

(19)



(11)

**EP 3 186 442 B2**

(12)

**NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

Après la procédure d'opposition

(45) Date de publication et mention de la décision concernant l'opposition:  
**10.07.2024 Bulletin 2024/28**

(45) Mention de la délivrance du brevet:  
**26.05.2021 Bulletin 2021/21**

(21) Numéro de dépôt: **15752945.4**

(22) Date de dépôt: **29.07.2015**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):  
**D21H 27/10** <sup>(2006.01)</sup> **B65D 65/42** <sup>(2006.01)</sup>  
**D21H 19/38** <sup>(2006.01)</sup> **D21H 19/82** <sup>(2006.01)</sup>  
**D21H 21/52** <sup>(2006.01)</sup>

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):  
**D21H 27/10; B65D 65/42; D21H 19/38;**  
**D21H 19/82; D21H 19/826; D21H 21/52**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/EP2015/067438**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2016/016340 (04.02.2016 Gazette 2016/05)**

(54) **PAPIER BARRIERE THERMOSCELLANT**

HEISSIEGELBARRIEREPAPIER

HEAT-SEALING BARRIER PAPER

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

(30) Priorité: **30.07.2014 FR 1457368**

(43) Date de publication de la demande:  
**05.07.2017 Bulletin 2017/27**

(73) Titulaire: **Ahlstrom Oyj**  
**00100 Helsinki (FI)**

(72) Inventeurs:  
• **SCHILDKNECHT, Laurent**  
**F-69720 Saint Laurent De Mure (FR)**

• **SCHOTT, Séverine**  
**F-38134 Saint-Julien-de-Ratz (FR)**  
• **ESCAFFRE, Pascale**  
**F-38260 La Cote Saint Andre (FR)**

(74) Mandataire: **Hoffmann Eitle**  
**Patent- und Rechtsanwälte PartmbB**  
**Arabellastraße 30**  
**81925 München (DE)**

(56) Documents cités:  
**WO-A1-00/05311 WO-A1-2008/141771**  
**WO-A1-2009/117040**

**EP 3 186 442 B2**

## Description

[0001] La présente invention concerne le domaine des papiers d'emballage.

[0002] Les films plastiques sont largement utilisés dans les emballages flexibles car ils possèdent des propriétés de barrière à la vapeur d'eau nécessaires à la bonne conservation de produits périssables ou ayant une durée de vie limitée.

[0003] Les papiers sont des matériaux fabriqués à partir de fibres, généralement cellulosiques, donc d'origine végétale. Ils sont naturellement poreux et perméables aux gaz et ne peuvent pas, tels quels, être utilisés pour cette application.

[0004] Il est cependant connu d'associer des papiers avec d'autres matériaux (plastiques, aluminium,...) pour obtenir les barrières nécessaires à l'emballage de produits divers et notamment des denrées périssables. Dans ce cas le substrat papier est soumis à des opérations de transformation qui incluent par exemple l'enduction de couches de recouvrement faites de polymères en dispersion, l'extrusion couchage de polymères fondus ou le contre-collage avec des films plastiques ou de l'aluminium. Le coût de ce composite à base de papier à propriétés barrières est devenu onéreux.

[0005] Le document US 2 653 870 A décrit un procédé de fabrication de papier d'emballage.

[0006] Des emballages réalisés à partir de papiers barrières fabriqués en ligne sont décrits dans la demande WO2011/056130. On entend par fabrication en ligne, la fabrication sur un unique outil de production comportant tous les éléments utiles à la réalisation du papier.

[0007] Cependant, le niveau barrière proposé est limité à des conditions de mesures peu contraignantes (tempérées, i.e. 25°C, 75% d'humidité relative). Le niveau barrière est mesuré par une perméabilité à la vapeur d'eau, une barrière faible signifiant une perméabilité à la vapeur d'eau élevée. Il est connu dans la littérature que les conditions «tropicales» (i.e. 38°C, 90% d'humidité relative) sont beaucoup plus sévères que les conditions tempérées, et que donc la barrière mesurée dans les conditions tempérées est beaucoup plus faible.

[0008] Par "papier barrière", il faut comprendre un papier non poreux, comportant un substrat fibreux recouvert d'une ou de plusieurs couches, suffisamment étanche à la vapeur d'eau pour s'opposer à la pénétration de celle-ci dans l'emballage, en une quantité susceptible d'affecter la conservation du produit ou l'intégrité du produit contenu à l'intérieur.

[0009] L'invention s'intéresse en particulier mais non exclusivement aux papiers barrières à la vapeur d'eau présentant une perméabilité à la vapeur d'eau d'au plus 150 g/m<sup>2</sup>/24h et, de préférence, inférieure à 100g /m<sup>2</sup>/24h, mesurée selon la norme ASTM F1249 dans des conditions dites tropicales de 38°C et 90% d'humidité relative.

[0010] Il est avantageux que le papier barrière soit également thermoscellable, afin de permettre la formation de l'emballage en soudant le papier sur lui-même.

[0011] La fabrication des papiers thermoscellables met en œuvre, par exemple, la dépose d'une couche de recouvrement d'un polymère thermoscellant sur un substrat cellulosique. Une telle couche de recouvrement présente un pouvoir collant assez fort lorsque non sèche, et doit pouvoir être séchée complètement avant que le papier ne soit enroulé sur lui-même, sous peine de collage des différentes spires de la bobine entre elles.

[0012] L'application de cette couche de recouvrement se pratique généralement hors ligne lors d'une ou plusieurs étapes de transformation, ce qui permet d'avoir une bonne qualité d'enduction, de bénéficier d'un papier à température ambiante au moment du couchage ce qui permet à la couche de recouvrement de ne pas trop pénétrer dans le support fibreux, et de pouvoir adapter le temps de passage de la laize dans les fours, à une vitesse par exemple de l'ordre de 200m/mn, afin que la durée d'exposition à ces moyens de chauffage soit suffisante pour sécher complètement en profondeur la couche de recouvrement thermoscellante.

[0013] Les documents US 2004/121079 A1, WO 2010/052571 A2, US 2014/113080 A1 et WO 2009/112255 A1 divulguent des papiers qui sont traités hors ligne.

[0014] Les papiers offrant une barrière à la vapeur d'eau et éventuellement thermoscellants, sont généralement fabriqués dans l'état de la technique lors d'opérations de transformation et présentent de manière standard des couches de recouvrement de 10 à 30 g/m<sup>2</sup> sec qui sont déposées en une ou plusieurs épaisseurs à l'aide de différents moyens de couchage (lame d'air, reverse gravure, lame ou barre de Meyer ou tout autre mode d'enduction) ou par l'application d'une couche épaisse à l'aide d'un couchage rideau.

[0015] La transformation hors-ligne d'un papier pour lui conférer des propriétés de barrière à la vapeur d'eau et de thermoscellabilité est donc une étape supplémentaire à la fabrication du papier qui accroît son coût de façon significative et qui limite le développement du papier dans l'emballage flexible au profit de l'emballage par les films plastiques. Il existe donc un besoin économique d'améliorer la productivité de la fabrication des papiers barrière à la vapeur d'eau et thermoscellants.

[0016] L'invention concerne le développement d'un papier doté, lors de sa fabrication en ligne, de propriétés de barrière à la vapeur d'eau et de thermoscellabilité. Ce papier barrière et thermoscellant peut être utilisé pour fabriquer un emballage en soudant le papier sur lui-même.

[0017] Indépendamment de la façon dont la couche thermoscellante est appliquée, en ligne ou hors ligne, se pose le problème de faciliter la dépose de la couche thermoscellante et plus généralement de toute couche de recouvrement, thermoscellante ou non, appliquée sur un substrat fibreux.

[0018] Il est généralement souhaitable que la couche de recouvrement ne pénètre pas trop profondément dans le

substrat fibreux, pour réduire la quantité appliquée du papier lorsque cette couche est à base polymère. De plus, une moindre pénétration de la couche de recouvrement permet de créer plus facilement un film barrière.

**[0019]** L'utilisation d'un cylindre frictionneur (*Yankee cylinder* en anglais) est une première solution pour réduire la porosité de surface.

**[0020]** Une seconde possibilité est l'utilisation d'une calandre avant tout traitement du papier.

**[0021]** Une autre possibilité est de prévoir la présence d'une précouche pour diminuer la porosité du papier.

**[0022]** Une autre possibilité est de combiner l'une ou l'autre des précédentes.

**[0023]** On peut utiliser dans la formulation de la précouche certains latex hydrophobes et très filmogènes.

**[0024]** Toutefois, le caractère hydrophobe de la précouche peut alors poser un problème de mouillabilité lors de l'application de la couche de recouvrement, lorsque celle-ci est aqueuse, conduisant à une couverture non parfaitement homogène du substrat fibreux précouché par la couche de recouvrement, notamment dans le cas d'un procédé en ligne avec une vitesse élevée de la feuille. En outre, l'énergie de surface de la précouche doit être suffisamment différente de celle de la couche de recouvrement tout en respectant les règles bien connues de la mouillabilité afin de diminuer le risque de défauts de mouillage.

**[0025]** Il demeure par conséquent un besoin pour répondre de manière satisfaisante au problème de l'applicabilité de la couche de recouvrement.

**[0026]** L'invention répond à ce besoin, selon un de ses aspects, grâce à un papier selon la revendication 1.

**[0027]** La présence, dans la précouche selon cet aspect de l'invention, d'une charge lamellaire de facteur de forme d'au moins 15 et d'une charge particulaire plus fine, notamment non lamellaire, dont la taille de particule à 80% en poids est inférieure à 2  $\mu\text{m}$  (mesurée selon la méthode Sédigraph ISO13317-3), permet d'obtenir un niveau barrière relativement élevé, indépendamment de la nature hydrophobe ou non du liant.

**[0028]** Il est connu que les charges lamellaires contribuent à augmenter l'effet barrière grâce à la tortuosité qu'elles apportent, comme l'enseigne par exemple le document Imerys Technical Guide, Pigments for Paper, May 2008. La présence selon cet aspect de l'invention d'au moins une charge particulaire plus fine, notamment non lamellaire, accroît cet effet. Une tentative d'explication est que cette charge, en s'immisçant entre les particules lamellaires, gêne encore davantage le mouvement des molécules d'eau en particulier autour des particules lamellaires. Le document WO 2009/117040 A1 divulgue des charges lamellaires d'argile.

**[0029]** Du fait de l'effet barrière lié au choix particulier des charges présentes dans la précouche, une plus grande liberté existe quant à la nature du liant utilisé.

**[0030]** Il est ainsi possible d'utiliser en particulier n'importe quel liant papetier sans propriété barrière particulière, ce qui permet d'obtenir le double avantage d'une faible perméabilité à la vapeur d'eau pour la précouche et d'une bonne mouillabilité vis-à-vis de la couche de recouvrement.

**[0031]** L'invention permet d'avoir un effet barrière renforcé avec la précouche, ce qui autorise une réduction de la quantité de couche de recouvrement à appliquer ou, à quantité de couche de recouvrement égale, permet d'accroître encore le niveau barrière du papier, ce qui peut s'avérer utile pour des papiers devant être étanches à la vapeur d'eau. La diminution de la quantité de couche de recouvrement nécessaire, du fait du pouvoir barrière plus fort du papier précouché, facilite son séchage et peut rendre plus facile le couchage de celle-ci lors de la fabrication en ligne du papier.

**[0032]** Le papier de l'invention est de préférence réalisé sur machine à papier à partir d'un substrat fibreux constitué de fibres de cellulose et éventuellement de fibres synthétiques.

**[0033]** Les fibres de cellulose sont en général un mélange de fibres courtes et de fibres longues.

**[0034]** Des additifs tels que des agents de collage, agents de résistance à l'état humide, agents de rétention, ou antimousses peuvent être ajoutés.

**[0035]** Le papier peut également contenir des charges papetières telles que du dioxyde de titane, du kaolin, du carbonate de calcium, du talc, entre autres.

**[0036]** Le papier est de préférence un papier d'emballage.

**[0037]** La présente description comprend aussi un papier précouché. Le papier précouché peut être non calandré.

**[0038]** La présente description comprend aussi une composition de précouchage pour la fabrication d'un papier selon l'invention, comportant un liant sous forme de latex et une dispersion d'un mélange de charge(s) lamellaire(s) de facteur de forme d'au moins 15 et de charge(s) plus fine(s) dont la taille des particules à 80% en poids est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

**[0039]** L'invention a encore pour objet un emballage selon la revendication 12.

**[0040]** L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'un papier selon la revendication 13.

#### Précouche

**[0041]** La précouche peut être identique à la couche de recouvrement ou être une couche pigmentaire telle que définie ci-dessous.

**[0042]** La précouche est préférentiellement constituée d'un mélange d'au moins un latex et de charges encore parfois appelées « pigments ».

[0043] Le document US 4 018 647 A décrit des exemples de latex.

[0044] Le latex selon l'invention présente de préférence une Tg (température de transition vitreuse) mesurée selon la norme ASTM E1356 inférieure à 25°C et plus préférentiellement inférieure à 10°C. Le latex peut être choisi parmi les latex de natures chimiques suivantes : styrène-butadiène, styrène-acrylique, acryliques, butyl-acrylate, butyl-acrylate-styrène-acrylonitrile, ... et plus particulièrement parmi les émulsions de styrène-butadiène.

[0045] Le taux de latex est de préférence d'au moins 15 parts en sec par rapport aux charges en sec (100 parts), préférentiellement d'au moins, voire de plus, de 25 et mieux 30 parts pour 100 parts de charge.

[0046] Les charges sont de préférence constituées par un mélange de charge(s) lamellaire(s) et de charges plus fines, notamment non lamellaires.

[0047] La ou les charges lamellaires sont des particules en forme de lamelles ayant un facteur de forme (rapport entre plus grande longueur et épaisseur) supérieur ou égal à 15, plus préférentiellement d'au moins 40 et de manière encore plus préférable d'au moins 60.

[0048] La précouche comporte un liant et un mélange de charge(s) lamellaire(s) de facteur de forme d'au moins 15 et de charge(s) plus fine(s), notamment non lamellaire(s), dont la taille des particules est à 80% en poids inférieure à 2 µm (mesurée selon la méthode Sédigraph ISO13317-3).

[0049] Pour avoir un mélange de charge(s) lamellaire(s) et de charge(s) plus fine(s) dont la taille de particule à 80% en poids est inférieure à 2 µm, la taille de particule à 80% en poids de charge(s) lamellaire(s) peut par exemple être supérieure ou égale à 2 µm. Selon un autre exemple moins de 80% en poids de particules lamellaires peut être inférieur à 2 µm.

[0050] Autrement dit, pour avoir des charges plus fines que la ou les charge(s) lamellaire(s), les charges plus fines peuvent selon un premier exemple présenter une taille de particules plus faible que celle des charges lamellaires à répartition en poids équivalente. Selon un deuxième exemple elles peuvent présenter une répartition en poids supérieure pour une même taille de particules que celle des charges lamellaires.

[0051] Les charges plus fines peuvent être choisies parmi tous les autres pigments utilisés en papeterie, qui satisfont aux conditions de taille requises.

[0052] Le pourcentage de charges lamellaires par rapport au total des charges peut varier de 10 à 90%, préférentiellement de 40 à 90% et encore plus préférentiellement de 60 à 90%.

[0053] Les charges lamellaires peuvent être choisies par exemple parmi le kaolin et le talc, et leurs mélanges.

[0054] Entre 30% et 80% en poids de particules lamellaires peuvent être de taille inférieure ou égale à 2µm (mesurée selon la méthode Sédigraph ISO13317-3).

[0055] Les particules de la ou des charges lamellaires sont notamment orientées sensiblement parallèlement à la surface du substrat.

[0056] Les particules de la ou des charges plus fines peuvent être choisies parmi le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, la silice, le dioxyde de titane ou leurs mélanges... Elles sont caractérisées par une taille de particules à 80% en poids inférieure à 2 microns, mesurée selon la méthode Sédigraph ISO13317-3

[0057] Les charges plus fines peuvent encore être choisies parmi tout autre pigment, incluant le kaolin, d'une finesse suffisante, notamment par une taille de particule à 95% en poids inférieure à 2 microns, mesurée selon la méthode Sédigraph ISO13317-3.

[0058] Le liant est de préférence choisi parmi les latex précités mais d'autres liants ou co-liants tels que PVOH, amidon, CMC... peuvent être utilisés. Le liant peut comporter un polymère de nature chimique non présente dans la couche de recouvrement.

#### Couche de recouvrement

[0059] Les polymères utilisés pour obtenir la barrière à la vapeur et la thermoscellabilité sont choisis parmi les copolymères à base de PVdC (chlorure de polyvinylidène). La couche de recouvrement est sensiblement sans charge et/ou la couche de recouvrement est l'unique couche recouvrant la précouche,

[0060] Ces polymères sont appliqués purs ou en mélange avec des charges. Par « pur » on entend sans charge particulière. On peut éventuellement ajouter d'autres produits à la dispersion de polymères tels que des agents de gestion du pH, des agents rhéologiques (viscosant par exemple), des agents anti-mousse, des agents de mouillabilité,

[0061] L'utilisation de charges au sein de la couche de recouvrement peut notamment aider à réduire le risque de collage des spires de la bobine entre elles.

#### Fabrication

[0062] De préférence, la couche de recouvrement est appliquée en ligne.

[0063] L'invention permet d'obtenir de bons niveaux de barrière à la vapeur d'eau avec des poids de couche de recouvrement ne dépassant pas 10g/m<sup>2</sup> en sec.

## EP 3 186 442 B2

[0064] Malgré la vitesse d'avancement relativement élevée du papier imposée par une machine industrielle de fabrication de papier, de l'ordre par exemple de 400 m/mn, le couchage en ligne d'une composition destinée à former la couche de recouvrement thermoscellante est possible, sous réserve d'utiliser une capacité de séchage suffisante pour sécher la couche avant l'opération de bobinage. En particulier, un poids de couche de recouvrement relativement faible peut faciliter le séchage en ligne, tout en apportant des propriétés barrières suffisantes.

[0065] Le procédé en ligne permet d'accroître la productivité en éliminant les opérations de manutention liées au traitement hors ligne.

[0066] Après séchage du substrat fibreux, la feuille papetière peut passer sur cylindre frictionneur (« yankee cylinder » en anglais) pour améliorer l'état de surface de la feuille et ainsi la répartition de la première couche.

[0067] La feuille peut être ensuite traitée en size-press ou tout autre équipement du même type. Pour éviter la trop grande pénétration de la précouche dans le support fibreux, une composition pigmentaire peut être préalablement utilisée afin de faire du « bouche-porage ».

[0068] Cette composition de bouche-porage peut contenir jusqu'à 20 parts en sec par rapport aux charges en sec de liant comme du latex, de nature chimique styrène-butadiène par exemple, et jusqu'à 20 parts en sec par rapport aux pigments secs de co-liants comme de l'amidon par exemple.

[0069] Cette composition contient de préférence des charges qui sont de taille généralement inférieure à 2 microns. Ces charges peuvent être choisies, entre autres, parmi les kaolins ou les carbonates de calcium ou leurs mélanges.

[0070] La précouche est appliquée sur le support ainsi traité à l'aide de n'importe laquelle des techniques de couchage qui peuvent être rencontrées sur les machines à papier. Cela peut être notamment un couchage à lame, de la rotogravure, du reverse gravure ou un couchage à la barre de Meyer. La précouche est déposée avec un poids de couche sec compris de préférence entre 4 et 12g/m<sup>2</sup>.

[0071] Cette précouche est ensuite séchée sans contact par un ou plusieurs fours infra-rouge et/ou un ou plusieurs fours à air chaud.

[0072] Il n'est pas nécessaire d'avoir un très fort niveau de satinage avant l'application de la couche de recouvrement. Un niveau de 150 secondes Bekk est suffisant (mesuré selon la norme ISO 5627).

[0073] La couche de recouvrement barrière à la vapeur d'eau et thermoscellante est appliquée par enduction en utilisant n'importe laquelle des techniques de couchage qui peuvent être rencontrées sur les machines à papier. Cela peut être par exemple un couchage à lame, de la rotogravure, du reverse gravure ou un couchage à barre de Meyer. La couche de recouvrement est déposée avec un poids de couche sec de 10g/m<sup>2</sup> au maximum.

[0074] Cette couche de recouvrement est ensuite suffisamment séchée, pour éviter que les spires ne collent au niveau de la bobine d'enroulage, à l'aide d'un ou plusieurs fours infra-rouge et/ou d'un ou plusieurs fours à air chaud.

[0075] Un couchage sur la face opposée peut être réalisé pour renforcer la barrière et/ou pour apporter d'autres fonctionnalités telles que l'imprimabilité, la correction du curl, ....

[0076] Le papier ainsi produit peut éventuellement être calandré en ligne pour réduire la rugosité de surface avant d'être enroulé.

[0077] Le grammage final du papier peut être compris entre 45 et 200g/m<sup>2</sup>.

[0078] La barrière à la vapeur d'eau mesurée selon la norme ASTM F1249 à 38°C et 90% d'humidité relative est inférieure à 150g/m<sup>2</sup>/24h, et préférentiellement à 100g/m<sup>2</sup>/24h.

### Exemple 1 :

[0079] Un support fibreux de grammage 55g/m<sup>2</sup> est produit sur une machine à papier fonctionnant à 400m/min. La machine à papier est équipée d'un rouleau frictionneur placé avant la size-press.

[0080] Le support fibreux est d'abord frictionné puis traité en ligne sur ses deux faces par size-press avec une composition pigmentaire bouche-pores, contenant 100 parts sec de kaolin de type Amazon Premium (Cadam), et un mélange d'amidon Merifilm 104 (Tate&Lyle) et de latex de type DL950 (Dow) à hauteur de 20 parts sec par rapport au kaolin sec. Le traitement appliqué est de 5g/m<sup>2</sup> sec au total.

[0081] Il est ensuite enduit à l'aide d'une coucheuse à barre de Meyer avec une formulation de précouche contenant un mélange de charges lamellaires et de charges particulières plus fines et un latex de nature chimique styrène-butadiène de Tg=7°C (DL950 de Dow Chemical) et séché sans contact sur un four à infra-rouge puis un four à air chaud. Il est ensuite enroulé en bobine sans autre traitement. Le poids sec de la précouche appliquée est de 7g/m<sup>2</sup> et sa formulation est donnée dans le tableau ci-dessous :

Matière	Référence/Nature	Fournisseurs	Parts	% massique
Topsperse GX-N	Dispersant	COATEX	0,2	0,2
Capim NP	Kaolin (charge lamellaire)	IMERYS	60,0	45,5

## EP 3 186 442 B2

(suite)

Matière	Référence/Nature	Fournisseurs	Parts	% massique
Amazon Premium	Kaolin (charge plus fine)	CADAM	40,0	30,4
Bacote 20	Réticulant	QUARRECHIM	1,5	1,1
DL950/Latexstyrène-butadiène Tg 7°C	Latex styrène-butadiène Tg 7°C	DOW	30,0	22,8

**[0082]** La taille de particules à 97% en poids d'Amazon Premium, mesurée selon la méthode Sédigraph ISO13317-3, est inférieure à 2 microns.

**[0083]** Le facteur de forme des particules de Capim NP est de 28.

**[0084]** La barrière à la vapeur d'eau est mesurée par un appareil de marque Mocon, de type Permatran 3/61 selon la norme ASTM F1249 à 38°C et 90% d'humidité relative pour déterminer l'apport de barrière de cette précouche. Elle est mesurée à 334 +/-13g/m<sup>2</sup>/24h. Après enduction de la couche de recouvrement on obtient une barrière inférieure à 150 g/m<sup>2</sup>/24h.

### Exemple 2

**[0085]** Le support fibreux est d'abord frictionné puis traité en ligne sur ses deux faces par size-press avec une composition pigmentaire bouche-pores contenant 100 parts sec de kaolin de type Amazon Premium (Cadam) et un mélange d'amidon Merifilm 104 (Tate&Lyle) et de latex de type DL950 (Dow) à hauteur de 20 parts sec par rapport au kaolin sec. Le traitement appliqué est de 5g/m<sup>2</sup> sec au total.

**[0086]** Il est ensuite enduit à l'aide d'une coucheuse à barre de Meyer avec une formulation contenant un mélange de charges lamellaires et de charges particulaires plus fines et un latex de nature chimique styrène-butadiène de Tg=7°C (DL950 de Dow Chemical) et séché sans contact sur un four à infra-rouge puis un four à air chaud. Il est ensuite enroulé en bobine sans autre traitement. Le poids sec de la précouche appliquée est de 7g/m<sup>2</sup> et sa formulation est donnée dans le tableau ci-dessous :

Matière	Référence/Nature	Fournisseurs	Parts	% massique
Topsperse GX-N	Dispersant	COATEX	0,2	0,2
Capim NP	Kaolin (charge lamellaire)	IMERYS	60,0	45,5
Hydrocarb 95	Carbonate de calcium (charge plus fine)	OMYA	40,0	30,4
Bacote 20	Réticulant	QUARRECHIM	1,5	1,1
DL950/Latex styrène-butadiène Tg 7°C	Latex styrène-butadiène Tg 7°C	DOW	30,0	22,8

**[0087]** La taille de particules à 95% en poids d'Hydrocarb 95, mesurée selon la méthode Sédigraph ISO13317-3, est inférieure à 2 microns.

**[0088]** La barrière à la vapeur d'eau est mesurée par un appareil de marque Mocon, de type Permatran 3/61 selon la norme ASTM F1249 à 38°C et 90% d'humidité relative pour déterminer l'apport de barrière de cette précouche. Elle est mesurée à 315 +/-9g/m<sup>2</sup>/24h. Après enduction de la couche de recouvrement on obtient une barrière inférieure à 150 g/m<sup>2</sup>/24h.

### Exemple 3 :

**[0089]** Un papier est produit en ligne dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Mais suite à la dépose de la précouche, il est enduit en ligne d'une couche de recouvrement constituée d'une dispersion de copolymère de PVdC (Diofan A297 de Solvay), et séché sans contact sur un four à infra-rouges puis un four à air chaud. Il est ensuite enroulé en bobine sans autre traitement et aucun collage entre spire n'est observé. Le poids sec de la couche de recouvrement est de 6.5g/m<sup>2</sup>.

**[0090]** La barrière à la vapeur d'eau est mesurée par un appareil de marque Mocon, de type Permatran 3/61 selon la norme ASTM F1249 à 38°C et 90% d'humidité relative. Elle est mesurée à 21,0 +/-2.4g/m<sup>2</sup>/24h.

**[0091]** Le scellage est ensuite simulé sur une thermoscelleuse de laboratoire en collant la face recouverte de la couche

## EP 3 186 442 B2

de recouvrement sur elle-même à 110°C, sous 3bars et pendant 0.5 seconde. Puis la force nécessaire pour détacher les papiers collés sur des échantillons de largeur de 15mm est ensuite mesurée sous un angle de 90 degrés selon la norme Tappi T540 à une vitesse de 100mm/min.

**[0092]** On obtient une force de scellage de 3.5N/15mm.

**[0093]** L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits.

**[0094]** En résumé, l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques avantageuses suivantes :

- le poids de la couche de recouvrement est strictement inférieur à 10g/m<sup>2</sup> en sec,
- la couche de recouvrement est constituée par un polymère thermoscellable,
- la ou les charge(s) lamellaire(s) et la ou les charge(s) plus fine(s) sont de même nature,
- le facteur de forme des particules de charge(s) lamellaire(s) est d'au moins 40, plus préférentiellement d'au moins 60,
- la ou les charge(s) plus fine(s) sont non lamellaire(s),
- la ou les charge(s) plus fine(s) sont lamellaire(s),
- la ou les charge(s) plus fine(s) ont une taille de particule à 95% en poids, inférieure à 2 microns, mesurée selon la méthode Sédigraph ISO 13317-3,
- la ou les charges lamellaires sont minérales,
- la ou les charge(s) plus fine(s) sont minérale(s),
- la ou les charge(s) lamellaire(s) sont choisie(s) parmi les kaolins et le talc et leurs mélanges,
- la ou les charge(s) plus fine(s) sont choisie(s) parmi les kaolins, carbonate de calcium, le sulfate de baryum, la silice, le dioxyde de titane et leurs mélanges,
- la ou les charge(s) plus fine(s) sont choisie(s) parmi les kaolins,
- le poids de charge(s) lamellaire(s) est supérieur à celui des charges plus fines,
- le pourcentage de charge(s) lamellaire(s), exprimé en poids sec, par rapport au total des charges, exprimé en poids sec, est compris entre 10 et 90%, préférentiellement entre 40 et 90% et encore plus préférentiellement entre 60 et 90%,
- le liant présente une température de transition vitreuse T<sub>g</sub> inférieure ou égale à 25°C et de manière plus préférée inférieure à 10°C,
- le liant est choisi parmi les latex de nature chimique styrène-butadiène, styrène-acrylique, acryliques, butyl-acrylate, butyl-arcylate-styrène-acrylonitrile, et leurs mélanges,
- le liant est choisi parmi les latex de nature chimique styrène-butadiène,
- le liant est introduit sous forme de latex,
- la précouche comporte plus de 25 parts en sec de liant par rapport au poids en charges à sec (100 parts), mieux 30 parts,
- le liant comporte un polymère de nature chimique non présente dans la couche de recouvrement,
- le papier comporte une couche d'imprimabilité sur la face du substrat opposée à celle portant la précouche et la couche de recouvrement,
- le substrat porte deux précouches identiques sur ses faces opposées,
- le substrat porte deux précouches de natures différentes sur ses faces opposées,
- une composition bouche-pores est appliquée sur le substrat, et la précouche est appliquée sur la composition bouche-pores, la composition bouche-pores étant appliquée de préférence par size-press ou film-press,
- le grammage du substrat fibreux est compris entre 25 et 180g/m<sup>2</sup>,
- le papier est thermoscellable, notamment à partir de 90°C, lorsque le scellage est effectué sur des pinces chaudes, sous 3 bars et durant 0.5s,
- la perméabilité à la vapeur d'eau du papier barrière est inférieure à 100 g/m<sup>2</sup>/24h.
- entre 30% et 80% en poids de particules lamellaires sont de taille inférieure ou égale à 2µm (mesurée selon la méthode Sédigraph ISO13317-3),
- le papier est thermoscellable, notamment sur lui-même, à une cadence de fabrication supérieure ou égale à 40 sacs par minute, sur des machine d'emballage verticales de type VFFS (Vertical Form, Fill and Seal), le long de lignes de scellage longitudinales de 330 mm par sac,
- le papier est thermoscellable sur lui-même avec une force de scellage supérieure ou égale à 2 N/15mm, mesurée sous un angle de 90 degrés selon la norme Tappi T540 à une vitesse de 100mm/min, lorsque le scellage est effectué sur des pinces chaudes, sous 3 bars, et durant 0,5 s,
- la température du substrat fibreux lors de l'application de la précouche est supérieure ou égale à 50°C,
- la température du substrat fibreux lors de l'application de la couche de recouvrement est supérieure ou égale à 70°C,
- le grammage final du papier est compris entre 45 et 200g/m<sup>2</sup>.

**[0095]** L'expression « comportant un » doit être compris comme étant synonyme de « comprenant au moins un ».

**Revendications**

1. Papier comportant :

5 - un substrat fibreux,  
 - une précouche comportant un liant et un mélange de charge(s) lamellaire(s) de facteur de forme d'au moins 15 et de charge(s) plus fine(s), notamment non lamellaire(s), dont la taille des particules est à 80% en poids inférieure à 2  $\mu\text{m}$  (mesurée selon la méthode Sédigraph ISO13317-3), le poids sec de charge(s) lamellaire(s) étant compris entre 3 et 58% du poids sec total de la précouche, le poids sec de charge(s) plus fine(s) étant compris entre 3 et 58% du poids sec total de la précouche, la précouche comportant au moins 15 parts en sec de liant par rapport au poids en charges à sec (100 parts),  
 10 - au moins une couche de recouvrement appliquée sur la précouche, la couche de recouvrement comportant un polymère thermoscellable, la couche de recouvrement étant sensiblement sans charge et/ou la couche de recouvrement étant l'unique couche recouvrant la précouche, la couche de recouvrement comportant un co-polymère à base de PVdC,  
 15 le papier présentant une perméabilité à la vapeur d'eau d'au plus 150g/m<sup>2</sup>/24h et de préférence inférieure à 100g/m<sup>2</sup>/24h, mesurée selon la norme ASTM F1249 dans des conditions dites tropicales de 38°C et 90% d'humidité relative,  
 20 la quantité de précouche étant inférieure ou égale à 12g/m<sup>2</sup> en poids sec, le poids de la couche de recouvrement ne dépassant pas 10g/m<sup>2</sup> en sec.

2. Papier selon la revendication 1, le poids de la couche de recouvrement étant strictement inférieur à 10 g/m<sup>2</sup>, la couche de recouvrement étant de préférence constituée par un polymère thermoscellable, la ou les charge(s) lamellaire(s) et la ou les charge(s) plus fine(s) étant de préférence de même nature.

3. Papier selon l'une des revendications précédentes, le facteur de forme des particules de charge(s) lamellaire(s) étant d'au moins 40, plus préférentiellement d'au moins 60, la ou les charge(s) plus fine(s) ayant une taille de particule à 95% en poids inférieure à 2 microns, mesurée selon la méthode Sédigraph ISO 13317-3, la ou les charges lamellaires étant de préférence minérales et/ou la ou les charge(s) plus fine(s) étant de préférence minérale(s).

4. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, la ou les charge(s) lamellaire(s) étant choisie(s) parmi les kaolins et le talc et leurs mélanges.

5. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, la ou les charge(s) plus fine(s) étant choisie(s) parmi les kaolins, carbonate de calcium, le sulfate de baryum, la silice, le dioxyde de titane et leurs mélanges.

6. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, le poids de charge(s) lamellaire(s) étant supérieur à celui des charges plus fines, le pourcentage de charge(s) lamellaire(s), exprimé en poids sec, par rapport au total des charges, exprimé en poids sec, étant de préférence compris entre 10 et 90%, préférentiellement entre 40 et 90% et encore plus préférentiellement entre 60 et 90%.

7. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, le liant présentant une température de transition vitreuse T<sub>g</sub> inférieure ou égale à 25°C et de manière préférentielle inférieure à 10°C, le liant étant de préférence choisi parmi les latex de nature chimique styrène-butadiène, styrène-acrylique, acryliques, butyl-acrylate, butyl-arcylate-styrène-acrylonitrile, et leurs mélanges, le liant étant notamment choisi parmi les latex de nature chimique styrène-butadiène.

8. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant dans la précouche plus de 25 parts en sec de liant par rapport au poids en charges à sec (100 parts), mieux 30 parts, le liant comportant de préférence un polymère de nature chimique non présente dans la couche de recouvrement.

9. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, le grammage du substrat fibreux étant compris entre 25 et 180g/m<sup>2</sup>.

10. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, le papier étant thermoscellable, notamment à partir de 90°C, lorsque le scellage est effectué sur des pinces chaudes, sous 3 bars et durant 0.5s.

11. Papier selon l'une quelconque des revendications précédentes, le grammage final du papier étant compris entre 45 et 200g/m<sup>2</sup>.
12. Emballage comportant un papier tel que défini à l'une des revendications 1 à 11, le papier étant de préférence thermoscellé sur lui-même, contenant de préférence un produit alimentaire.
13. Procédé de fabrication d'un papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel on applique sur un substrat fibreux une composition comportant un liant sous forme de latex et une dispersion d'un mélange de charge(s) lamellaire(s) de facteur de forme d'au moins 15 et de charge(s) plus fine(s) dont la taille des particules à 80% en poids est inférieure à 2 µm.

### Patentansprüche

#### 1. Papier umfassend:

- ein faseriges Substrat,  
 - eine Vorschicht, die ein Bindemittel und eine Mischung von (einem) lamellenförmigen Füllstoff(en) mit einem Formfaktor von mindestens 15 und von (einem) feineren, insbesondere nicht lamellenförmigen Füllstoff(en), dessen (deren) Teilchengröße bei 80 Gewichts-% kleiner als 2 µm ist (gemessen mit dem Verfahren "Sedigraph" nach ISO 13317-3), umfasst,  
 wobei die Trockenmasse des (der) lamellenförmigen Füllstoffs (Füllstoffe) zwischen 3 und 58 % der Gesamttrockenmasse der Vorschicht beträgt, wobei die Trockenmasse des (der) feineren Füllstoffs (Füllstoffe) zwischen 3 und 58 % der Gesamttrockenmasse der Vorschicht beträgt, wobei die Vorschicht mindestens 15 Trockenmasseanteile von Bindemittel umfasst, bezogen auf die Trockenmasse der Füllstoffe (100 Anteile),

- mindestens eine auf die Vorschicht aufgebrachte Abdeckungsschicht, wobei die Abdeckungsschicht ein heißsiegelbares Polymer umfasst, wobei die Abdeckungsschicht im Wesentlichen keinen Füllstoff enthält und/oder die Abdeckungsschicht die einzige Schicht ist, welche die Vorschicht bedeckt, wobei die Abdeckungsschicht ein Polymer auf der Basis von PVdC umfasst,

wobei das Papier eine Wasserdampfpermeabilität von höchstens 150 g/m<sup>2</sup>/24h und vorzugsweise von weniger als 100 g/m<sup>2</sup>/24h aufweist, gemessen gemäß der Norm ASTM F1249 unter sogenannten tropischen Bedingungen von 38 °C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit,  
 wobei die Vorschichtmenge kleiner oder gleich 12 g/m<sup>2</sup> in der Trockenmasse ist, wobei die Masse der Abdeckungsschicht 10 g/m<sup>2</sup> in der Trockenmasse nicht überschreitet.

2. Papier nach Anspruch 1, wobei die Masse der Abdeckungsschicht streng kleiner als 10 g/m<sup>2</sup> ist, wobei die Abdeckungsschicht vorzugsweise aus einem heißsiegelbaren Polymer besteht, wobei der oder die lamellenförmige(n) Füllstoff(e) und der oder die feinere(n) Füllstoff(e) vorzugsweise von derselben Natur sind.

3. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Formfaktor der Teilchen von (einem) lamellenförmigen Füllstoff(en) mindestens 40, stärker bevorzugt mindestens 60 beträgt, wobei der oder die feinere (n) Füllstoff(e) bei 95 Gewichts-% eine Teilchengröße aufweisen, die kleiner als 2 Mikrometer ist, gemessen mit dem Verfahren "Sedigraph" nach ISO 13317-3, wobei der oder die lamellenförmige(n) Füllstoff(e) vorzugsweise mineralisch ist (sind) und/oder wobei der oder die feinere(n) Füllstoff(e) vorzugsweise mineralisch ist (sind).

4. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der oder die lamellenförmige(n) Füllstoff(e) aus den Kaolinen und Talk und ihren Mischungen ausgewählt ist (sind).

5. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der oder die feinere(n) Füllstoff(e) aus den Kaolinen, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Siliziumoxid, Titandioxid und ihren Mischungen ausgewählt ist (sind).

6. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewicht des (der) lamellenförmigen Füllstoffs (Füllstoffe) größer als dasjenige der feineren Füllstoffe ist, wobei der prozentuale Anteil des (der) lamellenförmigen Füllstoffs (Füllstoffe), in Trockengewicht ausgedrückt, bezogen auf die Gesamtmenge der Füllstoffe, in Trockengewicht ausgedrückt, vorzugsweise zwischen 10 und 90 %, besser zwischen 40 und 90 % und noch stärker bevorzugt

zwischen 60 und 90 % liegt.

- 5 7. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
wobei das Bindemittel eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  aufweist, die kleiner oder gleich  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und vorzugsweise  
kleiner als  $10\text{ }^\circ\text{C}$  ist, wobei das Bindemittel vorzugsweise aus den Latizes chemischer Art Styrol-Butadien, Styrol-  
Acryl, Acryl, Butyl-Acrylat, Butyl-Acrylat-Styrol-Acrylnitril und ihren Mischungen ausgewählt ist, wobei das Bindemittel  
insbesondere aus den Latizes chemischer Art Styrol-Butadien ausgewählt ist.
- 10 8. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welches in der Vorschicht mehr als 25 Trockenmasseanteile  
von Bindemittel umfasst, bezogen auf die Trockenmasse der Füllstoffe (100 Anteile), besser 30 Anteile, wobei das  
Bindemittel vorzugsweise ein Polymer chemischer Art umfasst, das in der Abdeckungsschicht nicht vorhanden ist.
- 15 9. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Flächengewicht des faserigen Substrats zwischen  
25 und  $180\text{ g/m}^2$  beträgt.
- 20 10. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Papier heißsiegelbar ist, insbesondere ab  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  
wenn das Siegeln auf heißen Zangen, bei 3 bar und während 0,5 s durchgeführt wird.
- 25 11. Papier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das endgültige Flächengewicht des Papiers zwischen  
45 und  $200\text{ g/m}^2$  beträgt.
- 30 12. Verpackung, die ein Papier umfasst, wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert, wobei das Papier vorzugsweise  
auf sich selbst heißgesiegelt ist, und welche vorzugsweise ein Lebensmittel enthält.
- 35 13. Verfahren zur Herstellung eines Papiers nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei auf ein faseriges Substrat eine  
Zusammensetzung aufgebracht wird, die ein Bindemittel in Form von Latex und eine Dispersion einer Mischung  
von (einem) lamellenförmigen Füllstoff(en) mit einem Formfaktor von mindestens 15 und von (einem) feineren  
Füllstoff(en), dessen (deren) Teilchengröße bei 80 Gewichts-% kleiner als  $2\text{ }\mu\text{m}$  ist, umfasst.

## Claims

1. Paper comprising:
- 35 - a fibrous substrate,  
- a pre-layer comprising a binder and a mixture of lamellar filler(s) having a form factor of at least 15 and finer  
filler(s), in particular non-lamellar filler(s), the particle size of which at 80 wt.% is less than  $2\text{ }\mu\text{m}$  (measured  
according to the SediGraph method ISO 13317-3), the lamellar filler dry weight being between 3 and 58% of  
40 the total dry weight of the pre-layer, the finer filler dry weight being between 3 and 58% of the total dry weight  
of the pre-layer, the pre-layer comprising at least 15 parts dry binder to dry filler weight (100 parts),  
- at least one cover layer applied to the pre-layer, the cover layer comprising a heat-sealable polymer, the cover  
layer being substantially without filler and/or the cover layer being the only layer covering the pre-layer, the  
cover layer comprising a PVdC-based copolymer, the paper having a permeability to water vapour of at most  
45  $150\text{g/m}^2/24\text{h}$  and preferably less than  $100\text{g/m}^2/24\text{h}$ , measured according to the ASTM F1249 standard in so-  
called tropical conditions at  $38\text{ }^\circ\text{C}$  and 90% relative humidity,  
the quantity of pre-layer being less than or equal to  $12\text{g/m}^2$  by dry weight, the dry weight of the cover layer not  
exceeding  $10\text{g/m}^2$ .
- 50 2. Paper according to claim 1, the weight of the cover layer being strictly less than  $10\text{ g/m}^2$ , the cover layer preferably  
being composed of a heat-sealable polymer, the lamellar filler(s) and the finer filler(s) preferably being of the same  
kind.
- 55 3. Paper according to any of the preceding claims, the form factor of the lamellar filler particles being at least 40,  
more preferably at least 60, the finer filler(s) having a particle size at 95 wt.% of less than 2 microns, measured  
according to the SediGraph method ISO 13317-3, the lamellar filler(s) preferably being mineral and/or the finer  
filler(s) preferably being mineral.

## EP 3 186 442 B2

4. Paper according to any of the preceding claims, the lamellar filler(s) being chosen from among kaolins and talc and mixtures thereof.
5. Paper according to any of the preceding claims, the finer filler(s) being chosen from among kaolins, calcium carbonate, barium sulphate, silica, titanium dioxide and mixtures thereof.
6. Paper according to any of the preceding claims, the lamellar filler weight being greater than that of the finer fillers, the percentage of lamellar filler(s), expressed in dry weight, with respect to the total of the fillers, expressed in dry weight, preferably being between 10 and 90%, preferably between 40 and 90% and even more preferably between 60 and 90%.
7. Paper according to any of the preceding claims, the binder having a glass transition temperature  $T_g$  of less than or equal to 25°C and preferably less than 10°C, the binder preferably being chosen from among the chemical latexes styrene-butadiene, styrene-acrylic, acrylics, butyl-acrylate, butyl-acrylate-styrene-acrylonitrile and mixtures thereof, the binder in particular being chosen from among the chemical latexes styrene-butadiene.
8. Paper according to any of the preceding claims, comprising in the pre-layer more than 25 parts dry binder to dry filler weight (100 parts), better 30 parts, the binder preferably comprising a chemical polymer not present in the cover layer.
9. Paper according to any of the preceding claims, the grammage of the fibrous substrate being between 25 and 180g/m<sup>2</sup>.
10. Paper according to any of the preceding claims, the paper being heat-sealable, in particular from 90°C, when the sealing is carried out on hot pliers, at 3 bars and for 0.5s.
11. Paper according to any of the preceding claims, the final grammage of the paper being between 45 and 200g/m<sup>2</sup>.
12. Packaging comprising paper of the like defined in any of claims 1 to 11, the paper preferably being heatsealed to itself, preferably containing a food product.
13. Method for manufacturing paper according to any of claims 1 to 11, wherein a composition comprising a binder in the form of latex and a dispersion of a mixture of lamellar filler(s) having a form factor of at least 15 and finer filler(s) of which the particle size at 80 wt.% is less than 2 µm is applied to a fibrous substrate.

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

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

**Documents brevets cités dans la description**

- US 2653870 A [0005]
- WO 2011056130 A [0006]
- US 2004121079 A1 [0013]
- WO 2010052571 A2 [0013]
- US 2014113080 A1 [0013]
- WO 2009112255 A1 [0013]
- WO 2009117040 A1 [0028]
- US 4018647 A [0043]

**Littérature non-brevet citée dans la description**

- *Imerys Technical Guide, Pigments for Paper*, Mai 2008 [0028]