

(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
2 février 2006 (02.02.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/010827 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
D21H 19/00, 19/36, B41M 5/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/001594

(22) Date de dépôt international : 24 juin 2005 (24.06.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0406923 24 juin 2004 (24.06.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **AR-JOWIGGINS PAPIERS COUCHES** [FR/FR]; 117, Quai du Président Roosevelt, F-92130 Issy les Moulineaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **AVAZZERI, Laurence** [FR/FR]; 5, La Baraudière, F-72310 Besse sur Braye (FR).

(74) Mandataire : **CARRE, Claudine**; Arjowiggins, 117, quai du Président Roosevelt, F-92130 Issy Les Moulineaux (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PAPER COATED WITH A SURFACE LAYER COMPRISING OFFSET-PRINTABLE SILICA

(54) Titre : PAPIER REVETU D'UNE COUCHE DE SURFACE COMPORTANT DE LA SILICE IMPRIMABLE PAR OFFSET

(57) Abstract: The invention concerns a coated paper printable with offset printing using conventional offset inks drying in ambient air comprising, on at least one of its surfaces, a printable surface consisting of a pigmented composition consisting of at least one binder and pigments, including silica pigments in an amount ranging between 0.1 and 15% of the total dry weight of the composition. The invention also concerns the use of said coated paper in an offset printing process using conventional offset inks drying in ambient air, with a drying time of said inks less than 40 minutes after printing.

(57) Abrégé : L'invention concerne un papier couché imprimable par impression offset avec des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre qui comprend, sur au moins l'une de ses faces, une couche de surface imprimable formée d'une composition pigmentée comportant au moins un liant et des pigments, dont des pigments de silice en une quantité comprise entre 0,1 et 15 % du poids sec total des pigments de ladite composition. L'invention concerne également l'utilisation d'un tel papier couché dans un procédé d'impression offset avec des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre, et ce avec un temps de séchage desdites encres inférieur à 40 minutes après impression.

WO 2006/010827 A1

PAPIER REVETU D'UNE COUCHE DE SURFACE COMPORTANT DE LA SILICE IMPRIMABLE PAR OFFSET

La présente invention concerne un papier couché avec une composition pigmentée
5 comportant de la silice destiné au procédé d'impression offset.

Il est connu de l'état de la technique que l'état de surface et l'aspect visuel, mais
aussi l'imprimabilité, d'une feuille fibreuse, à base de fibres naturelles et/ou
synthétiques, est améliorée par le couchage à la surface de ladite feuille d'une
composition constituée d'un ou plusieurs pigments et d'un ou plusieurs liants. De
10 nombreuses publications, comme par exemple « Paper Coating Pigments », Tappi
Monograph n°38 (édition 1976), décrivent les avantages et les inconvénients des
différents pigments utilisés dans l'industrie papetière. Les pigments de couchage
les plus utilisés, seuls ou en mélange, compte tenu des exigences qualitatives,
techniques et économiques, sont les carbonates de calcium, les kaolins, le talc, le
15 dioxyde de titane et les pigments plastiques.

Or, les propriétés et caractéristiques requises pour une feuille de papier sont pour
partie fonction du procédé d'impression auquel est destinée la feuille. Le procédé
d'impression offset à feuilles avec séchage des encres à l'air ambiant, l'un des
procédés d'impression les plus répandus, présente entre autres exigences celle de
20 nécessiter un temps de séchage des encres utilisées suffisamment court pour
permettre une utilisation rapide des feuilles une fois imprimées.

Par « encre offset traditionnelle séchant à l'air libre » (ou à l'air ambiant), on
entend les encres offset traditionnellement utilisées dans le procédé d'impression
offset qui sèchent normalement à l'air et à température ambiants sur la feuille
25 imprimée par oxydo-polymérisation et pénétration d'une partie du véhicule de
l'encre. Le séchage de ces encres ne nécessite pas un apport d'énergie particulier
comme un chauffage par infra-rouge ou un traitement par UV ou par rayonnement
électronique. En particulier, lesdites encres offset traditionnelles séchant
normalement à l'air libre sont des encres offset dites « quadri » utilisées sur des
30 papiers couchés et non couchés destinés aux marchés de l'emballage et de

l'édition. A titre d'exemples d'encre offset traditionnelles séchant à l'air libre, on peut se référer par exemple aux encres offset quadri de la série TEMPO commercialisée par la société SICPA, celles de la série LOTUS ou de la série OPTIMA commercialisées par la société LORILLEUX ou celles de la série
5 VERSO commercialisée par la société BRANCHER.

Ces encres traditionnelles sont parfois qualifiées aussi d'encre fraîches ou demi-fraîches.

Actuellement, dans le domaine des papiers couchés mats, il est très difficile d'obtenir un bon compromis entre la matité du papier et le temps de séchage des
10 encres d'impression offset traditionnelles séchant à l'air libre, ces deux caractéristiques allant en sens inverse. En effet, pour fabriquer des papiers couchés mats, on utilise en général des pigments grossiers pour obtenir la matité, notamment des pigments de type carbonate de calcium de forte granulométrie, mais l'utilisation de tels pigments engendre un temps de séchage des encres
15 d'impression offset traditionnelles plus long.

On doit par conséquent choisir de favoriser l'une de ces deux caractéristiques au détriment de l'autre ou bien faire un compromis avec des valeurs moyennes. Le problème devient donc crucial lorsque l'on cherche à développer des papiers couchés ultra mats.

20 Dans le domaine des papiers couchés brillants, on peut rencontrer aussi ce phénomène de temps de séchage des encres d'impression offset traditionnelles très long.

Dans le cas des papiers couchés très brillants, la structure de la couche est extrêmement fermée du fait que le procédé de fabrication nécessite un calandrage
25 prononcé ou qu'ils sont obtenus par moulage de la couche sur un rouleau chromé dit cast-coating ; le problème de séchage des encres s'intensifie, l'encre ayant du mal à pénétrer dans le papier et à sécher.

Le problème se rencontre aussi pour les papiers couchés avec une couche comportant des pigments spéciaux donnant un effet décoratif, comme par exemple
30 les pigments iridescents ou certains pigments métalliques ou métallisés.

Actuellement, les temps de séchage des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre pour les papiers couchés peuvent être très longs de l'ordre de l'heure, voire jusqu'à plusieurs heures pour les papiers couchés très mats ou très brillants ou encore pour les papiers spéciaux avec des pigments irisés par exemple ; on a
5 observé pour certains papiers couchés très brillants disponibles sur le marché un temps de séchage de 6 heures.

Or, le temps de séchage des encres offset après impression sur un papier est une caractéristique très importante pour l'imprimeur, car elle est liée à l'utilisation du papier imprimé. De ce fait, les encres offset traditionnelles séchant à l'air libre
10 doivent répondre à l'exigence de sécher le plus rapidement possible dès qu'elles sont déposées sur leur support.

Pour remédier à ce problème de temps de séchage trop long des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre, l'imprimeur est parfois amené à utiliser des encres spéciales, plus siccatives, qui sont habituellement utilisées pour
15 l'impression offset des plastiques, et qui une fois déposées sur le papier sècheront plus vite.

Toutefois, ces encres siccatives présentent notamment l'inconvénient d'être des encres chères. Elles ont aussi l'inconvénient de sécher extrêmement vite dans les encriers des machines d'impression.
20 De ce fait, l'aptitude d'un papier permettant aux encres offset traditionnelles séchant à l'air libre de sécher très rapidement une fois déposées sur leur support, est une caractéristique très recherchée par l'imprimeur, pour pouvoir manipuler le papier le plus rapidement et aisément possible après l'impression, soit pour retourner les piles de papiers imprimés recto afin de réaliser l'impression de la face
25 verso, soit pour le transformer (pliage, découpe, embossage) sans risque de salissures c'est-à-dire sans report d'encre non séchée sur la feuille du dessus dans une pile.

Ce problème devient crucial lorsque l'on cherche à développer des papiers couchés allant vers les extrêmes en matité ou en brillance et/ou présentant des
30 effets particuliers comme les papiers couchés avec des effets irisés.

Le but de l'invention est par conséquent de fournir des papiers couchés imprimables par offset ayant, après impression, un temps de séchage rapide des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre, plus particulièrement pour des papiers couchés extrêmes en matité ou en brillance ou avec des pigments
5 spéciaux.

Une solution pour remédier à ce problème consisterait à augmenter l'absorption de l'encre offset par la couche du papier par l'ajout d'additifs dans la couche, toutefois cela risque de provoquer le défaut de transvision (c'est-à-dire la visibilité au verso de la feuille de l'impression réalisée au recto).

10 Parmi les pigments de couchage connus, la silice est un pigment utilisé pour ses propriétés optiques, pouvoir matifiant, blancheur et opacité, et pour sa capacité à remplacer partiellement le dioxyde de titane.

Néanmoins, la silice est un pigment peu utilisé dans les procédés de couchage modernes utilisant des compositions à haute teneur en matières sèches du fait de
15 ses caractéristiques rhéologiques peu favorables.

La silice est principalement utilisée pour des papiers destinés à l'impression jet d'encre où les exigences sont spécifiques et très différentes de celles du procédé offset.

Par ailleurs, la silice est connue pour sa faculté à immobiliser l'encre à la surface
20 d'un papier réduisant ainsi le défaut de transvision, mais avec le risque de provoquer une augmentation du temps de séchage de l'encre.

De manière surprenante, la Demanderesse a trouvé qu'il est possible de réduire le temps de séchage des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre imprimées sur papier couché, en incorporant une petite quantité de silice à la composition
25 pigmentée de la couche présente en surface du papier, sans perturber notablement les propriétés rhéologiques de la composition pigmentée mise en œuvre, et notamment que ce soit un papier couché mat ou un papier couché brillant ou encore un papier couché irisé.

L'invention fournit ainsi un papier couché imprimable par impression offset avec des
30 encres offset traditionnelles séchant à l'air libre caractérisé en ce qu'il comprend, sur

au moins l'une de ses faces, une couche de surface imprimable formée d'une composition pigmentée comportant au moins un liant et des pigments, dont des pigments de silice en une quantité comprise entre 0,1 et 15 % du poids sec total des pigments de ladite composition.

- 5 Selon l'invention, ledit papier couché est imprimable par offset avec des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre avec un temps de séchage inférieur à 40 minutes, de préférence inférieur ou égal à environ 30 minutes.

De préférence, le taux de silice, en poids sec, est compris entre 0,5 et 15 % du poids sec total des pigments de la couche de surface. Plus particulièrement le taux de silice,
10 en poids sec, est compris entre 1 et 11 % du poids sec total des pigments de ladite couche de surface.

Selon l'invention, la silice est de préférence une silice synthétique amorphe.

Le poids de couche en sec de la couche de surface appliqué sur au moins une des faces du papier est compris entre 2 et 30 g/m² par face. Plus particulièrement, le
15 poids de la couche de surface est compris entre 2 et 20 g/m² en sec, par face.

La couche de surface selon l'invention comporte au moins un liant qui peut être choisi parmi l'alcool polyvinylique, les copolymères styrène/butadiène (utilisés notamment sous forme de latex), et leur mélanges.

Les pigments, autres que la silice, de la couche de surface sont choisis parmi les
20 carbonates de calcium, les kaolins, le talc, le dioxyde de titane, les pigments plastiques de couchage, les pigments spéciaux à effet optique et/ou décoratifs, et leurs mélanges.

Selon un cas particulier de l'invention, les pigments plastiques de la couche de surface sont des microsphères creuses d'un copolymère styrène-acrylique ayant
25 une taille moyenne comprise entre 1 et 0,1 µm.

Selon l'invention, les pigments spéciaux à effet optique et/ou décoratif de la couche de surface peuvent être des pigments iridescents.

Selon un cas particulier de l'invention, notamment dans le cas des papiers avec une couche de surface contenant des pigments spéciaux, notamment iridescents, ladite
30 couche de surface comporte un alcool polyvinylique (PVA) comme liant. Plus

particulièrement, ladite couche comporte un taux de PVA compris entre 10 % et 30 % en poids sec, du poids sec total des pigments de ladite couche. De préférence, ladite couche comporte entre 5 et 15 % de silice, en poids sec, du poids sec total des pigments de ladite couche de surface. De préférence aussi ladite composition pigmentée de la couche de surface comporte au moins 50 % de pigments plastiques en poids sec, du poids sec total des pigments. En particulier ledit papier avec les pigments iridescents est imprimable avec un temps de séchage desdites encres offset inférieur ou égal à environ 30 minutes.

Selon un cas particulier, l'invention est relative à un papier mat; ledit papier dont ladite couche de surface comporte entre 1 et 5 % de silice en poids sec, du poids sec total des pigments de la composition ladite couche a un degré de brillance, mesuré à 75 degrés selon la norme internationale ISO 2813, inférieur ou égal à 20. De préférence, ledit papier est ultra mat, son degré de brillance, mesuré à 75 degrés selon la norme ISO 2813, est inférieur ou égal à 15, de préférence inférieur ou égal à 13. De préférence, ledit papier est imprimable avec un temps de séchage des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre inférieur ou égal à 15 minutes.

Selon un autre cas particulier, l'invention est relative à un papier brillant; ledit papier dont la couche de surface comprend entre 1 % et 10 % de silice en poids sec, du poids sec total des pigments de ladite couche de surface, a un degré de brillance, mesuré à 75 degrés selon la norme ISO 2813, supérieur ou égal à 70.

L'invention permet de fournir des papiers comportant des taux relativement élevés en pigments plastiques utilisés pour donner de la brillance; ladite couche de surface peut comporter au moins 5%, en particulier au moins 15% de pigments plastiques en poids sec, du poids sec total des pigments. De préférence, ledit papier a un degré de brillance, mesuré à 75 degrés selon la norme ISO 2813, supérieur ou égal à 90.

Ladite invention permet de fournir des papiers ultra brillants en incorporant à ladite couche de surface des taux inhabituels de pigments plastiques, ladite couche de surface pouvant comporter entre 15 % et 60 % de pigments plastiques, de préférence

au moins 30 %, plus préférentiellement au moins 50 % de pigments plastiques en poids sec, du poids sec total des pigments.

Les papiers brillants à ultra-brillants selon l'invention sont en particulier imprimables avec un temps de séchage desdites encres offset inférieur ou égal à
5 environ 20 minutes.

L'invention permet aussi de fournir un papier imprimable par offset sur ses deux faces avec un temps de séchage rapide des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre. Ainsi l'invention fournit un papier qui se caractérise en ce qu'il est revêtu sur ses deux faces de ladite couche de surface.

10 La couche de surface imprimable par offset du papier couché selon l'invention peut être déposée par tout moyen d'enduction (de couchage ou de surfaçage ou d'imprégnation). De préférence, elle est déposée par un procédé de couchage à lame ou par un procédé de couchage contour comme le couchage lame d'air ou le couchage rideau.

15 Le papier peut avoir pour base toute feuille fibreuse, en particulier la base fibreuse est fabriquée par voie papetière à partir de fibres cellulosiques et/ou de fibres synthétiques.

Le papier couché imprimable par offset selon l'invention peut comprendre, sur au moins l'une de ses faces, en plus de la couche de surface imprimable comprenant en
20 outre des pigments de silice en petite quantité, au moins une autre couche de composition pigmentée comportant des pigments et au moins un liant. La ou les autres couche(s) de composition pigmentée dudit papier couché imprimable par offset sont définie(s) comme étant des sous-couches, c'est-à-dire situées en dessous de la couche de surface imprimable par offset, elles peuvent être déposée(s) par tout
25 moyen d'enduction (de couchage ou de surfaçage ou d'imprégnation). Selon l'invention, une ou plusieurs sous-couches pigmentées peuvent être déposées à raison de 2 à 20 g/m² en sec par face, et par sous-couche suivant le procédé d'enduction utilisé.

Selon un cas particulier de l'invention, la ou les dite(s) sous-couche(s) de
30 composition pigmentée peuvent être appliquée(s) au moyen d'une presse encolleuse

sur la machine à papier sur laquelle la base du papier est produite. La presse encolleuse peut être du type classique ou il peut s'agir d'un modèle modifié, par exemple une « Speedsizer » telle que commercialisée par Voith.

D'autres procédés d'enduction peuvent être utilisés pour autant qu'ils soient
5 appropriés pour l'application des poids de couche souhaités, plusieurs sous-couches pouvant être appliquées selon des procédés différents. Une première sous-couche peut être enduite en presse encolleuse et une seconde sous-couche pigmentée peut être appliquée par couchage par lame par exemple.

Par exemple, dans le cas du traitement de surface par presse encolleuse, c'est-à-dire
10 une enduction deux faces, le poids sec d'application d'une sous-couche pigmentée est compris entre 4 et 20 g/m² par face.

Selon l'invention, la ou les sous-couches de composition pigmentée du papier couché peuvent comporter comme pigments, des charges choisies parmi les carbonates, les kaolins, les pigments plastiques de couchage, le dioxyde de titane
15 et les pigments spéciaux à effet optique et/ou décoratifs, et leurs mélanges.

Le liant utilisé dans la ou les sous-couches de composition pigmentée du papier couché de l'invention peut être un copolymère styrène/butadiène, en particulier carboxylé (utilisé sous forme de latex) et/ou d'autres liants de couchage classiques comme par exemple, un amidon et/ou un alcool polyvinylique.

De préférence un papier couché selon l'invention a un grammage compris entre 80 et
20 500 g/m², plus particulièrement entre 90 et 400 g/m² (mesure selon la norme ISO 536).

L'invention concerne également l'utilisation d'un papier couché imprimable par offset tel que défini précédemment dans un procédé d'impression offset avec des
25 encres offset traditionnelles séchant à l'air libre. Selon l'invention, un tel papier couché présente la caractéristique d'être imprimable avec des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre par impression offset et ce avec un temps de séchage desdites encres imprimées inférieur à 40 minutes, de préférence inférieur ou égal à environ 30 minutes.

30 L'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition pigmentée comportant

au moins un liant et des pigments, dont des pigments de silice en une quantité comprise entre 0,1 et 15 % du poids sec total des pigments de ladite composition, pour revêtir une feuille de papier sur au moins l'une de ses faces et rendre ladite feuille imprimable par impression offset avec les encres traditionnelles séchant à l'air libre de telle sorte que lesdites encres sèchent en moins de 40 minutes après impression. En particulier, on utilise une composition pigmentée telle que définie précédemment. En particulier on utilise ladite composition pigmentée pour fabriquer un papier couché tel que défini précédemment.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs suivants :

EXEMPLE 1 comparatif : papier ultra mat selon l'art antérieur (sans silice):

Sur une machine à papier à table plate (de type Fourdrinier), on fabrique un papier ayant un grammage de 90 g/m² sur la surface duquel on a appliqué au moyen d'une presse encolleuse 8 g/m² en poids sec total (4 g/m² par face) d'une couche pigmentée composée de carbonate de calcium et d'amidon.

Sur ce papier de 90 g/m², on dépose hors ligne par couchage à lame, sur chaque face, à raison de 15 g/m² en sec et par face, une composition pigmentée réalisée en milieu aqueux, comportant, en parts poids sec pour 100 parts en poids total sec de pigments :

Carbonate de calcium :	100 parts
(mélange de carbonates à 75 % et à 95 % ayant une taille moyenne < 2 µm)	
Liant copolymère styrène-butadiène (utilisé sous forme de latex) :	10 parts
25 PVA :	0,5 part
Azurant optique :	0,7 part

Il a un niveau de brillance de 12, mesure faite selon la norme ISO 2813 par un brillancemètre Byk Gardner orienté à 75° par rapport à la normale.

30 On teste ce papier par impression offset sur une machine ROLAND 4 couleurs.

Le temps de séchage de l'impression est de l'ordre de 50 minutes.

EXEMPLE 2 : Papier ultra mat selon l'invention :

On fabrique un papier de 90 g/m². Comme dans l'exemple 1, ce papier a été
5 surfacé par presse encolleuse avec 8 g/m² en poids sec total d'une couche pigmentée identique à celle utilisée dans l'exemple 1.

Sur ce papier de 90 g/m², on dépose hors ligne par couchage par lame, sur chaque face, à raison de 15 g/m² en sec par face, une composition pigmentée réalisée en milieu aqueux, comportant, en parts poids sec pour 100 parts en poids total sec de
10 pigments :

Carbonate de calcium :	97 parts
(mélange de carbonates à 75 % et à 95 % ayant une taille moyenne < 2 µm)	
Silice synthétique amorphe (taille moyenne des particules 5-6 µm) :	3 parts
15 Liant copolymère styrène-butadiène (utilisé sous forme de latex) :	10 parts
PVA :	0,5 part
Azurant optique :	0,7 part

Le papier a un niveau de brillance de 11, mesuré à 75 degrés.

20 Le papier a un lissé BEKK recto/verso de 134/99 secondes et une perméabilité à l'air (appareil vase de Mariotte) mesurée selon la norme française AFNOR NF-Q-03-075 de $54.10^{-3} \text{ cm}^3/(\text{m}^2.\text{Pa.s})$.

Comme à l'exemple 1, on teste ce papier par impression offset sur une machine ROLAND 4 couleurs. Le temps de séchage de l'impression est de l'ordre de 12
25 minutes.

On a donc un gain important (38 minutes) de temps de séchage par rapport à l'exemple 1 pour une matité similaire.

EXEMPLE 3 : Papier brillant selon l'invention :

30 On fabrique un papier couché (base fibreuse revêtue de trois couches pigmentées

successives) de 150 g/m² commercialisé par le groupe ARJOWIGGINS sous la marque CHROMOMAT® 150g /m².

Sur ce papier couché de 150 g/m², on dépose par couchage rideau, à raison de 8 g/m² en sec par face, une couche d'une composition pigmentée réalisée en milieu aqueux, comportant, en parts poids sec pour 100 parts en poids total sec de pigments :

	Carbonate de calcium :	47 parts
	Kaolin :	47 parts
10	Silice synthétique amorphe :	1 part
	Pigments plastiques :	5 parts
	(mélange de microsphères creuses d'un copolymère styrène-acrylique possédant une taille d'environ 0,6 µm et 0,2 µm)	
	Liant copolymère styrène-butadiène (utilisé sous forme de latex) :	10 parts
15	PVA :	0,5 part
	Azurant optique :	0,3 part

On obtient ainsi un papier couché formé d'une base fibreuse (à base de fibres de cellulose) revêtue de trois sous-couches pigmentées et d'une couche de surface pigmentée comportant une faible quantité de silice.

Le papier couché obtenu est calandré. Il a un niveau de brillance de 85, mesuré à 75 degrés.

Le papier a un lissé BEKK recto/verso de 4108/4086 secondes et une perméabilité à l'air (appareil vase de Mariotte) mesurée selon la norme française AFNOR NF-Q-03-075 de 10.10⁻³ cm³/(m².Pa.s).

On teste ce papier par impression offset sur une machine ROLAND 4 couleurs. Le temps de séchage de l'impression est de 20 minutes.

EXEMPLE 4 : Papier ultra brillant selon l'invention :

On fabrique un papier couché (base fibreuse revêtue de trois couches pigmentées successives) de 170 g/m² commercialisé par le groupe ARJOWIGGINS sous la marque CHROMOMAT® 170 g/m².

- 5 Sur ce papier couché de 170 g/m², on dépose par couchage rideau, à raison de 9 g/m² par face, une couche d'une composition pigmentée réalisée en milieu aqueux, comportant, en parts poids sec pour 100 parts en poids total sec de pigments :

	Carbonate de calcium :	45 parts
10	(carbonate à 80% de pigments ayant une taille moyenne <1 µm)	
	Silice synthétique amorphe (taille moyenne 5-6 µm) :	5 parts
	Pigments plastiques :	50 parts
	(mélange de microsphères creuses d'un copolymère styrène-acrylique possédant une taille d'environ 0,6 µm et 0,2 µm)	
15	Liant copolymère styrène-butadiène (utilisé sous forme de latex) :	10 parts
	PVA :	0,5 part
	Azurant optique :	0,4 part

Le papier obtenu est calandré. Il a un niveau de brillance de 96, mesuré à 75 degrés.

- 20 On teste ce papier par impression offset sur une machine ROLAND 4 couleurs, le temps de séchage de l'impression est de 15 minutes.

EXEMPLE 5 : Papier ultra brillant comparatif (sans silice)

- 25 On fabrique un papier couché CHROMOMAT ® de 170 g/m² comme dans l'exemple 4.

Sur ce papier couché de 170 g/m², on dépose par couchage rideau, sur chaque face, à raison de 9 g/m² en sec et par face, une couche d'une composition pigmentée dépourvue de silice.

En effet, cette composition pigmentée comporte, en parts poids sec pour 100 parts en

poids total sec de pigments :

	Carbonate de calcium :	50 parts
	(carbonate à 80% de pigments ayant une taille moyenne $<1\mu\text{m}$)	
5	Pigments plastiques :	50 parts
	(mélange de microsphères creuses d'un copolymère styrène-acrylique possédant une taille d'environ $0,6\mu\text{m}$ et $0,2\mu\text{m}$)	
	Liant copolymère styrène-butadiène (utilisé sous forme de latex) :	10 parts
	PVA :	0,5 part
10	Azurant optique :	0,4 part

Le papier couché ainsi obtenu est calandré. Il a un niveau de brillance de 100, mesuré à 75 degrés.

On teste ce papier couché par impression offset sur une machine ROLAND 4 couleurs, le temps de séchage de l'impression est de 45 minutes.

En comparaison, le papier couché ultra brillant avec la silice selon l'invention (exemple 4) a donc permis de diminuer le temps de séchage de 30 minutes.

EXEMPLE 6 : Papier irisé selon l'invention

20 Sur un papier couché (base fibreuse revêtue de trois couches pigmentées successives) CHROMOMAT® de 120 g/m^2 , on dépose par couchage rideau, sur chaque face, à raison de 3 g/m^2 en sec par face, une composition pigmentée irisée réalisée en milieu aqueux, comportant, en parts poids sec pour 100 parts en poids total sec de pigments :

25

	Pigments iridescents du type mica enrobé de titane :	35 parts
	Silice synthétique amorphe (taille moyenne $5\text{-}6\mu\text{m}$) :	11 parts
	Pigments plastiques :	54 parts
	(mélange de microsphères creuses d'un copolymère styrène-acrylique possédant	

une taille d'environ 0,6 μm et 0,2 μm)

PVA :

20 parts

Le papier obtenu est calandré. Il a un niveau de brillance de 55, mesuré à 75 degrés

- 5 Le papier a un lissé BEKK recto/verso de 496/467 secondes et une perméabilité à l'air (appareil vase de Mariotte) mesurée selon la norme française AFNOR NF-Q-03-075 de $14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$

On teste ce papier par impression offset sur une machine ROLAND 4 couleurs. Le temps de séchage des encres est de l'ordre de 30 minutes.

10

EXEMPLE 7 comparatif d'un papier irisé (sans silice) :

Sur un papier CHROMOMAT® 120 g/m², on dépose comme dans l'exemple 6 par couchage rideau, à raison de 3 g/m² en sec par face, une couche d'une composition pigmentée irisée mais celle-ci est dépourvue de silice.

- 15 Ladite composition pigmentée irisée réalisée en milieu aqueux, comporte, en parts poids sec pour 100 parts en poids total sec de pigments :

Pigments iridescents du type mica enrobé de titane : 35 parts

Pigments plastiques : 65 parts

- 20 (mélange de microsphères creuses d'un copolymère styrène-acrylique possédant une taille d'environ 0,6 μm et 0,2 μm)

PVA :

20 parts

- 25 Le papier couché ainsi obtenu est calandré. Il a un niveau de brillance de 58, mesuré à 75 degrés.

On teste ce papier par impression offset sur une machine ROLAND 4 couleurs. Le temps de séchage des encres est de plusieurs heures.

TESTS et RESULTATS :

Les encres offset traditionnelles utilisées pour les tests de tous les exemples sont des encres offset semi-fraîches de la série OPTIMA de la société LORILLEUX, qui sèchent à l'air libre.

Pour déterminer le temps de séchage des encres, on détermine à partir de quel temps de séchage il n'y a plus de report d'encre sur la face d'un autre papier identique. Pour cela on superpose la face imprimée et testée du papier sur la face vierge (non imprimée) d'un autre papier identique (la face vierge étant revêtue de la même composition pigmentée), puis à l'aide d'une presse ERICHSEN® on applique sur la face opposée à la face testée une pression définie (force de 200 Newtons) à l'aide d'un piston calibré (de 4 cm diamètre). On note à partir de quel temps de séchage à l'air libre, la marque d'encre induite par le piston ne se reporte plus sur la face vierge.

Tous ces exemples montrent que la silice améliore nettement le temps de séchage des encres. De plus l'ajout de silice permet d'incorporer des taux de pigments plastiques élevés dans la composition de revêtement et ainsi d'obtenir des papiers ultra brillants aptes à une impression offset avec des temps de séchage rapides pour des encres traditionnelles.

Par ailleurs la rhéologie des compositions pigmentées avec la silice utilisée dans les exemples n'a pas été affectée par rapport aux compositions sans silice des exemples comparatifs lors de leur mise en œuvre dans le procédé de couchage.

REVENDICATIONS

1. Papier couché imprimable par impression offset avec des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre, caractérisé en ce qu'il comprend, sur au moins l'une de ses faces, une couche de surface imprimable formée d'une composition pigmentée comportant au moins un liant et des pigments, dont des pigments de silice en une quantité comprise entre 0,1 et 15 % du poids sec total des pigments de ladite composition.
2. Papier couché selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend sur au moins l'une de ses faces, au moins une sous-couche de composition pigmentée comportant des pigments et au moins un liant, disposée sous ladite couche de surface.
3. Papier couché selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la quantité de silice, en poids sec, de ladite couche de surface est comprise entre 0,5 et 11 % du poids sec total des pigments de ladite composition pigmentée.
4. Papier couché selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit papier est imprimable avec lesdites encres offset avec un temps de séchage inférieur à 40 minutes.
5. Papier couché selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la silice est une silice synthétique amorphe.
6. Papier couché selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les pigments, autres que la silice, de ladite couche de surface sont choisis parmi les carbonates de calcium, les kaolins, le talc, le

dioxyde de titane, les pigments plastiques de couchage, les pigments spéciaux à effet optique et/ou décoratifs, et leurs mélanges.

- 5 7. Papier couché selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le liant de ladite couche de surface est choisi parmi les alcools polyvinyliques, les copolymères styrène-butadiène, et leur mélanges.
- 10 8. Papier couché selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le poids de ladite couche de surface est compris entre 2 et 20 g/m² en sec, par face.
- 15 9. Papier couché selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que lesdits pigments plastiques sont des microsphères creuses d'un copolymère styrène-acrylique ayant une taille moyenne comprise entre 1 et 0,1 µm.
- 20 10. Papier couché selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que lesdits pigments spéciaux à effet optique et/ou décoratif sont des pigments iridescents.
- 25 11. Papier couché selon la revendication 10, caractérisé en ce que le liant de ladite couche de surface est un alcool polyvinylique, de préférence à un taux compris entre 10 % et 30 % en poids sec, du poids sec total des pigments de ladite composition.
- 30 12. Papier couché selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que ladite couche de surface comporte entre 5 et 15 % de silice, en poids sec, du poids sec total des pigments de ladite composition pigmentée.
13. Papier couché selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en

ce que ladite composition pigmentée de la couche de surface comporte au moins 50 % de pigments plastiques en poids sec, du poids sec total des pigments.

5 14. Papier couché selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'il est imprimable avec un temps de séchage desdites encres offset inférieur ou égal à 30 minutes.

10 15. Papier couché selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite couche de surface comprend entre 1 et 5 % de silice en poids sec, du poids sec total des pigments de la composition, et en ce qu'il a un degré de brillance, mesuré à 75 degrés selon la norme internationale ISO 2813, inférieur ou égal à 20.

15 16. Papier couché selon la revendication précédente 15, caractérisé en ce qu'il a un degré de brillance, mesuré à 75 degrés selon la norme ISO 2813, inférieur ou égal à 15, de préférence inférieur ou égal à 13.

20 17. Papier couché selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce qu'il est imprimable avec un temps de séchage desdites encres offset inférieur ou égal à 15 minutes.

25 18. Papier couché selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ladite couche de surface comprend entre 1 % et 10 % de silice en poids sec, du poids sec total des pigments de la composition, et en ce qu'il a un degré de brillance, mesuré à 75 degrés selon la norme ISO 2813, supérieur ou égal à 70.

30 19. Papier couché selon la revendication précédente 18, caractérisé en ce que ladite couche de surface comporte au moins 5 % de pigments plastiques en poids sec, du poids sec total des pigments.

20. Papier couché selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il a un degré de brillance, mesuré à 75 degrés selon la norme ISO 2813, supérieur ou égal à 90.
- 5 21. Papier couché selon la revendication 20, caractérisé en ce que ladite composition pigmentée comporte au moins 30 %, de préférence au moins 50 % de pigments plastiques en poids sec, du poids sec total des pigments.
- 10 22. Papier couché selon l'une des revendications 18 à 21, caractérisé en ce qu'il est imprimable avec un temps de séchage desdites encres offset inférieur ou égal à 20 minutes.
- 15 23. Papier couché selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est revêtu sur ses deux faces de ladite couche de surface.
- 20 24. Papier couché selon la revendication 2 et suivantes, caractérisé en ce que ladite sous-couche comporte des pigments choisis parmi les carbonates de calcium, les kaolins, le talc, le dioxyde de titane, les pigments plastiques de couchage, les pigments spéciaux à effet optique et/ou décoratifs, et leurs mélanges.
- 25 25. Papier couché selon la revendication 2 et suivantes, caractérisé en ce que ladite sous-couche comporte un liant choisi parmi les alcools polyvinyliques, les amidons, les copolymères styrène-butadiène, et leurs mélanges.
- 30 26. Utilisation d'un papier couché tel que défini dans les revendications 1 à 25 dans un procédé d'impression offset avec des encres offset traditionnelles séchant à l'air libre, lesdites encres imprimées séchant en moins de 40 minutes,

de préférence en un temps inférieur ou égal à 30 minutes.

5 27. Utilisation d'un papier selon la revendication 26, caractérisée en ce que lesdites encres offset imprimées séchent en un temps inférieur ou égal à 30 minutes.

10 28. Utilisation d'une composition pigmentée comportant au moins un liant et des pigments, dont des pigments de silice en une quantité comprise entre 0,1 et 15 % du poids sec total des pigments de ladite composition, pour revêtir la surface d'une feuille de papier sur au moins l'une de ses faces et rendre ladite feuille imprimable par impression offset avec les encres offset traditionnelles séchant à l'air libre de telle sorte que lesdites encres sèchent en moins de 40 minutes après impression.

15 29. Utilisation d'une composition pigmentée selon la revendication 28, caractérisée en ce que la composition pigmentée est une composition telle que définie dans l'une des revendications 3, 5 à 13, 15, 18, 19 ou 21.

20 30. Utilisation d'une composition pigmentée selon l'une des revendications 28 ou 29, caractérisée en ce que ladite feuille de papier comporte une ou plusieurs sous-couches pigmentées sur lesquelles est déposée ladite composition pigmentée comportant les pigments de silice, et telles que définies dans les revendications 24 ou 25.

25 31. Utilisation d'une composition pigmentée selon la revendication 28 pour fabriquer un papier couché tel que défini dans les revendications 2 à 25.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/001594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H19/00 D21H19/36 B41M5/00

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)

IPC 7 D21H B41M

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 162 076 A (ILFORD IMAGING SWITZERLAND GMBH) 12 December 2001 (2001-12-12) paragraph '0027! - paragraph '0068! examples 10-12,18,22 -----	1-25, 28-31
P,X	EP 1 484 188 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD) 8 December 2004 (2004-12-08) abstract paragraph '0012! - paragraph '0055! paragraph '0060! - paragraph '0061!; example 1 claims 1-13	1-25, 28-31
X	& WO 03/076203 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD; YOSHIDA, YOSHIO; IMAI, DAISUKE; ENDO) 18 September 2003 (2003-09-18) the whole document ----- -/--	1-25, 28-31



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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 document 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2005

Date of mailing of the international search report

16/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vogel, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/001594

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 245 731 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD) 2 October 2002 (2002-10-02) abstract paragraph '0029! - paragraph '0055! paragraph '0069!; example 4 paragraph '0070!; example 5 paragraph '0084!; example 11 -----	1-31
A	EP 0 507 409 A (ARKWRIGHT INC) 7 October 1992 (1992-10-07) the whole document -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/001594

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1162076	A	12-12-2001	AT 224304 T	15-10-2002
			DE 50000533 D1	24-10-2002
			JP 2002036719 A	06-02-2002
			US 2002012775 A1	31-01-2002
EP 1484188	A	08-12-2004	AU 2003213451 A1	22-09-2003
			CN 1638971 A	13-07-2005
			WO 03076203 A1	18-09-2003
			US 2005179759 A1	18-08-2005
WO 03076203	A	18-09-2003	AU 2003213451 A1	22-09-2003
			CN 1638971 A	13-07-2005
			EP 1484188 A1	08-12-2004
			US 2005179759 A1	18-08-2005
EP 1245731	A	02-10-2002	WO 0114638 A1	01-03-2001
			US 6783847 B1	31-08-2004
EP 0507409	A	07-10-1992	DE 69213982 D1	31-10-1996
			JP 5229248 A	07-09-1993
			US 5215814 A	01-06-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/001594

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 D21H19/00 D21H19/36 B41M5/00

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)

CIB 7 D21H B41M

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 162 076 A (ILFORD IMAGING SWITZERLAND GMBH) 12 décembre 2001 (2001-12-12) alinéa '0027! - alinéa '0068! exemples 10-12,18,22 -----	1-25, 28-31
P,X	EP 1 484 188 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD) 8 décembre 2004 (2004-12-08) abrégé alinéa '0012! - alinéa '0055! alinéa '0060! - alinéa '0061!; exemple 1 revendications 1-13	1-25, 28-31
X	& WO 03/076203 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD; YOSHIDA, YOSHIO; IMAI, DAISUKE; ENDO) 18 septembre 2003 (2003-09-18) le document en entier ----- -/--	1-25, 28-31



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

28 octobre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/11/2005

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Vogel, T

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/001594

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 245 731 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD) 2 octobre 2002 (2002-10-02) abrégé alinéa '0029! - alinéa '0055! alinéa '0069!; exemple 4 alinéa '0070!; exemple 5 alinéa '0084!; exemple 11 -----	1-31
A	EP 0 507 409 A (ARKWRIGHT INC) 7 octobre 1992 (1992-10-07) le document en entier -----	1-31

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2005/001594

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1162076	A	12-12-2001	AT 224304 T	15-10-2002
			DE 50000533 D1	24-10-2002
			JP 2002036719 A	06-02-2002
			US 2002012775 A1	31-01-2002
EP 1484188	A	08-12-2004	AU 2003213451 A1	22-09-2003
			CN 1638971 A	13-07-2005
			WO 03076203 A1	18-09-2003
			US 2005179759 A1	18-08-2005
WO 03076203	A	18-09-2003	AU 2003213451 A1	22-09-2003
			CN 1638971 A	13-07-2005
			EP 1484188 A1	08-12-2004
			US 2005179759 A1	18-08-2005
EP 1245731	A	02-10-2002	WO 0114638 A1	01-03-2001
			US 6783847 B1	31-08-2004
EP 0507409	A	07-10-1992	DE 69213982 D1	31-10-1996
			JP 5229248 A	07-09-1993
			US 5215814 A	01-06-1993