échéant application d'un traitement de surface à la feuille séchée, par exemple un encollage au moyen d'une sauce ou un bain de composition déterminée, apporté(e) par une presse-encolleuse,
- f. Le cas échéant séchage dans une zone de post-sècherie,
- g. Le cas échéant modification de l'état de surface de la feuille par une opération de calandrage ou de lissage, d'enduction ou de couchage,
- h. Imprégnation, en particulier coloration, de la feuille obtenue par mise en œuvre du procédé selon l'invention.

La fabrication du papier peut comprendre une étape de traitement physico-chimique de surface de la feuille de papier, en particulier de traitement par application, notamment par enduction, d'un polymère sous forme de latex (identique ou différent du latex incorporé dans la masse) ou d'un autre polymère. Cette étape peut permettre d'améliorer encore la rétention des molécules imprégnées dans le papier, en particulier celle du colorant dans le papier lorsqu'il a été coloré.

L'invention a aussi pour objet un papier coloré obtenu par la mise en œuvre d'un procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation précités. Un papier coloré particulier selon l'invention est un papier coloré au moyen d'un fluide à pression supercritique, dont la couleur est stable dans un test de dégorgement à l'eau et ayant par exemple une composition en fibres courtes et fibres longues dans un ratio de 50/50, ledit papier étant par exemple raffiné à 30-35°SR et comprenant un additif polymérique sous forme de latex dans une proportion telle que définie dans plus haut et dans les Exemples, en particulier comprenant de 1 à 5% de polymère introduit en masse sous forme de latex retenu dans les fibres au moyen d'un agent de rétention cationique et comportant en surface une couche d'un additif polymérique selon les proportions définies plus haut ou dans les Exemples, en particulier comprenant de 0 à 20%, de préférence de 10 à 15% ou 0,5 à 15% ou de 0,5 à 10% en poids sec de polymère sous forme de latex par rapport au poids sec de papier, le dit additif polymérique en surface étant identique ou différent de l'additif polymérique introduit en masse.

Le papier selon l'invention a en particulier des propriétés mécaniques préservées après imprégnation et notamment après coloration telles qu'au moins l'une des propriétés suivantes : un

degré d'absorption d'eau satisfaisant traduit par la valeur de Cobb, des propriétés de résistance mécanique satisfaisantes, en particulier mesurées en termes d'indice d'éclatement (correspondant au ratio éclatement/grammage), d'indice de déchirure (correspondant au ratio déchirure/grammage) et de longueur de rupture. Des valeurs sont fournies à titre d'illustration dans les Exemples ci-après.

L'invention sera illustrée et décrite plus en détail dans les exemples et les figures qui suivent.

La figure 1 décrit le schéma du montage d'imprégnation en CO₂ supercritique. Les références numérotées 1 à 7 désignent des vannes dont le fonctionnement est illustré dans les exemples qui suivent.

La figure 2 rapporte les valeurs de K/S pour l'équation $K/S = (1-R)^2/2R$ qui déterminent l'intensité de la coloration des papiers traités. Dans cette équation, R est la valeur minimum de la courbe de réflectance, qui est mesurée sur la plage de longueur d'onde comprise entre 400 et 700 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. Le terme (K/S), proportionnel à la concentration en colorant, permet d'évaluer l'intensité de la coloration.

Exemple 1 :

Formette contenant 1, 5 ou 10% d'un polymère introduit sous forme de latex en masse, retenu dans le mat fibreux grâce à l'utilisation d'une résine de type polyamide-épichlorhydrine (PAE).

a) Préparation de la suspension fibreuse et des différents éléments entrant dans la composition

i. Préparation de la suspension fibreuse

La composition choisie est un mélange de fibres longues (Sodra Black R®) et de fibres courtes (Cenibra®). On notera que les fibres de type Cenibra® sont des fibres cellulosiques de bois issues d'eucalyptus, de longueur moyenne comprise dans l'intervalle de 0,5 à 1,5 mm, et que les fibres de type Sodra Black R® sont des fibres cellulosiques longues de bois issues de résineux, de longueur moyenne comprise dans l'intervalle de 1,5 à 3 mm. Ainsi, à 500g de pâte, formée d'un mélange à 3/5 de fibres de type Cenibra® et 2/5 de fibres de type Sodra Black R®, on ajoute 22L d'eau puis on procède au raffinage jusqu'à atteindre un taux de raffinage de l'ordre de 45°SR (ou degré Schopper-Riegler).

ii. Préparation des latex

Différents latex commerciaux ont été choisis et évalués. La liste et les caractéristiques techniques données par les fournisseurs sont rassemblées dans le Tableau 1.

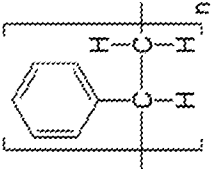
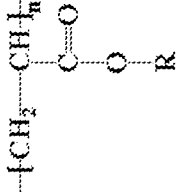
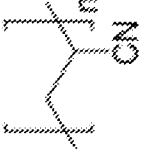
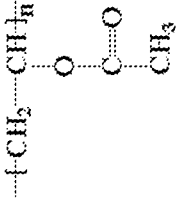
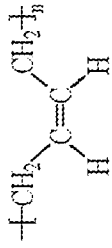
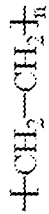
Nom commercial	Fournisseur	Nature Chimique	Motifs de répétition présents									Température de transition vitreuse (Tg en °C)	pH	Extrait sec (%)	Présence de plastifiant	Caractère réticulant
			Styrène	Acrylate ou ester acrylique	Acrylonitrile	Acétate de vinyle	Butadiène	Ethylène	Ether	Urétthane	Chlorure de vinyle					
Acronal S 996 S	BASF	Dispersion aqueuse d'un copolymère d'acrylate de butyle et de styrène, réticulable en température. Ne contient ni plastifiant, ni solvants.	*	* avec R=butyle								46	6	46	NON	Thermique (120°C)
Acronal LN 838 S	BASF	Dispersion aqueuse d'un copolymère d'ester acrylique et d'acrylonitrile, réticulable en température. Ne contient ni plastifiant, ni solvants.		*	*							39	6,5	51	NON	Thermique (T _{amb} >150°C)
Acronal LN 579 S	BASF	Dispersion aqueuse d'un copolymère d'ester acrylique et d'acrylonitrile, réticulable en température. Ne contient ni plastifiant, ni solvants.		*	*							7	5,5	50	NON	Thermique (T _{amb} >150°C)
Acronal 500 D	BASF	Dispersion aqueuse d'un copolymère acrylate contenant des groupements carboxyliques et acétate de vinyle.		* avec R parfois = H		*						-13	3-5	50		NON (sans additifs spécifiques)

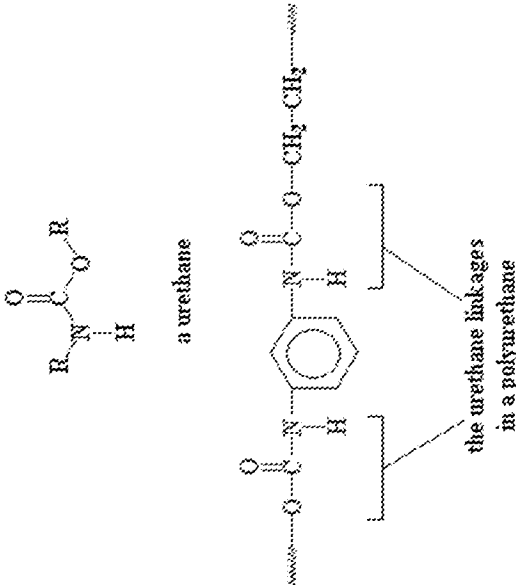
Norm commercial	Fournisseur	Nature Chimique	Motifs de répétition présents									Température de transition vitreuse (Tg en °C)	pH	Extrait sec (%)	Présence de plastifiant	Caractère réticulant
			Styrène	Acrylate ou ester acrylique	Acrylonitrile	Acétate de vinyle	Butadiène	Ethylène	Ether	Uréthane	Chlorure de vinyle					
Styrofan 2430	BASF	Dispersion aqueuse d'un copolymère styrène butadiène.	*				*					23	5,5	49		
Styronal D 809	BASF	Dispersion aqueuse d'un copolymère styrène butadiène.	*				*						6-7	50	NON	
Vinnapas EN 428	WACKER	Dispersion aqueuse d'un copolymère auto-réticulant, sans plastifiant, produit à partir de monomères d'acétate de vinyle et d'éthylène.					*		*			-15	4-6	52	NON	Thermique (T _{amb} >150°C)
Epotal A 816	BASF	Dispersion aqueuse d'un copolymère acrylate contenant des groupements carboxyliques.		* avec R parfois = H								53	2-3	45		Thermique (110°C)

Nom commercial	Fournisseur	Nature Chimique	Motifs de répétition présents									Température de transition vitreuse (Tg en °C)	pH	Extrait sec (%)	Présence de plastifiant	Caractère réticulant
Epotal FLX 3621	BASF	Dispersion aqueuse d'un élastomère de polyuréthane polyéther.	Styrène	Acrylate ou ester acrylique	Acrylonitrile	Acétate de vinyle	Butadiène	Ethylène	Ether	Uréthane	Chlore de vinyle		7	53		
Acronal S 728	BASF	Dispersion aqueuse anionique d'un copolymère de styrène et d'acrylate de n-butyle. Ne contient ni plastifiant, ni solvants.	*	* avec R=butyle								23	6,5-7,5	50	NON	
Acronal LA 471 S	BASF	Dispersion aqueuse d'un copolymère auto-réticulant à base d'un ester acrylique et d'acrylonitrile.		*	*							-7	5,5	51		Thermique (T _{amb} >150°C)
Acronal S 888 S	BASF	Dispersion aqueuse d'un copolymère (réticulable thermiquement) d'ester acrylique et de styrène, fabriqué par un procédé incorporant de l'acrylonitrile.	*	*	*							31	8,5	50		Thermique (T _{amb} >150°C)
Emuldur 360 A	BASF	Dispersion aqueuse anionique de polyuréthane.								*		-	8	40		NON (sans additifs spécifiques)

Nom commercial	Fournisseur	Nature Chimique	Motifs de répétition présents									Température de transition vitreuse (Tg en °C)	pH	Extrait sec (%)	Présence de plastifiant	Caractère réticulant
Acronal A 273 S	BASF	Dispersion aqueuse d'un copolymère (réticulable thermiquement) de différents acrylates dans la fabrication duquel de l'acrylonitrile est également utilisé.	Styrène	Acrylate ou ester	Acrylonitrile	Acétate de vinyle	Butadiène	Ethylène	Ether	Urétthane	Chlorure de vinyle	-36	3,5	50		Thermique (T _{amb} ->120°C)
Vinnol CEN 203	WACKER	Dispersion d'un copolymère auto-réticulant d'éthylène et de chlorure de vinyle. Ne contient pas de plastifiants.						*			*	35	5-7	50	NON	OUI
Acronal DS 2416	BASF	Dispersion aqueuse d'un copolymère à base d'ester acrylique et de styrène.	*	*								38	4,5	50		OUI
Vinnapas SAF 364	WACKER	Dispersion aqueuse de particules de petite taille d'un copolymère produit à partir de monomères de styrène et d'ester acrylique.	*	*								20	7,5-8,5	50		

Tableau 1 : Données techniques des différents latex testés.

Motifs de répétition présents dans les latex testés					
Styrène	Acrylate ou ester acrylique	Acrylonitrile	Acétate de vinyle	Butadiène	Ethylène
					

Motifs de répétition présents dans les latex testés		
Ether	Uréthane	Chlorure de vinyle
$-[\text{O}-(\text{CH}_2)_m]^{-n}$	 The diagram shows two chemical structures. On the left is a general urethane structure: $\text{R}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}$. Below it is the label "a urethane". On the right is a segment of a polyurethane chain: $\cdots-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\cdots$. Brackets on the right side of this chain point to the $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-$ and $-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ groups, with the label "the urethane linkages in a polyurethane".	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-$ _n

Avant son utilisation, chaque latex a été dilué afin d'atteindre une teneur en particules solides d'environ 10%, contrôlée et recalculée par une mesure d'extrait sec. Le pH de chaque latex a également été ajusté au pH de la suspension fibreuse soit environ 7.1 et un contrôle visuel est réalisé après quelques heures ou quelques jours afin de détecter une éventuelle déstabilisation de la solution.

iii. Préparation de l'agent de rétention

L'agent de rétention utilisé est un polyélectrolyte cationique : une résine de type PAE (polyamide-épichlorohydrine cationique), le Kymène 617. De la même façon que précédemment, le PAE est dilué et son pH est ajusté à 7.1.

b) Etude de la rétention et optimisation du ratio [agent de rétention : latex]

Après avoir procédé aux différentes préparations, la quantité de PAE nécessaire à la rétention totale de chacun des latex sur les fibres est définie de la façon suivante :

- Des flacons adaptés à la centrifugation sont remplis avec une quantité connue et identique de suspension fibreuse.
- Dans chacun des flacons, une quantité déterminée de PAE est alors ajoutée. Ainsi, une série de flacons contenant respectivement 0%, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, 0.9%, 1.1%, 1.3% et 1.5% de PAE sec/masse des fibres sèches est préparée et agitée pendant 4 min à l'aide d'un agitateur orbital.
- Le latex est alors ajouté à chaque flacon à hauteur de 10% sec/masse des fibres sèches. Un flacon supplémentaire, dit de contrôle, contenant de l'eau auquel sera ajoutée la même quantité de latex, est également préparé. Les solutions sont à nouveau agitées durant 4 min à l'aide de l'agitateur orbital.
- Une centrifugation de tous les flacons est effectuée et la lecture des résultats est rendue. Ainsi, le flacon de contrôle est d'abord examiné afin de vérifier qu'aucune sédimentation du latex n'est visible. Puis les surnageants de chacun des flacons sont examinés, et le ratio [agent de rétention : latex] est déterminé par la présence d'un surnageant parfaitement transparent sans effet Tyndall.

Ainsi, les ratios [agent de rétention : latex] ont été définis pour chacun des latex et sont rapportés dans le Tableau 2 suivant :

Latex	Ratio [agent de rétention : latex] exprimé en % de PAE sec/masse sèche de latex
Acronal S 996 S	9%
Acronal LN 838 S	13%
Acronal LN 579 S	11%
Acronal 500 D	11%
Styrofan 2430	7%
Styronal D 809	7%
Vinnapas EN 428	5%
Epotal A 816	13%

Epotal FLX 3621	13%
Acronal S 728	11%
Acronal LA 471 S	11%
Acronal S 888 S	7%
Emuldur 360 A	5%
Acronal A 273 S	13%
Vinnol CEN 203	7%
Acronal DS 2416	7%
Vinnapas SAF 364	7%

Tableau 2 : Ratios [agent de rétention : latex] déterminés par chaque couple PAE+latex.

c) Préparation des formettes

Pour chacun des latex plusieurs formettes ont été préparées contenant 1%, 5% ou 10% de latex (sec/masse des fibres). Pour ce faire, dans un récipient sous agitation mécanique, on a ajouté aux fibres en suspension la quantité nécessaire de PAE, prédéterminée à l'étape précédente. Ce mélange a été agité pendant 4 min. On a procédé ensuite à l'ajout du latex. Le mélange a été homogénéisé une nouvelle fois 4 min avant de procéder à la réalisation de la feuille. Un prélèvement peut être réalisé et centrifugé afin de vérifier la bonne rétention du latex sur les fibres.

Pour fabriquer la formette, on a réalisé successivement un prélèvement de la quantité de pâte nécessaire, une dilution dans un appareil à formette, une agitation, une filtration, un pressage et un séchage.

d) Caractérisation des propriétés mécaniques des formettes

Différentes propriétés caractéristiques de la formette ont été évaluées : le grammage et la main ou volume spécifique, la résistance à l'éclatement et à la déchirure, mais aussi la force à la rupture, l'allongement ainsi que la longueur de rupture. Toutes ces caractéristiques ont été comparées avec celles d'une formette témoin ne contenant que de la cellulose et rassemblées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Latex	% de latex introduit	Grammage (g/m ²)	Main (cm ³ /g)	Eclatement (kPa)	Déchirure (mN)	Force à la rupture (N)	Allongement (%)	Longueur de rupture (km)
Aucun	0%	114	1.53	308	1203	88.9	3.0	5.3
Acronal S 996 S	1%	107	1.44	435	1054	92	4.0	5.8
	5%	112	1.45	556	1022	103	3.5	6.3
	10%	120	1.40	744	1079	144	4.4	8.2
Acronal LN 838 S	1%	117	1.59	573	1153	122	5.6	7.1
	5%	115	1.54	677	1257	121	6.4	7.1
	10%	116	1.57	704	1140	127	5.5	7.5
Acronal LN 579 S	1%	114	1.54	357	1149	107	4.4	6.4
	5%	118	1.46	357	1149	107	4.3	6.1
	10%	126	1.45	661	1148	131	6.5	7.1
	1%	111	1.50	345	992	85	3.3	5.1

Acronal 500 D	5%	115	1.52	445	1312	95	4.2	5.6
	10%	119	1.47	505	1134	102	4.9	5.8
Styrofan 2430	1%	125	1.60	463	1110	85	4.5	4.6
	5%	135	1.61	517	1224	105	4.5	5.2
	10%	146	1.56	629	1428	133	5.4	6.2
Styronal D 809	1%	121	1.51	597	1149	102	4.7	5.7
	5%	114	1.48	664	1071	121	5.3	7.2
	10%	115	1.59	768	1059	115	7.0	6.8
Vinnapas EN 428	1%	127	1.61	439	1130	99	4.8	5.3
	5%	137	1.62	461	1210	101	4.1	5.0
	10%	109	1.67	415	945	91	6.0	5.7
Epotal A 816	1%	141	1.59	481	1267	98	3.4	4.9
	5%	137	1.57	590	1281	144	6.4	7.0
	10%	132	1.58	701	1349	130	5.0	6.7
Epotal FLX 3621	1%	106	1.81	358	1112	68	4.3	4.4
	5%	105	1.77	370	965	76	5.6	4.9
	10%	118	1.79	527	1157	95	5.7	5.4
Acronal S 728	1%	137	1.55	450	1487	106	3.5	4.9
	5%	126	1.58	470	1130	101	5.0	5.6
	10%	163	1.56	694	1795	139	4.9	5.9
Acronal LA 471 S	1%	115	1.45	327	1122	82	3.5	4.8
	5%	121	1.51	463	1161	107	4.9	6.0
	10%	115	1.56	553	912	115	7.5	6.8
Acronal S 888 S	1%	117	1.63	420	1090	102	5.4	6.0
	5%	152	1.63	555	1502	124	5.4	5.6
	10%	129	1.60	655	1182	124	5.5	6.5
Emuldur 360 A	1%	147	1.58	518	1470	96	3.4	4.5
	5%	133	1.61	448	1216	98	4.4	5.0
	10%	129	1.60	454	1255	89	4.5	4.7
Acronal A 273 S	1%	109	1.68	387	1034	90	5.4	5.6
	5%	110	1.69	417	1149	76	4.3	4.7
	10%	110	1.63	420	1026	75	5.1	4.6
Vinnol CEN 203	1%	122	1.68	446	1149	108	5.7	6.1
	5%	132	1.63	499	1355	102	3.9	4.9
	10%	128	1.59	550	1485	117	4.5	5.6
Acronal DS 2416	1%	143	1.60	440	12308	111	3.6	5.5
	5%	114	1.58	526	1017	93	4.8	5.7
	10%	158	1.54	594	1685	156	6.4	6.9
Vinnapas SAF 364	1%	141	1.61	432	1298	98	4.4	4.7
	5%	119	1.58	464	1122	96	6.0	5.5
	10%	125	1.55	522	1094	114	5.1	6.2

Tableau 3 : Evaluation de différentes propriétés mécaniques des formettes dans lesquelles ont été introduits 1, 5 ou 10% de latex (en poids sec/poids sec des fibres).

Ainsi, il a été vérifié qu'aucune dégradation des propriétés mécaniques n'était observée suite à l'ajout de l'un ou l'autre des latex dans la feuille. Les formettes contenant un polymère sous

5 forme de latex présentent même de meilleures propriétés mécaniques.

e) Coloration des formettes

Le papier ainsi réalisé a été coloré par un procédé de coloration ou d'imprégnation au moyen d'un fluide supercritique qui est du CO₂ supercritique. Pour cela, le papier a été placé à l'intérieur d'un réacteur fermé dans lequel on a ajouté une quantité connue de colorant dispersé (de préférence préalablement traité en extraction Soxhlet afin d'en éliminer la majorité des dispersants). Dans le cadre de cet exemple, le colorant utilisé était le Bleu Foron RD-E (Société Archroma) qui a été prétraité par extraction Soxhlet à l'acétone. Il a ensuite été séché afin de supprimer toute trace de solvant avant d'être broyé finement. Ainsi, 1g de ce colorant prétraité a été ajouté au fond du réacteur.

Ce réacteur était muni d'un accessoire permettant de guider le flux de CO₂ à travers le papier. Ainsi, des disques de papiers de 3 cm de diamètre ont été découpés afin d'être parfaitement ajustés au diamètre interne de l'accessoire. Cet accessoire se compose d'une tige creuse et filetée, qui est connectée sur le piquage interne du réacteur correspondant à l'entrée du flux. Cette tige est ensuite soudée à un cylindre métallique dont le diamètre interne est de 3 cm et dont la partie inférieure percée peut être désolidarisée de l'ensemble afin d'introduire les échantillons à imprégner.

Le réacteur fermé a alors été chargé en CO₂ liquide jusqu'à environ 80-90bars. Pour ce faire, les vannes (1), (2), (3), et (4) sont ouvertes, tandis que les vannes (5), (6) et (7) sont fermées. Puis l'ensemble a été chauffé et les conditions ajustées à 100°C-300bars. Lorsque les conditions d'expérimentation étaient atteintes (100°C-300bars), une surpression est générée dans le cœur du réacteur grâce à la mise en marche de la pompe afin que le CO₂ supercritique, alors chargé en colorant, passe au travers du papier et ce durant 2h. L'excès de pression ainsi généré est évacué en continu grâce au déversoir réglé à 300 bars. A l'issue des 2h, nous procédons à un balayage du papier avec du CO₂ propre. Pour cela, les vannes (1), (3) et (4) sont fermées, la vanne (2) reste ouverte et les vannes (5) et (6) sont ouvertes. Le balayage est maintenu pendant 5 à 10 min puis l'ensemble dépressurisé (sous un léger flux de CO₂ propre) grâce à la vanne (7). La dépressurisation permet, d'une part, au colorant de précipiter au fond du réacteur et, d'autre part, au fluide de passer de l'état supercritique à l'état gazeux et d'obtenir ainsi à l'issue du procédé d'imprégnation, des échantillons de papier parfaitement secs et colorés en surface comme à cœur.

L'équation de Kubelka-Munk, $K/S=(1-R)^2/2R$, est utilisée afin de déterminer l'intensité de la coloration des papiers ainsi traités. Dans cette équation, R est la valeur minimum de la courbe de réflectance, qui est mesurée sur la plage de longueur d'onde comprise entre 400 et 700 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. Le terme (K/S), proportionnel à la concentration en colorant, permet d'évaluer l'intensité de la coloration. Ainsi, dans le cadre de cet exemple et des exemples présentés ci-après, plus K/S est élevé, plus la coloration est intense.

Des mesures ont été réalisées sur ces feuilles. Un niveau de coloration intense a été obtenu. Ainsi, suivant le latex ajouté et sa quantité, les valeurs de K/S contenues dans le Tableau 4 ci-dessous ont été obtenues.

Latex	% de latex introduit	K/S
Aucun	0%	1,2
Acronal S 996 S	1%	3,5
	5%	7,3
	10%	9,6
Acronal LN 838 S	1%	5,0
	5%	7,3
	10%	9,5
Acronal LN 579 S	1%	2,2
	5%	6,3
	10%	9,0
Acronal 500 D	1%	2,8
	5%	5,7
	10%	8,3
Styrofan 2430	1%	1,4
	5%	2,7
	10%	6,9
Styronal D 809	1%	3,1
	5%	4,2
	10%	6,2
Vinnapas EN 428	1%	0,9
	5%	1,6
	10%	6,2
Epotal A 816	1%	2,6
	5%	5,0
	10%	6,2
Epotal FLX 3621	1%	2,6
	5%	5,0
	10%	6,2
Acronal S 728	1%	1,8
	5%	3,6
	10%	5,6
Acronal LA 471 S	1%	2,2
	5%	3,5
	10%	5,7
Acronal S 888 S	1%	2,2
	5%	3,5
	10%	5,7
Emuldur 360 A	1%	2,5
	5%	3,3
	10%	5,0
Acronal A 273 S	1%	2,5
	5%	3,3
	10%	5,0
Vinnol CEN 203	1%	1,3
	5%	3,1

Acronal DS 2416	10%	5,0
	1%	2,3
	5%	2,9
	10%	4,1
Vinnapas SAF 364	1%	0,8
	5%	2,3
	10%	4,3

Tableau 4 : Valeur de K/S obtenues sur des formettes dans lesquelles ont été introduits 1, 5 ou 10% de latex (en poids sec/poids sec des fibres) et colorées par imprégnation en CO₂ supercritique.

f) Essais de non dégorgement

Les échantillons de papier colorés ont été testés au contact de l'eau selon la norme EN NF 646. Ainsi, deux feuilles de papier en fibres de verre non colorées ont été plongées dans le liquide d'essai : de l'eau distillée. Après saturation, ces dernières sont débarrassées de l'excès de liquide en les essuyant sur le bord du récipient.

Une feuille de papier en fibres de verre non colorée a été déposée, face lisse tournée vers le haut, sur une plaque de verre. L'éprouvette (échantillon de papier testé) a alors immédiatement été posée sur cette feuille. Elle a été recouverte d'une seconde feuille de papier en fibres de verre saturée de façon à ce que la face lisse de cette dernière soit également en contact avec l'éprouvette. Une autre plaque de verre a été placée sur la seconde feuille de papier en fibres de verre non colorée puis l'assemblage a été enveloppé dans un film de polyéthylène afin d'empêcher le dessèchement des bords. L'assemblage a été placé sous une charge de 1kg et laissé au repos pendant 24 heures à l'abri de toute pénétration directe de la lumière.

Après 24 heures, l'assemblage a été défait. Les feuilles de papier en fibres de verre non colorées ont été placées sur trois tiges en verre adjacentes, la face ayant été respectivement en contact avec l'éprouvette étant tournée vers le haut. Les feuilles de papier en fibres de verre étaient protégées de la lumière en étant recouvertes sans contact, puis ainsi laissées sécher à l'air à température ambiante.

La coloration des papiers en fibres de verre a alors été évaluée par rapport à un témoin, un papier en fibres de verre non coloré neuf. Dans tous les cas, aucune coloration n'était observée, ce qui correspond à une absence totale de dégorgement.

Exemple 2 :

a) Préparation des formettes

De la même façon que décrit dans l'exemple 1, des formettes dont la composition est détaillée dans le Tableau 5 ci-dessous ont été préparées.

Formettes contenant :	0% de latex	1% de latex	5% de latex	10% de latex
Composition fibreuse	Mélange de 3/5 Cenibra et de 2/5 Sodra Black R			
	Raffinage : 45°SR			
	Concentration 22.5g/L			
Ajout 1 : amidon cationique	Solvitove PLV	Solvitove PLV	Solvitove PLV	Solvitove PLV
	3% sec/fibres	3% sec/fibres	3% sec/fibres	3% sec/fibres
	Agitation : 50 min	Agitation : 50 min	Agitation : 50 min	Agitation : 50 min
Ajout 2 : carbonate de calcium	Calprec PA	Calprec PA	Calprec PA	Calprec PA
	8% sec/fibres	8% sec/fibres	8% sec/fibres	8% sec/fibres
	Agitation : 10 min	Agitation : 10 min	Agitation : 10 min	Agitation : 10 min
Ajout 3 : latex	Acronal S 996 S	Acronal S 996 S	Acronal S 996 S	Acronal S 996 S
	0% sec/fibres	1% sec/fibres	5% sec/fibres	10% sec/fibres
	Agitation : 10 min	Agitation : 10 min	Agitation : 10 min	Agitation : 10 min
Ajout 4 : AKD	Aquapel F215	Aquapel F215	Aquapel F215	Aquapel F215
	0.15% sec/fibres	0.15% sec/fibres	0.15% sec/fibres	0.15% sec/fibres
	Agitation : 2 min	Agitation : 2 min	Agitation : 2 min	Agitation : 2 min
Mise en forme	Dilution dans la formette, agitation, égouttage (1min 30)			
	Pressage (1 min)			
	Séchage en température à 100°C - 10min			

Tableau 5 : Description des formettes réalisées.

La rétention du latex a été vérifiée en effectuant un prélèvement avant la réalisation de la formette par centrifugation selon des paramètres de puissance et de temps qui étaient par ailleurs ajustés à l'aide de différents échantillons témoin. Ainsi, les paramètres choisis sont tels qu'une solution de latex très diluée ne sédimente pas tandis qu'une solution contenant une petite quantité de carbonate de calcium dans l'eau présente quant à elle un surnageant parfaitement limpide.

b) Caractérisation des formettes

Il a été vérifié que les propriétés mécaniques des feuilles n'ont pas été altérées par la présence du polymère introduit sous forme de latex. Les résultats de l'évaluation des propriétés mécaniques sont consignés dans le Tableau 6 ci-dessous.

Latex	% de latex introduit	Grammage (g/m ²)	Main (cm ³ /g)	Cobb (mL/min)	Eclatement (kPa)	Déchirure (mN)	Force à la rupture (N)	Allongement (%)	Longueur de rupture (km)
Acronal S 996 S	0%	111	1.61	34	543	1110	112	6.4	6.8
	1%	110	1.55	32	521	1191	98	8.1	6.1
	5%	112	1.58	32	572	1030	117	7.2	7.1
	10%	111	1.54	26	575	1051	120	6.1	7.4

Tableau 6 : Propriétés mécaniques des formettes réalisées.

Le taux de carbonate de calcium retenu dans chacune des formettes a également été estimé. Les résultats sont consignés dans le Tableau 7 ci-dessous.

Latex	% de latex introduit	%CaCO ₃ estimé par analyses thermogravimétriques / poids total du papier sec
Acronal S 996 S	0%	7.2
	1%	6.6
	5%	5.8
	10%	5.9

Tableau 7 : %CaCO₃/poids total du papier sec en fonction du pourcentage de latex introduit.

5 c) Coloration des formettes

Le papier ainsi réalisé a été coloré par le procédé de coloration décrit dans l'exemple 1 paragraphe e.

Des mesures par spectrophotométrie ont été réalisées sur ces feuilles. Ainsi, un niveau de coloration intense a été obtenu et les valeurs de K/S mesurées sont contenues dans le tableau 8.

Latex	% de latex introduit	K/S
Acronal S996S	0%	1,2
	1%	2,0
	5%	5,5
	10%	7,8

10 Tableau 8 : Valeur de K/S obtenues sur des formettes dans lesquelles ont été introduit 1, 5 ou 10% de latex (en poids sec/poids sec des fibres) et coloré par imprégnation en CO₂ supercritique.

d) Caractérisation du dégorgement

Des essais de dégorgement ont été menés selon le protocole décrit dans l'exemple 1, paragraphe f. Dans tous les cas, aucune coloration n'a été observée au bout de 24 heures sur les
15 papiers en fibres de verre non colorés, ce qui correspond à une absence totale de dégorgement.

Exemple 3:

a) Fabrication du papier

Une pâte à papier a été préparée dans un pulpeur par mélange de fibres dans de l'eau. La composition du mélange de fibre cellulosique est de 50% en poids sec de fibres cellulosiques courtes de type Cenibra (fibres de bois issues d'eucalyptus) et 50% en poids sec de fibres cellulosiques longues, de type Pacifico (fibres de bois issues de résineux). La pâte ainsi préparée a été raffinée à un degré Schopper compris entre 30 et 35.

A ce mélange ont été ajoutés, par rapport au poids sec des fibres de cellulose, 0.6% en poids sec de latex de type Acronal S728, 0.4% en poids sec de résine fluorée de type Asahi Guard E061 et 0.1% en poids sec de résine polyamide-épichlorhydrine cationique de type Kymène 617 (agent de rétention).

Avant d'être envoyée dans la caisse de tête, la composition de cette pâte a été ajustée par l'ajout en continu de 2.5% en poids humide (par rapport au poids de la pâte avant ajustement) de résine fluorée de type Asahi Guard E061 et 0.7% en poids humide d'agent de collage de type Aquapel J215.

La pâte ainsi préparée a été envoyée dans la caisse de tête de la machine à papier puis a été uniformément répartie sur la toile en mouvement de la table plate, où elle a subi un égouttage au travers des mailles de la toile, par gravité et par aspiration à l'aide de caisses aspirantes, en vue de réaliser une feuille, comme cela est connu de l'homme du métier.

Une fois formée, la feuille de papier a traversé la section des presses de la machine à papier, puis une sécherie composée d'une série de cylindres chauffés à la vapeur.

Lorsque l'humidité de la feuille était fortement réduite, par exemple de l'ordre de 5%, la feuille a subi un traitement d'encollage en surface par passage au travers d'une presse-encolleuse, composée par exemple de deux rouleaux disposés côte-à-côte horizontalement afin de former une cuvette alimentée par une sauce de composition déterminée. La feuille est passée alors entre les rouleaux de sorte à enduire ses deux faces opposées.

Dans le cadre de cet exemple, la composition de la sauce était la suivante :

- Entre 8 et 12% en poids sec d'un latex de type Acronal S 728
- Environ 0.9% en poids sec d'un composé styrène acrylique de type Baysize BMP
- Environ 1.8% en poids sec d'un alcool polyvinylique (P.V.A.) de type BF 17

La feuille est enfin passée dans une section dite de post-sécherie, dans laquelle elle est entrée à nouveau en contact avec un ou plusieurs rouleaux chauffés à la vapeur, jusqu'à une température de l'ordre de 120°C.

b) Caractérisation des propriétés du papier

Les propriétés physiques du papier ainsi produit ont été évaluées. Ainsi, différentes mesures caractéristiques ont été réalisées, comme la résistance à la traction, à la déchirure ou

encore à l'éclatement. Une évaluation de l'imprimabilité par mesure de l'arrachage IGT a également été réalisée. Les différents résultats sont consignés dans le Tableau 9 ci-dessous.

Grammage (g/m²)		90		
Main (cm3/g)		1.32		
Porosité Bendtsen (mL/min)		510		
Rugosité Bendtsen (mL/min)		Recto	Verso	
		234	294	
Eclatement (kPa)		298		
Déchirure (mN)		Sens machine	Sens travers	
		353	698	
Traction		Sens machine	Sens travers	
	Force (N)	116	71	
	Allongement (%)	2.4	6.1	
	Longueur de rupture (km)	8.8	5.4	
Arrachage sec IGT (pression 35kgf - vitesse croissante 0 à 7m/s - encre 3804)		Sens machine	Sens travers	
		Molette	Absence de peluchage	Absence de peluchage
		Bande	Aucun point d'arrachage	Aucun point d'arrachage
Cobb (mL/min)		25		

Tableau 9 : Propriétés de la bobine d'essai

5 c) Coloration du papier et mesures d'intensité

Le papier ainsi réalisé a été coloré par un procédé de coloration ou d'imprégnation au moyen d'un fluide supercritique qui est du CO₂ supercritique. Pour cela, une bobine de papier a été placée à l'intérieur d'un réacteur fermé dans lequel on a ajouté une quantité connue de colorant dispersé (de préférence préalablement traité en extraction Soxhlet afin d'en éliminer la majorité des dispersants).

Dans le cadre de cet exemple, plusieurs colorants ou mélange de colorants ont été utilisés. Ces colorants sont tous des colorants dispersés commerciaux fournis par la Société Archroma et ont tous été prétraités par extraction Soxhlet à l'acétone. Ainsi, les colorations suivantes ont été successivement réalisées :

- 15 - Coloration jaune avec le Jaune Foron Brillant RD-E
- Coloration verte à l'aide d'un mélange Jaune Foron Brillant RD-E (75%) et Bleu Foron RD-E (25%)
- Coloration bleue avec le Bleu Foron RD-E
- Coloration noire avec le Noir Foron RD-RM 400

20 Le réacteur utilisé est conçu afin que le flux de CO₂ soit guidé à travers l'épaisseur d'une bobine de papier. Après chargement du papier, une quantité de colorant équivalente à 2.5 à 5% du poids du papier à imprégner a été placée dans le réacteur. Une fois le réacteur fermé, la première étape a consisté à charger le réacteur en CO₂ à la pression du stockage (40-50 bars) puis simultanément le réacteur a été chauffé et du CO₂ pompé afin d'atteindre les conditions de travail :

une température comprise entre 100 et 115°C et une pression comprise entre 270 et 300 bars. Une circulation était assurée à l'aide d'une pompe. Ainsi, le CO₂ supercritique chargé en colorant dissous a été envoyé à travers l'épaisseur de la bobine, radialement de l'intérieur vers l'extérieur. Après 2h dans les conditions supercritiques prédéfinies, un balayage a été réalisé avec du CO₂ propre à une température de 100 à 115°C et à une pression de 250 bars pendant 30 min afin d'éliminer le colorant non fixé avant de procéder à la dépressurisation qui a engendré d'une part, la précipitation du colorant restant et qui a permis d'autre part, au fluide de passer de l'état supercritique à l'état gazeux. A l'issue du procédé d'imprégnation, des échantillons de papier parfaitement secs, colorés en surface comme à cœur, et dont la couleur ne dégorge pas au contact de l'eau ont été obtenus.

Des mesures par spectrophotométrie ont été réalisées sur ces papiers. Ainsi, des niveaux de coloration intense ont été obtenus et les valeurs de K/S mesurées aux longueurs d'onde d'absorption maximales sont contenues dans le Tableau 10 ci-dessous.

Teinte	Colorant	Longueur d'onde correspondant aux pics ou maximums d'adsorption (nm)	K/S
Jaune	Jaune Foron Brillant RD-E	Jaune : 460	4.6
Verte	Jaune Foron Brillant RD-E (75%) + Bleu Foron RD-E (25%)	Jaune : 440	5.8
		Bleu : 620	2.1
Bleue	Bleu Foron RD-E	Bleu : 580	6.7
Noire	Noir Foron RD-RM 400	Maximum : 600	6.3

Tableau 10 : Valeur de K/S obtenues sur les bobines d'essai colorées par imprégnation en CO₂ supercritique en différentes teintes.

d) Essais de dégorgement

Des essais de dégorgement ont été menés selon le protocole décrit dans l'exemple 1, paragraphe f. Dans tous les cas, quel que soit le colorant ou le mélange de colorants utilisé, aucune coloration n'a été observée au bout de 24 heures sur les papiers en fibres de verre non colorés, ce qui correspond à une absence totale de dégorgement.

Exemple 4 :

a) Fabrication du papier

Des papiers dont les compositions sont identiques à celles des formettes présentées dans l'exemple 2 sont réalisés.

Ainsi, une pâte à papier est préparée dans un pulpeur par mélange de fibres dans de l'eau. La composition du mélange de fibres cellulosiques est de 3/5 de fibres cellulosiques courtes de type Cenibra (fibres de bois issues d'eucalyptus) et 2/5 de fibres cellulosiques longues, de type Sodra Black R (fibres de bois issues de résineux). La pâte ainsi préparée est raffinée à un degré Schopper compris entre 40 et 42.

A ce mélange est ajouté, par rapport au poids sec des fibres de cellulose, 3% d'amidon cationique (Solvitose PVL préparé à 3% dans l'eau). Le mélange est agité durant 1h environ. Puis, des charges de type carbonate de calcium (Calprec PA) sont introduites dans le mélange à hauteur de 8% en poids sec par rapport au poids sec des fibres et agitées pendant 20 minutes.

5 Suivant le papier souhaité, une quantité définie de latex est alors ajoutée. Ainsi, les papiers n°1, 2, 3 et 4 correspondent à l'ajout respectivement de 0, 1, 5 et 10% sec par rapport au poids des fibres d'un latex d'acrylate de butyl et de styrène, l'Acronal S 996 S. Le mélange est alors homogénéisé pendant 10 à 20 minutes avant d'être envoyé vers la caisse de tête.

10 Lors du transfert de la pâte vers la caisse de tête, la composition de cette pâte est ajustée par l'ajout en continu 0.15% en poids sec par rapport au poids des fibres d'un agent de collage de type AKD (dimères d'alkylcétènes). Dans le cadre de cet exemple, l'Aquapel F215 est utilisé.

15 La pâte ainsi préparée est envoyée dans la caisse de tête de la machine à papier puis est uniformément répartie sur la toile en mouvement de la table plate, où elle va subir un égouttage au travers des mailles de la toile, par gravité et par aspiration à l'aide de caisses aspirantes, en vue de réaliser une feuille de 80g/m², comme cela est connu de l'homme du métier.

Une fois formée, la feuille de papier traverse la section des presses de la machine à papier, puis une sécherie composée d'une série de cylindres chauffés à la vapeur.

20 Après découpe de ce papier au format, un post-traitement est réalisé en laboratoire. Ainsi, la feuille subit un traitement d'encollage en surface par passage au travers d'une presse-encolleuse de laboratoire, composée de deux rouleaux disposés côte-à-côte horizontalement afin de former une cuvette alimentée par une sauce de composition déterminée. La feuille passe alors entre les rouleaux de sorte à enduire ses deux faces opposées. Ce post-traitement est représentatif d'un traitement en presse-encolleuse sur machine à papier industrielle.

Dans le cadre de cet exemple, les compositions des sauces sont les suivantes :

Sauces aqueuses contenant :			
Extrait sec total	2.7%	10.7%	20.6%
Ajout 1 : latex	Acronal S 996 S (solution commerciale à 46% dans l'eau)		
	2% sec	10% sec	20% sec
Ajout 2 : agent rhéologique	Blanose 7M65 (préparation à 2% dans l'eau)		
	0.71% sec	0.66% sec	0.61% sec

25 *Tableau 11 : Composition des sauces utilisées lors des dépôts en presse encolleuse.*

Les masses exactes déposées sur chaque feuille sont alors calculées à partir des extraits secs réels des sauces et des masses humides déposées par unité de surface.

La feuille passe enfin dans une étuve à une température de l'ordre de 120°C pendant 2 minutes.

b) Coloration des feuilles

Le papier ainsi réalisé est coloré par le procédé de coloration décrit dans l'exemple 1
5 paragraphe e.

Des mesures par spectrophotométrie ont été réalisées sur ces feuilles. Ainsi, un niveau de coloration intense peut être obtenu et les valeurs de K/S mesurées sont représentées sur le graphique de la figure 2.

Les papiers réalisés sans dépose de latex en surface sont colorés de façon homogène dans
10 toute l'épaisseur. L'intensité de la couleur étant dépendante de la quantité de latex ajoutée, il est ainsi possible de produire des papiers dont les teintes varient d'un ton pastel à une couleur très intense.

L'ajustement du ratio de latex entre la masse et la surface permet dans certains cas d'augmenter l'intensité de coloration tout en gardant l'homogénéité de la coloration dans
15 l'épaisseur du papier. C'est le cas par exemple du papier n°3 contenant 5% de latex en masse et sur lequel nous avons réalisé une dépose en surface de 2.7g/m².

Dans d'autres cas, cela permet de réaliser des papiers bas de gamme en limitant la quantité de latex utilisée. Ces derniers, par exemple le papier n°2 sur lequel une dépose de 3.76g/m² de latex est réalisée, présentent alors une forte intensité de coloration en surface mais un gradient de
20 coloration est visible lors de la déchirure.

Exemple comparatif 5 :

Un papier coloré a été réalisé suivant l'enseignement de la demande de brevet FR 3 015 988 en utilisant des molécules amphiphiles (CTAB et AOT dans un mélange équimolaire) en tant qu'additifs pour la préparation du papier.

25 a) Fabrication du papier

Formette	Témoin (sans tensioactifs)	CTAB:AOT dans un ratio 1:1 w/w	
Composition fibreuse	Mélange de 3/5 Cenibra et de 2/5 Sodra Black R	Mélange de 3/5 Cenibra et de 2/5 Sodra Black R	
	Raffinage : 45°SR	Raffinage : 45°SR	
	Concentration 22.5g/L	Concentration 22.5g/L	
% de pâte utilisé	100%	50%	50%
Ajout 1 : amidon	Amylofax PW-A (DS 0,035)	Amylofax PW-A (DS 0,035)	

cationique (liant)	3% sec/fibres	3% sec/fibres	
	Agitation : 50 min	Agitation : 50 min	
Ajout 2 : carbonate de calcium (charge)	Calprec PA	Calprec PA	
	10% sec/fibres	10% sec/fibres	
	Agitation : 10 min	Agitation : 10 min	
Ajout 3 : AKD (agent de collage)	Aquapel J 215	Aquapel J 215	
	0.15% sec/fibres	0.15% sec/fibres	
	Agitation : 2 min	Agitation : 2 min	
Ajout 4 : tensioactif cationique	Aucun		CTAB
	-		5% sec/fibres
	-		Agitation : 2.5 min
Ajout 5 : tensioactif anionique	Aucun		AOT
	-		5% sec/fibres
	-		Agitation : 2.5 min
Transfert dans le bol de la formette	Dilution	La totalité de la pâte est mise en présence dans le bol de la formette et diluée.	
Ajout 6 : polyamine (agent de rétention)	Retaminol K	Retaminol K	
	0.05% sec/fibres	0.05% sec/fibres	
	Agitation	Agitation	
Mise en forme	Egouttage (1min 30)	Egouttage (1min 30)	
	Pressage (1 min)	Pressage (1 min)	
	Séchage en température à 100°C - 10min	Séchage en température à 100°C - 10min	

Tableau 12 : Description de la fabrication des formettes

b) Caractérisation des propriétés du papier

Les propriétés physiques du papier ainsi produit ont été évaluées. Ainsi, différentes mesures caractéristiques ont été réalisées, comme la résistance à la traction, à la déchirure ou encore à l'éclatement. Une évaluation de l'imprimabilité par mesure de l'arrachage IGT a également été réalisée. Les différents résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Formette		Témoïn	CTAB:AOT (1:1)
% d'additif de type tensioactif introduit		0%	10% sec/fibres
Grammage (g/m ²)		114	110
Eclatement (kPa)		504	222
Indice d'éclatement (kPa.m ² /g)		4.42	2.02
Déchirure (mN)		1096	546
Indice de déchirure (mN.m ² /g)		9.61	2.46
Porosité Bendtsen (mL/min)		100	311
Cohésion interne (unité Scott)		210	131
Traction	Force (N)	111.4	54.7
	Allongement (%)	3.6	1.9
	Longueur de rupture (km)	6.6	3.4
Cobb (mL/min)		28	261
Arrachage sec IGT (pression 35kgf - vitesse croissante 0 à 7m/s - encre 3804)	Molette	Aucun point d'arrachage	Arrachage fort
	Bande	Peluchage fort	Recto 4,44m Verso 4,13m

Tableau 13 : Propriétés physiques des formettes réalisées.

Ces mesures comparées à celles rapportées dans le tableau 6 et dans le tableau 9 pour des papiers selon l'invention, témoignent de la supériorité des propriétés mécaniques des papiers selon l'invention ainsi que de la supériorité de son imprimabilité et de l'adéquation de sa capacité à absorber l'eau.

c) Coloration des formettes

Le papier ainsi réalisé est coloré par le procédé de coloration décrit dans l'exemple 1 paragraphe e.

Des mesures par spectrophotométrie ont été réalisées sur ces feuilles. Ainsi, un niveau de coloration intense est obtenu et les valeurs de K/S mesurées sont contenues dans le tableau ci-dessous.

Additif	% introduit	K/S
CTAB:AOT (1:1)	10%	7.3

Tableau 14 : Valeur de K/S obtenues sur des formettes dans lesquelles ont été introduit 10% (en poids sec/poids sec des fibres) d'un mélange de CTAB/AOT dans un ratio 1:1 et coloré par imprégnation en CO₂ supercritique.

d) Caractérisation du dégorgement

Des essais de dégorgement ont été menés selon le protocole décrit dans l'exemple 1, paragraphe f. Dans ce cas, un dégorgement important est observé déjà au bout de 1 heure sur les papiers en fibres de verre non colorés.

5 **Exemple comparatif 6** : Caractérisation du dégorgement d'un papier commercial bleu intense

Des essais de dégorgement ont été menés selon le protocole décrit dans l'exemple 1, paragraphe f. Dans le cas d'un papier commercial bleu intense dont la coloration est obtenue par un procédé papetier standard, un dégorgement important est observé déjà au bout de 1 heure sur
10 les papiers en fibres de verre non colorés.

1 REFERENCES

- [1] «Soluble anionic trisazo dyes of aromatic series - for natural and synthetic fibres, esp. leather». Brevet BE-834146, 1976.
- [2] «Halogen-contg. isoindoline pigments - useful for colouring plastics, paint, etc. in yellow shades». Brevet DE2805234, 1978.
- [3] «Anthraquinone pigments - and vat dyes, for cellulose fibres, paints, printing inks and plastics». Brevet DE2123963, 1972.
- [4] «Disazo disperson pigment dyes - for sunthetic fibres paints, printing inks, and plastics». Brevet DE2138014, 1973.
- [5] «Azo dyes having one or two triazinyl-or pyrimidyl-acetic acid ester or amide coupling component radicals». Brevet BE-820674, 1973.
- [6] «Blue cationic oxazine dye contg. tert. and prim. amino - for dyeing or printing paper leather and polyacrylonitrile etc». Brevet IT7949811, 1978.
- [7] «Azo anthraquinone pigments». Brevet CH-635218, 1976.
- [8] «Monazo dyes free of sulphonic acid groups». Brevet BE-740009, 1968.
- [9] «Reactive polymeric monochlorotriazine dyes». Brevet GB-923429, 1958.
- [10] «Dyes substd. by imidazolyl-methyl gps. -esp. for colouring paper». Brevet DE3044563, 1980.
- [11] «Dyeing paper with 2, 1-benzisothiazole sulphonic acid azo dyestuff - giving brialliant light-fast dyeing». Brevet DE3041838, 1980.
- [12] «Fixation of dyes on colored paper». Brevet US1926614, 1931.
- [13] «Dip dyeing type paper dyeing method». Brevet CN102877363, 2012.

- [14] «Colorant composition and method of coloring». Brevet WO2006112452, 2006.
- [15] K. Blus, J. Czechowski et A. Kozirog, «New Eco-friendly Method for Paper Dyeing,» *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, pp. 121-125, 5 (107) 22, 2014.
- [16] «Supercritical CO₂». Brevet EP 2 876 203, 2013.
- [17] «Method for colouring cellulose». Brevet WO/2015/140750, 2015.
- [18] «Imprégnation d'un papier à l'aide d'un fluide supercritique». Brevet FR3015988, 2015.
- [19] «Latex containing papers». Brevet US 4,510,019, 1985.
- [20] «Paper sheet having a very high proportion of latex, process for preparing same and applications thereof particularly as a substitution product for impregnated glass webs». Brevet US 4,612,251, 1986.
- [21] «Latex-saturated paper». Brevet CA 02211776, 1997.
- [22] «Feuille de papier transparente ou translucide, son procédé de fabrication et emballage le contenant». Brevet FR2916769, 2008.
- [23] «Method of making paper». Brevet WO 2011/146367 A1, 2011.
- [24] «Support plan hydrophobe». Brevet WO 2014/177586 A1, 2014.

REVENDECATIONS

1. Procédé d'imprégnation d'un papier et en particulier de coloration, au moyen d'un fluide à
5 pression supercritique caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'imprégnation par mise en
contact d'un papier avec des molécules d'intérêt en présence d'un fluide à l'état supercritique ou
sub-critique, ledit papier comprenant, (i) à cœur, un additif polymérique introduit sous forme de
latex et/ou (ii) en surface, un additif polymérique appliqué sous forme de latex, identique ou
différent de l'additif polymérique éventuellement présent à cœur et/ou une molécule, en
10 particulier un polymère pouvant être imprégné par une molécule d'intérêt, en particulier une
molécule hydrophobe, au moyen du fluide à pression supercritique.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape d'imprégnation est réalisée sur
du papier sec.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le fluide à pression
15 supercritique est du dioxyde de carbone à l'état supercritique ou sub-critique ou un mélange de
dioxyde de carbone avec un solvant organique, par exemple un alcool, notamment l'éthanol.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel les molécules d'intérêt
sont choisies parmi les molécules colorantes, les colorants dispersés réactifs, les agents azurants
optiques, les fluorophores, les antioxydants, les molécules absorbant des rayons ultra-violets, les
20 surfactifs, les polymères et cires paraffiniques.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel les molécules colorantes
sont constituées par un colorant hydrophobe dispersé ou un mélange de colorants hydrophobes
dispersés, le (les) colorants étant optionnellement prétraités pour éliminer les agents dispersants,
le (les) colorant(s) étant apporté(s) à hauteur de 0,1 à 10%, en particulier de 1 à 5% en poids sec
25 de colorant(s) par rapport au poids du papier.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comprenant les étapes de :
- a) Chargement dans un réacteur, du papier sec à imprégner avec une molécule d'intérêt, en
particulier avec un colorant ou un mélange de colorants et d'une quantité déterminée de molécule
d'intérêt, en particulier de colorant ou de mélange de colorants, suivi de la fermeture du réacteur,
- 30 b) Chargement du fluide, en particulier CO₂, à la pression de stockage du fluide,
- c) Chauffage du réacteur et/ou pompage du fluide jusqu'à obtention des conditions de
température et de pression permettant la solubilisation de la molécule d'intérêt, notamment

du(des) colorant(s), dans le fluide à l'état supercritique ou sub-critique et l'imprégnation de la molécule d'intérêt, notamment du (des) colorant(s), dans l'épaisseur du papier,

d) Circulation du fluide à pression supercritique chargé en molécule d'intérêt, notamment en colorant(s), à travers le papier,

5 e) Balayage avec du fluide propre à pression supercritique dans des conditions de température et de pression supercritiques ou le cas échéant sub-critiques, identiques ou différentes de celles de l'étape c., pour éliminer la molécule d'intérêt non fixée, notamment le (les) colorant(s) non fixé(s),

f) Dépressurisation du réacteur pour précipiter le (les) colorant(s) restant et permettre le passage du fluide à l'état supercritique ou sub-critique à l'état gazeux,

10 g) Récupération du papier sec, coloré à cœur et/ou en surface.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le fluide à pression supercritique est le dioxyde de carbone et la température lors de la phase d'imprégnation à pression supercritique est supérieure ou égale à la température ambiante et notamment inférieure ou égale à 200°C, par exemple inférieure ou égale à 150°C, en particulier comprise dans un
15 intervalle de 70°C à 130°C et la pression lors de la phase d'imprégnation à pression supercritique est supérieure ou égale à 75bars et inférieure à 1000bars, en particulier comprise dans un intervalle de 150 bars à 500 bars, de préférence est de 300 bars.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le papier est obtenu à partir d'une pâte à papier comprenant :

20 i) une suspension fibreuse à base de fibres de cellulose dans de l'eau à une concentration en fibres de cellulose de 2 à 50g/l de préférence de 15 à 25g/l, les fibres de cellulose étant le cas échéant composées d'un mélange de fibres de cellulose différentes par leur origine et/ou par leur taille, ladite suspension étant raffinée à hauteur d'au moins 17°SR de préférence de 20°SR à 45°SR, par exemple de 30 à 35°SR.

25 ii) un additif polymérique sous forme de latex, ledit latex étant ajouté à la suspension fibreuse dans une proportion de 0,5 à 50% en poids de produit sec, notamment de 0,5 à 20% en poids de produit sec, de façon préférée de 1 à 15% en poids de produit sec et de façon encore plus préférée de 1 à 10% ou de 5 à 10% en poids de produit sec, par rapport au poids sec des fibres de cellulose.

30 **9.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le papier est obtenu :

i) à partir d'une pâte à papier comprenant une suspension fibreuse à base de fibres de cellulose dans de l'eau à une concentration en fibres de cellulose de 2 à 50g/l de préférence de 15 à 25g/l, les fibres de cellulose étant le cas échéant composées d'un mélange de fibres de cellulose

différentes par leur origine et/ou par leur taille, ladite suspension étant raffinée à hauteur d'au moins 17°SR, par exemple de 20°SR à 45°SR de préférence de 30°SR à 35°SR, et optionnellement un additif polymérique sous forme de latex, ledit latex étant ajouté à la suspension fibreuse dans une proportion de 0,5 à 50% en poids de produit sec, notamment de 0,5 à 20% en poids de produit

5 sec, de façon préférée de 1 à 15% en poids de produit sec et de façon encore plus préférée de 1 à 10% ou de 5 à 10% en poids de produit sec, par rapport au poids sec des fibres de cellulose et

ii) suivant un procédé de fabrication de papier comprenant une étape de dépôt en surface du papier, d'un additif polymérique sous forme de latex dans une proportion en poids de 0,5 à 25 % par rapport au poids du papier.

10 **10.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le latex est une dispersion ionique aqueuse de particules de polymère, notamment de copolymère, le cas échéant réticulé ou réticulable, notamment thermiquement ou auto-réticulant, ou thermoplastique, en particulier dont les chaînes comportent des groupements basiques au sens de Lewis, par exemple des groupements éthers, carbonyles, carboxyles ou phényles ou leurs mélanges, ledit copolymère

15 ayant une température de transition vitreuse inférieure à 100°C, de préférence comprise dans l'intervalle de - 20°C à 90°C notamment de 0°C à 60°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le latex est obtenu à partir d'un copolymère dont l'un des monomères au moins est choisi parmi les monomères d'éther, les monomères vinyliques, styréniques, acryliques, notamment méthacryliques,

20 uréthaniques et diéniques.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le latex est obtenu à partir d'un polymère choisi dans le groupe des copolymères de styrène-butadiène notamment un copolymère de styrène-butadiène carboxylé des copolymères de styrène-acrylique, des copolymères d'ester d'acrylique-acrylonitrile, des copolymères d'acétate de vinyl-éthylène, des

25 copolymères d'éther-uréthane, et des copolymères de chlorure de vinyle-acétate de vinyle-éthylène.

13. Procédé selon la revendication 11 ou la revendication 12, dans lequel le latex est obtenu à partir d'un polymère choisi dans le groupe des copolymères de styrène et d'acrylate (en particulier butylacrylate), copolymères d'ester acrylique et d'acrylonitrile, copolymères d'acrylate et d'acétate

30 de vinyle, copolymères de styrène butadiène, copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, polyacrylate, copolymères d'éther-uréthane, copolymères d'ester acrylique, de styrène et d'acrylonitrile, polyuréthane, copolymères de chlorure de vinyle et d'éthylène.

14. Procédé selon la revendication 11 ou la revendication 12, dans lequel le latex est obtenu à partir d'un polymère choisi dans le groupe des copolymères de styrène et d'acrylate (en particulier

butylacrylate), copolymères d'ester acrylique et d'acrylonitrile, copolymères d'acrylate et d'acétate de vinyle, copolymères de styrène butadiène, copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14 dans lequel la pâte à papier comprend un agent de rétention constitué par un composé cationique apte à fixer le latex sur les fibres cellulosiques.

16. Procédé de préparation selon la revendication 15, dans lequel le composé cationique est choisi parmi les agents de floculation cationiques, les résines cationiques capables de réagir avec les fibres cellulosiques, notamment les résines réticulables sur les fibres cellulosiques, et l'amidon cationique.

17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel la résine cationique est une résine polyamide-amine-épichlorhydrine.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, dans lequel l'agent de rétention est ajouté au latex dans des conditions permettant la rétention du latex dans le matelas fibreux comprenant les fibres de cellulose, par formation de liaisons ioniques avec lesdites fibres, lesdites conditions comportant par exemple l'addition d'un agent de rétention suivant un ratio agent de rétention/latex exprimé en pourcentage d'agent de rétention sec/masse sèche de latex de 0,1% à 20%, en particulier de 0,1 à 15%, de préférence de 0,1% à 13%,.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 18 dans lequel les fibres de cellulose sont un mélange de fibres de différentes longueurs choisies parmi les fibres courtes de longueur contenue dans l'intervalle de 0,1 à 0,49 mm, les fibres moyennes de longueur contenue dans l'intervalle de 0,5 à 1,5 mm et les fibres longues de longueur contenue dans l'intervalle de 1,6 à 3 mm.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 19, dans lequel la proportion de fibres cellulosiques d'une première longueur déterminée est de 40 à 50% et la proportion de fibres cellulosiques d'une seconde longueur déterminée est de 60 à 50%, en particulier le mélange est constitué de 40% de fibres longues et de 60% de fibres courtes ou est constitué de 50% de fibres longues et de 50% de fibres courtes.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 20, dans lequel la formule de la pâte est ajustée par l'addition de charges, de pigments, d'agent de collage, d'agent de résistance sèche, d'agent de résistance humide, d'agent fluorescent, d'agent d'ignifugation, de produit barrière aux liquides ou aux gaz

22. Procédé de fabrication d'un papier imprégné au moyen d'un fluide à pression supercritique, en particulier de papier coloré, comprenant les étapes suivantes :

- a. Préparation dans un pulpeur d'une pâte à papier selon l'une quelconque des revendications 7 à 21,
- b. Si besoin, ajustement de la pâte préparée et/ou dilution à la concentration souhaitée, avant son envoi dans la caisse de tête en vue de sa répartition homogène en particulier sur la toile d'une table plate,
- 5 c. Egouttage de la pâte préalablement répartie sur la toile de la machine à papier, l'égouttage étant en particulier réalisé par gravité et par aspiration à l'aide de caisses aspirantes, pour réaliser une feuille de papier,
- d. Essorage par exemple au moyen d'une presse composée de cylindres et le cas échéant de feutres
- 10 et séchage par exemple au moyen de cylindres chauffés à la vapeur de la feuille obtenue à l'étape c. pour obtenir une feuille dont le taux d'humidité est inférieur ou égal à 7%
- e. Le cas échéant application d'un traitement de surface à la feuille séchée, par exemple un encollage au moyen d'une sauce ou un bain de composition déterminée, apporté(e) par une presse-encolleuse,
- 15 f. Le cas échéant séchage dans une zone de post-sècherie,
- g. Le cas échéant modification de l'état de surface de la feuille par une opération de calandrage ou de lissage, d'enduction ou de couchage
- h. Imprégnation, en particulier coloration, de la feuille obtenue par mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.
- 20 **23.** Papier coloré qui est susceptible d'être obtenu ou qui est obtenu par la mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel le papier est obtenu à partir d'une suspension fibreuse et en particulier le papier a une composition en fibres courtes et fibres longues dans un ratio de 50/50, raffiné à 30-35°SR et le papier comprend de 0,5 à 20%, en particulier de 1 à 15%, notamment de 1 à 10% et plus particulièrement de 1 à 5% ou de 5 à 10% d'additif
- 25 polymérique sous forme de latex introduit en masse et retenu dans les fibres au moyen d'un agent de rétention cationique ledit papier comportant en surface une couche d'additif polymérique, le cas échéant appliqué sous forme de latex identique ou différent de l'additif polymérique introduit en masse, et comprenant de 0 à 20%, de préférence de 1 à 10% ou de 10 à 15%, de façon plus particulière de 1 à 5% en poids sec de polymère par rapport au poids du papier sec.
- 30 **24.** Papier coloré selon la revendication 23, dans lequel le latex est obtenu à partir d'un copolymère dont l'un des monomères au moins est choisi parmi les monomères d'éther, les monomères vinyliques, styréniques, acryliques, notamment méthacryliques, uréthaniques et diéniques.

25. Papier coloré selon la revendication 23 ou 24, dans lequel le latex est obtenu à partir d'un polymère choisi dans le groupe des copolymères de styrène-butadiène notamment un copolymère de styrène-butadiène carboxylé des copolymères de styrène-acrylique, des copolymères d'ester d'acrylique-acrylonitrile, des copolymères d'acétate de vinyl-éthylène, des
5 copolymères d'éther-uréthane.

26. Papier coloré selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans lequel le latex est obtenu à partir d'un polymère choisi dans le groupe des copolymères de styrène et d'acrylate (en particulier butylacrylate), copolymères d'ester acrylique et d'acrylonitrile, copolymères d'acrylate et d'acétate de vinyle, copolymères de styrène butadiène, copolymères d'éthylène et d'acétate de
10 vinyle, polyacrylate, copolymères d'éther-uréthane, copolymères d'ester acrylique, de styrène et d'acrylonitrile, polyuréthane, copolymères de chlorure de vinyle et d'éthylène.

27. Papier coloré selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans lequel le latex est obtenu à partir d'un polymère choisi dans le groupe des copolymères de styrène et d'acrylate (en particulier butylacrylate), copolymères d'ester acrylique et d'acrylonitrile, copolymères d'acrylate et d'acétate de vinyle, copolymères de styrène butadiène, copolymères d'éthylène et d'acétate de
15 vinyle.

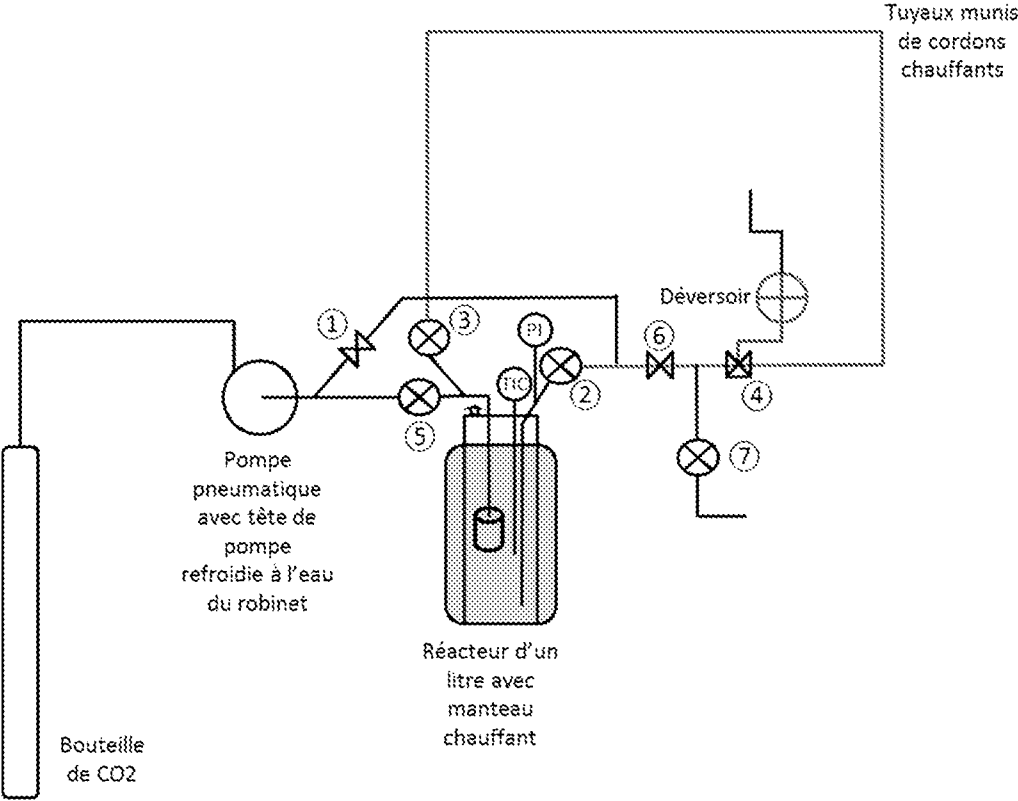


FIGURE 1

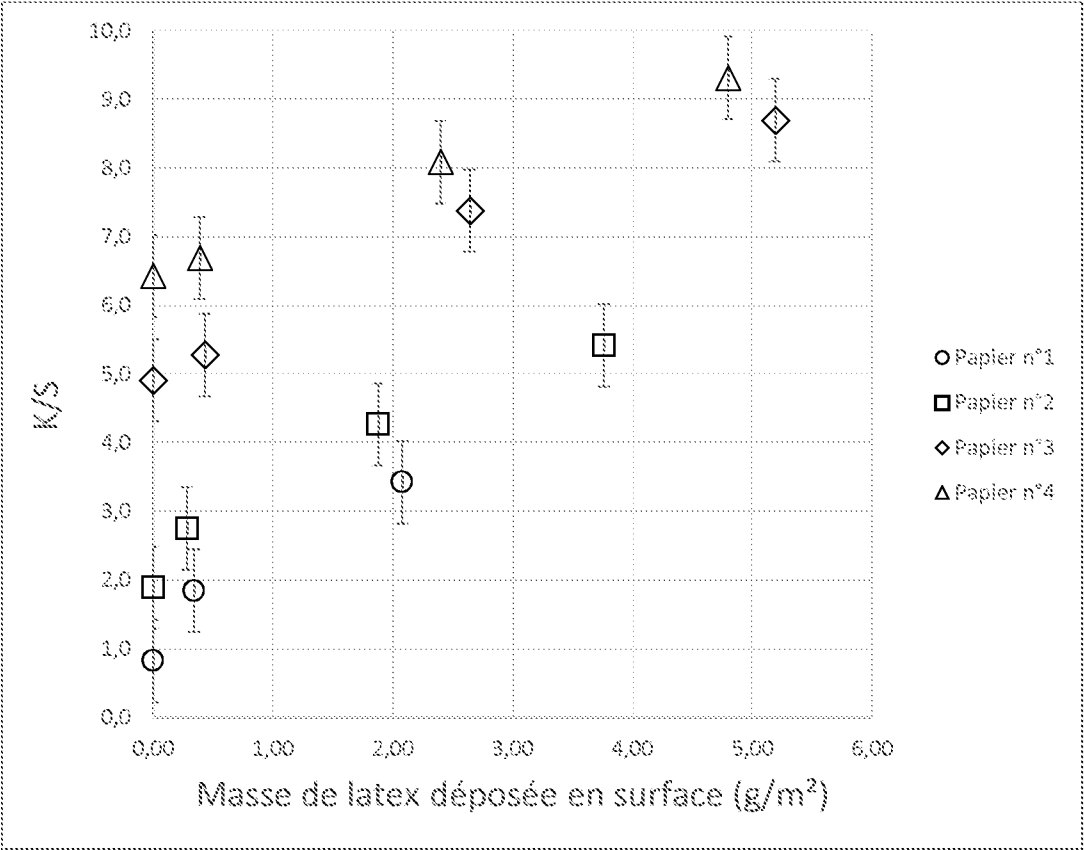


FIGURE 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/050607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D21H17/20 D21H19/10 D21H19/22 D21H21/28 D21H25/06
D21H23/44

ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 3 015 988 A1 (ARJO WIGGINS FINE PAPERS LTD [GB]; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 3 July 2015 (2015-07-03) claims 1-13	1-27
A	----- WO 2015/140750 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 24 September 2015 (2015-09-24) claims 1-14	1-27
A	----- FR 2 795 082 A1 (ESSILOR INT [FR]) 22 December 2000 (2000-12-22) claims 1-21 -----	1-27



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 May 2017

Date of mailing of the international search report

12/05/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ponsaud, Philippe

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/050607

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 3015988	A1	03-07-2015	NONE

WO 2015140750	A1	24-09-2015	EP 3119937 A1 25-01-2017
			FR 3018832 A1 25-09-2015
			US 2017096773 A1 06-04-2017
			WO 2015140750 A1 24-09-2015

FR 2795082	A1	22-12-2000	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050607

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. D21H17/20 D21H19/10 D21H19/22 D21H21/28 D21H25/06 D21H23/44 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) D21H Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 3 015 988 A1 (ARJO WIGGINS FINE PAPERS LTD [GB]; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 3 juillet 2015 (2015-07-03) revendications 1-13 -----	1-27
A	WO 2015/140750 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 24 septembre 2015 (2015-09-24) revendications 1-14 -----	1-27
A	FR 2 795 082 A1 (ESSILOR INT [FR]) 22 décembre 2000 (2000-12-22) revendications 1-21 -----	1-27
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 mai 2017		12/05/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Ponsaud, Philippe

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050607

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3015988	A1	03-07-2015	AUCUN	

WO 2015140750	A1	24-09-2015	EP 3119937 A1	25-01-2017
			FR 3018832 A1	25-09-2015
			US 2017096773 A1	06-04-2017
			WO 2015140750 A1	24-09-2015

FR 2795082	A1	22-12-2000	AUCUN	
