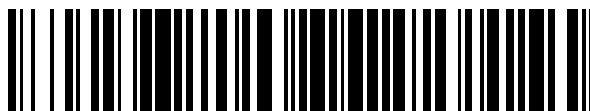


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 905**

51 Int. Cl.:

D21H 17/13 (2006.01)

D21H 17/18 (2006.01)

D21H 17/20 (2006.01)

B42D 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 12824715 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2015 EP 2794989**

54 Título: **Hoja de papel resistente al arrugado**

30 Prioridad:

21.12.2011 FR 1162208

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.03.2016

73 Titular/es:

**ARJOWIGGINS SECURITY (100.0%)
32 avenue Pierre Grenier
92100 Boulogne Billancourt, FR**

72 Inventor/es:

SARRAZIN, PIERRE

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 562 905 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Hoja de papel resistente al arrugado.

5 La invención se refiere a una hoja de papel resistente al arrugado, así como a su procedimiento de fabricación. En el sentido de la invención, "resistente al arrugado" significa que la hoja tiene, tras el arrugado, un marcado débil en el pliegue.

10 Como los billetes de banco están expuestos durante su vida útil a numerosas manipulaciones, constantemente se busca mejorar su durabilidad y con este fin en particular, reforzar su resistencia mecánica.

15 De manera general, se constata que tras numerosas manipulaciones, los billetes de banco tienen una apariencia arrugada y/o plegada. Ahora bien, las zonas arrugadas presentan unos pliegues profundos e irreversibles, que al final dan lugar frecuentemente a desgarros. Así, la presencia de pliegues fragiliza y reduce la vida útil de los billetes de banco. Además, la presencia de pliegues dificulta el tratamiento automatizado de estos billetes de banco, por ejemplo cuando tienen lugar verificaciones de autenticidad o de deterioro en máquinas de clasificación.

20 En particular en unos sustratos provistos de una capa "barrera", en particular en unos billetes de banco, estas zonas arrugadas dan lugar a una debilitación de dicha capa "barrera" que permite la penetración de "suciedad".

Por "capa barrera" se entiende una capa que obstruye los poros del sustrato considerado, por ejemplo una hoja de papel, y dedicada a conferir a este soporte una protección reforzada. Esta capa puede ser hidrófoba y/u oleófoba.

25 Por "suciedad" se entienden en particular unos líquidos acuosos u oleaginosos, o también unas partículas submilimétricas, así como sus mezclas.

30 Se ha obtenido un primer aumento de la resistencia al arrugado relacionado con el mantenimiento de una porosidad nula después del arrugado por medio de la incorporación en el material celulósico dedicado a formar el documento de seguridad de un látex floculado. Como se describe en el documento FR 2 916 768, el látex está floculado en los intersticios de la capa fibrosa, confiriéndole así una elasticidad localizada y por lo tanto un aumento de la resiliencia.

Sin embargo, sería ventajoso poder reforzar esta resistencia al arrugado mejorando otras características y en particular disminuyendo el marcado en el pliegue.

35 Según uno de sus aspectos, la presente invención tiene por lo tanto como objetivo proporcionar un documento de seguridad a base de fibras celulósicas que presente una resistencia al arrugado reforzada tanto en términos de resiliencia como de marcado en el pliegue.

40 Según otro de sus aspectos, el objetivo de la presente invención es proporcionar un documento de seguridad a base de fibras celulósicas cuyas propiedades mecánicas no sean alteradas por el tratamiento que tiene como objetivo reforzar su resistencia al arrugado.

45 Según también otro de sus aspectos, el objetivo de la presente invención es proporcionar un documento de seguridad capaz de satisfacer, por otro lado, de manera conveniente todas las obligaciones de fabricación de papel.

50 Así, la invención se refiere, según uno de sus aspectos, a una hoja de papel con alta resistencia al arrugado y al plegado, en particular para la fabricación de billetes de banco, que comprende un sustrato fibroso impregnado en el núcleo por lo menos por un aglutinante polimérico hidroxilado caracterizado por que dicho aglutinante y las fibras de dicho sustrato están por lo menos en parte unidos de manera covalente a por lo menos un derivado siloxano.

Por "impregnación en el núcleo" se entiende que el aglutinante polimérico hidroxilado se establece en profundidad en el sustrato y se encuentra también en la superficie. Así, las fibras del sustrato se encuentran esencialmente en contacto con el aglutinante polimérico hidroxilado.

55 Según una variante, dicho sustrato fibroso está también impregnado en el núcleo por lo menos por un derivado siloxano.

60 Ciertamente, la publicación de Noureddine Abidi *et al.* (Textile Journal Research, Vol 77(9):668-674) propone ya impregnar unos soportes tejidos, como los tejidos con vinilmetoxisilano, con vistas a incrementar su resistencia al arrugado.

65 Sin embargo, como se desprende a partir de los ejemplos siguientes, el tratamiento de un sustrato fibroso de tipo papel únicamente con un derivado silanol en las condiciones recomendadas en este documento, resulta perjudicial para las propiedades mecánicas del soporte papel así obtenido.

De manera sorprendente, los inventores han constatado que, en contrapartida, la utilización de silanol en asociación

con un aglutinante polimérico hidroxilado, tal como alcohol polivinílico (PVA), permitía superar esta disminución significativa de la resistencia mecánica.

5 Ventajosamente, y como se desprende de los ejemplos siguientes, las hojas de papel según la invención manifiestan, contra todo pronóstico, una buena resistencia al arrugado, tanto en términos de resiliencia como de marcado en el pliegue, sin alterar sus características mecánicas.

10 La invención se refiere asimismo, según otro de sus aspectos, a un procedimiento de fabricación de una hoja de papel con alta resistencia al arrugado y al plegado, en particular para la fabricación de billetes de banco tal como se ha descrito anteriormente, a partir de un sustrato fibroso que comprende

(i) la impregnación de dicho sustrato con una solución acuosa de un aglutinante polimérico hidroxilado, en particular en una proporción que varía del 1 al 10% en peso seco con respecto al peso de las fibras en seco,

15 (ii) la impregnación de dicho sustrato con una solución acuosa de por lo menos un derivado silanol, y

(iii) el secado del sustrato modificado según las etapas (i) y (ii),

20 pudiendo la etapa (ii) ser realizada previamente, simultáneamente, o consecutivamente a la etapa (i).

Preferentemente, la etapa (ii) se realiza simultánea o consecutivamente a la etapa (i).

Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a una estructura multicapa que comprende una hoja de papel tal como se ha descrito anteriormente.

25 Así, una estructura multicapa puede estar formada por una superposición de varias capas de naturaleza química idéntica o diferente, estando por lo menos una de ellas representada por una hoja de papel según la invención.

30 Por ejemplo, puede tratarse de una estructura formada por una hoja de papel de acuerdo con la invención, estando esta última revestida en una de sus caras externas, incluso en las dos, con una película plástica.

35 Según también otro de sus aspectos, la invención se refiere a la utilización de un derivado silanol como agente de insolubilización en la industria papelera. Un agente de insolubilización permite evitar la solubilización del polímero hidroxilado presente en el papel cuando tiene lugar un contacto de larga duración con una solución acuosa (agua). Este agente está constituido por funciones químicas que reaccionan, cuando son sometidas a una energía térmica, con las funciones hidroxilos del polímero hidroxilado.

40 Según también otro de sus aspectos, la invención se refiere a la utilización de un derivado silanol como agente de encolado en la industria papelera. Un agente de encolado permite aportar carácter hidrofóbico al sustrato fibroso tratado, con el fin de mejorar la repulsión por el sustrato de las soluciones acuosas (agua) puestas en contacto con el mismo.

45 Contra todo pronóstico, los inventores han constatado en efecto que los derivados de silanol, en particular tales como los definidos a continuación, resultan eficaces para aumentar la insolubilización del aglutinante polimérico hidroxilado, permitiendo al mismo tiempo la obtención de una hoja de papel resistente al agua. Los inventores han constatado también que la insolubilización gracias a los derivados de silanol aumenta particularmente cuando la etapa (ii) del procedimiento definido a continuación se realiza simultánea o consecutivamente a la etapa (i).

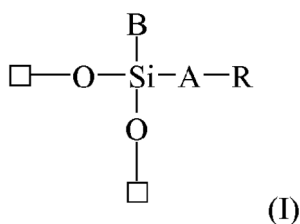
50 Por otra parte, estos derivados de silanol están, ventajosamente, desprovistos de efectos adversos, en particular en términos de toxicidad, en oposición, en particular, a las resinas poliamida-epiclorhidrina o poliamina-amida-epiclorhidrina, clásicamente consideradas para esta función en la industria papelera.

Derivado siloxano

55 Como se ha precisado anteriormente, en el sentido de la invención, un derivado de siloxano abarca cualquier compuesto que comprende por lo menos un átomo de silicio ligado a por lo menos un átomo de oxígeno. Se obtienen a partir de derivados silanol según la invención que han reaccionado con unas fibras, otros derivados silanol y/o el aglutinante polimérico hidroxilado.

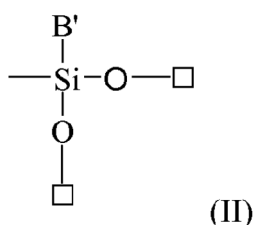
60 Precisamente, frente a la presencia de derivados siloxano ligados por lo menos en parte al aglutinante polimérico hidroxilado y a unas fibras que la constituyen, la hoja de papel según la invención presenta unas bandas de absorción infrarroja características de los enlaces C-O-Si, en los que C proviene de la celulosa o de un aglutinante polimérico hidroxilado. Estas bandas se observan respectivamente entre 1100 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} .

65 Ventajosamente, en el marco de la invención, este derivado de siloxano responde a la fórmula (I)



en la que:

- 5
- \square representa un enlace covalente con una fibra, otro átomo de silicio o el aglutinante polimérico hidroxilado,
 - A representa un grupo hidrocarbonado divalente, saturado o no, pudiendo estar la cadena hidrocarbonada, llegado el caso, interrumpida por uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno, de azufre o de fósforo, y sustituida por uno o varios grupo(s) hidrocarbonados que comprenden uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno, de azufre, de fósforo y de halógeno, en particular de flúor y/o por uno o varios grupo(s) cíclico(s) de C3 a C6 o aromático(s) y cuya cadena hidrocarbonada puede estar, llegado el caso, interrumpida por uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno, de azufre o de fósforo,
- 10
- B representa
- 15
- un enlace $\text{—O—}\square$, o
 - un halógeno, o
- 20
- un grupo hidrocarbonado, saturado o no, lineal o ramificado o cíclico, que posee o no uno o varios grupo(s) cíclico(s) y cuya cadena hidrocarbonada puede estar interrumpida por uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno o de azufre,
- 25
- R representa
 - un átomo de hidrógeno,
 - un átomo de halógeno y preferentemente de flúor, o
 - un motivo de fórmula (II)



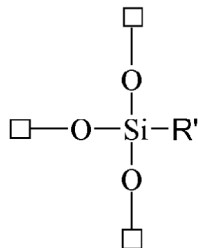
- 30
- en la que B' representa
- 35
- un enlace $\text{—O—}\square$, o
 - un halógeno, o
 - un grupo hidrocarbonado, saturado o no, lineal o ramificado o cíclico, que posee o no uno o varios grupo(s) cíclico(s) y cuya cadena hidrocarbonada puede estar interrumpida por uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno o de azufre.
- 40

En el sentido de la presente invención, el término "grupo hidrocarbonado" o "cadena hidrocarbonada" designa más particularmente un grupo lineal o ramificado de C1 a C30, en particular de C1 a C18.

- 45
- Según una primera variante de realización preferida, B representa un enlace $\text{—O—}\square$ y R representa un átomo de hidrógeno o de flúor en la fórmula I de derivado siloxano.

- 50
- En este modo de realización, A representa ventajosamente un grupo hidrocarbonado divalente, saturado o insaturado, pudiendo la cadena hidrocarbonada estar interrumpida por uno o varios átomo(s) de oxígeno, llegado el caso, sustituida por un grupo epóxido.

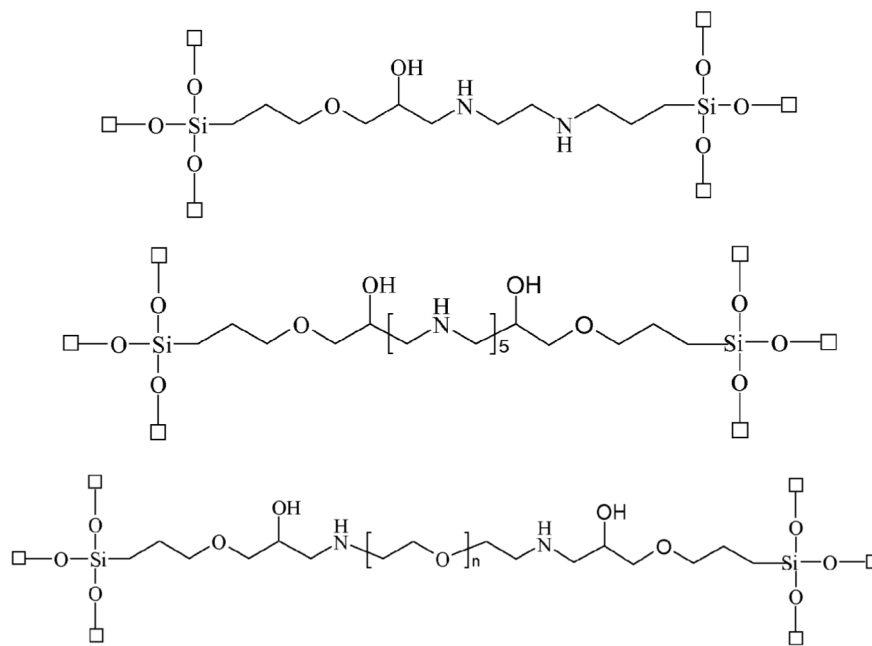
A título ilustrativo y no limitativo de estos derivados siloxano, se pueden citar en particular los derivados siguientes:



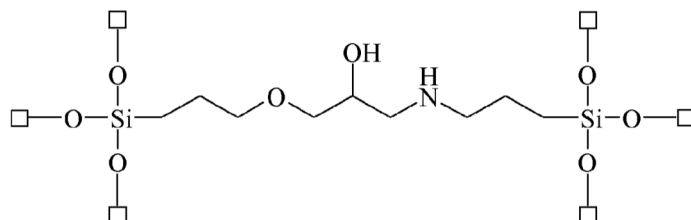
5 en la que R' representa un motivo -CH=CH₂ o una cadena hidrocarbonada, llegado el caso sustituida con uno o varios átomo(s) de flúor, un grupo epóxido o una cadena hidrocarbonada interrumpida por uno o varios átomo(s) de oxígeno y funcionalizada con un grupo epóxido.

10 Según una segunda variante de realización preferida, R representa el motivo de fórmula (II) tal como se ha descrito anteriormente, y B y B' representan un enlace —O—□. En este modo de realización, A comprende ventajosamente uno o varios átomo(s) de nitrógeno y/o de oxígeno.

15 A título ilustrativo y no limitativo de los derivados siloxano presentes en el sustrato fibroso de la hoja de papel según la invención, se pueden citar en particular los derivados siguientes:



20 variando n de 2 a 10 y preferentemente de 2 a 7



25 representando □ un enlace covalente con una fibra, otro átomo de silicio o el aglutinante polimérico hidroxilado.

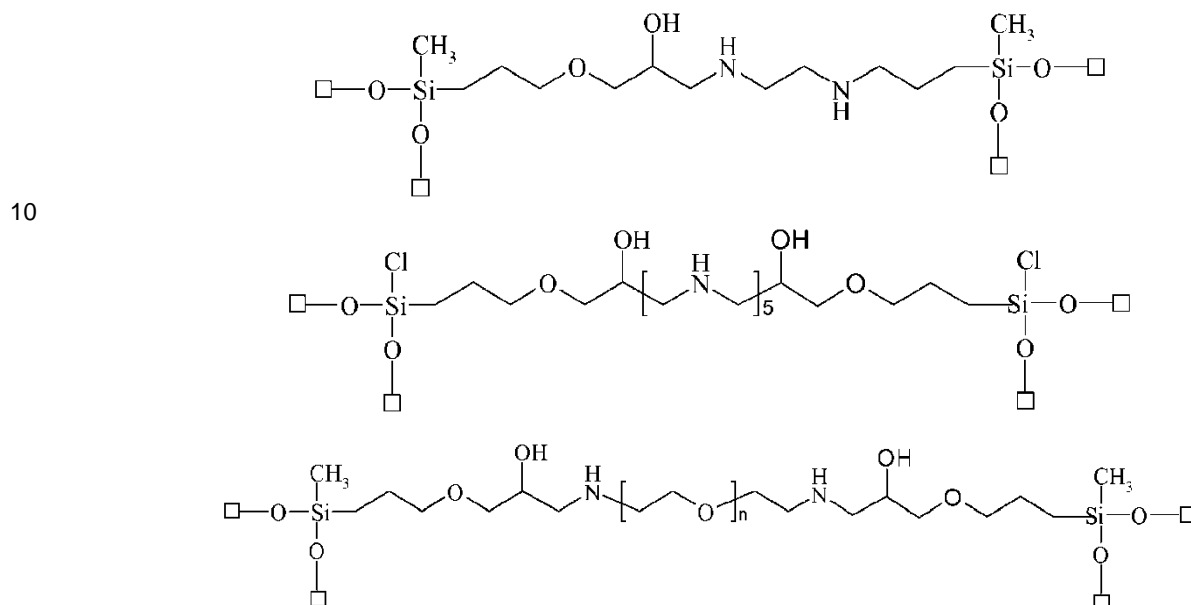
30 Según una tercera variante de realización preferida, R representa el motivo de fórmula (II) tal como se ha descrito anteriormente, y B y B' representan:

- un halógeno, o

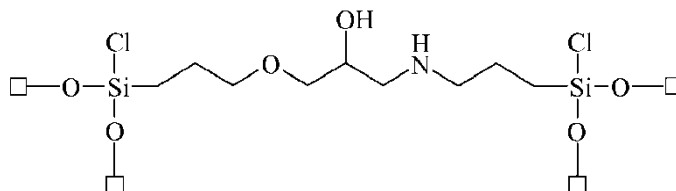
- un grupo hidrocarbonado monovalente, saturado o no, lineal o ramificado o cíclico, que posee o no uno o varios grupo(s) cíclico(s) y cuya cadena hidrocarbonada puede estar interrumpida por uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno o de azufre.

5 En este modo de realización, A comprende ventajosamente uno o varios átomo(s) de nitrógeno y/o de oxígeno.

A título ilustrativo y no limitativo de tales derivados siloxano, se pueden citar en particular los derivados siguientes:



15 variando n de 2 a 10 y preferentemente de 2 a 7



20 representando □ un enlace covalente con una fibra, otro átomo de silicio o el aglutinante polimérico hidroxilado.

El derivado siloxano puede estar presente en el sustrato fibroso en una proporción que varía del 5 al 30%, y en particular del 10 al 20% en peso seco con respecto al peso total de las fibras en seco.

25 El derivado siloxano puede estar presente en el sustrato fibroso en una proporción que varía del 100 al 350% y en particular del 200 al 300% en peso seco con respecto al peso total de aglutinante polimérico hidroxilado.

Ligante polimérico hidroxilado

30 El aglutinante polimérico hidroxilado según la invención comprende por lo menos un grupo hidroxilo, y ventajosamente más de un grupo hidroxilo.

El aglutinante polimérico hidroxilado que impregna el sustrato es preferentemente a base de alcohol polivinílico (PVA), de almidón, de pululano, de metacrilato de polihidroxi-alquilo, de poliglicerol-monometacrilato o de un polisacárido.

35 Preferentemente, es a base de PVA.

Dicho aglutinante polimérico hidroxilado está en una proporción que varía del 1 al 10% en peso seco con respecto al peso total de las fibras en seco.

40 El compuesto considerado para formar el aglutinante polimérico generalmente es puesto en contacto con el sustrato fibroso en forma de una preparación acuosa, preferentemente en línea en la máquina de papel, preferentemente con la ayuda de una impregnadora y/o de un dispositivo de pulido.

El alcohol polivinílico puede estar, por ejemplo, disuelto en agua a una cantidad del 1% al 10% en masa, preferentemente entre el 3% y el 6%, antes de la impregnación del sustrato papel.

5 Para aplicar la preparación acuosa de PVA, se puede utilizar una impregnadora y/o un dispositivo de pulido en línea, que comprende en particular unos rodillos de predosificación, unos rodillos grabados, unos rodillos de transferencia antes de la dosificación en la salida.

10 Otra alternativa puede consistir en empapar el sustrato fibroso en un baño acuoso que contiene el compuesto destinado a formar el aglutinante polimérico.

Llegado el caso, la solución acuosa que contiene este aglutinante polimérico hidroxilado puede estar complementada además con otros aditivos utilizados habitualmente en la industria papelera.

15 Sustrato fibroso

El sustrato útil para la realización de la presente invención puede ser cualquier papel o no tejido adecuado para la fabricación de papel y más particularmente de documentos de seguridad, tal como billetes de banco.

20 Esto engloba los papeles fibrosos no tejidos, que comprenden unas fibras naturales, en particular celulósicas o unas fibras sintéticas o también una mezcla de fibras naturales y sintéticas.

En particular, dichas fibras pueden ser unas fibras celulósicas mezcladas con unas fibras sintéticas.

25 Entre las fibras naturales, se pueden citar las fibras de madera, por ejemplo de frondosos, de resinosos o sus mezclas, de eucalipto, de algodón, de bambú, de viscosa, de paja, de abacá, de esparto, de cáñamo, de yute, de lino, de sisal o sus mezclas.

30 Las fibras pueden ser blanqueadas, semi-blanqueadas o no blanqueadas.

Entre las fibras sintéticas, se pueden citar las fibras de poliéster, de poliamida, de rayón y de viscosa.

Las fibras pueden ser cortas o largas.

35 Las fibras pueden presentar una longitud media que varía de 0,1 a 30 mm, en particular de 1 a 15 mm.

Según un modo de realización de la invención, el sustrato fibroso puede estar constituido por ejemplo únicamente por fibras celulósicas.

40 Preferentemente, según otro modo de realización de la invención, las fibras que entran en la composición de la hoja pueden comprender unas fibras sintéticas. Este modo de realización es particularmente ventajoso, ya que permite mejorar aún más las propiedades de resistencia al desgarro de la hoja según la invención.

45 En particular, las hojas de papel según la invención que comprenden unas fibras sintéticas, presentan una resistencia al desgarro superior a 1300 mN.

Según un sub-modo de este modo de realización de la invención, las fibras sintéticas están en una proporción que varía del 5 al 30% en peso seco con respecto al peso total de las fibras.

50 Según otro sub-modo de este modo de realización de la invención, la hoja comprende unas fibras de algodón en una proporción de por lo menos el 70% en peso seco con respecto al peso total de las fibras, y unas fibras sintéticas en una proporción que varía del 10 al 30% en peso seco con respecto al peso total de las fibras, siendo la suma total de las fibras de algodón y de las fibras sintéticas igual al 100%.

55 Según también otro sub-modo de este modo de realización de la invención, dichas fibras sintéticas se seleccionan de entre unas fibras de poliamida y/o las fibras de poliéster. Puede tratarse, por ejemplo, de fibras de poliamida 6-6 o de fibras de poliéster comercializadas en particular por la compañía Kuraray bajo el nombre comercial de EP 133.

60 Según la invención, el sustrato fibroso puede estar, por ejemplo, constituido por fibras celulósicas y por fibras sintéticas de poliamida 6-6, ventajosamente en una proporción del 90% en peso de fibras celulósicas con respecto al peso total de fibras en seco.

65 Según también otro modo de realización de la invención, el sustrato fibroso según la invención puede comprender además un látex floculado, en particular en una proporción que varía del 6 al 50% en peso con respecto al peso total de fibras en seco, ventajosamente en una proporción del 10% en peso con respecto al peso total de fibras en seco.

Las hojas de papel según la invención, que comprenden tal látex floculado, pueden ser preparadas según la patente FR 2 916 768.

5 El sustrato fibroso puede presentar, como papel terminado y seco, antes del tratamiento según la invención, un gramaje comprendido entre 20 y 120 g/m² y un grosor que varía de 30 a 180 µm.

Según una variante de realización, el sustrato fibroso considerado según la invención puede comprender una o varias filigranas y/o uno o varios elementos de seguridad.

10 Entre los elementos de seguridad que pueden ser incorporados en el sustrato fibroso, algunos son detectables a simple vista, a la luz del día o con luz artificial, sin utilización de un aparato particular. Estos elementos de seguridad comprenden por ejemplo unas fibras o "planchettes" coloreadas, unos hilos impresos o metalizados total o parcialmente. Estos elementos de seguridad se denominan de primer nivel.

15 Otros tipos de elementos de seguridad suplementarios son detectables sólo con la ayuda de un aparato relativamente simple, tal como una lámpara que emite en el ultravioleta (UV) o el infrarrojo (IR). Estos elementos de seguridad comprenden, por ejemplo, unas fibras, unas "planchettes", unas bandas, unos hilos o unas partículas. Estos elementos de seguridad pueden ser visibles a simple vista o no, siendo, por ejemplo, luminiscentes bajo una iluminación de una lámpara de Wood que emite en una longitud de onda de 365 nm. Estos elementos de seguridad se denominan de segundo nivel.

20 Otros tipos de elementos de seguridad necesitan para su detección un aparato de detección más sofisticado. Estos elementos de seguridad son capaces, por ejemplo, de generar una señal específica cuando son sometidos, de manera simultánea o no, a una o varias fuentes de excitación exterior. La detección automática de la señal permite autenticar, llegado el caso, el documento. Estos elementos de seguridad comprenden, por ejemplo, unos trazadores que se presentan en forma de materias activas, de partículas o de fibras, capaces de generar una señal específica cuando estos trazadores son sometidos a una excitación óptica, eléctrica, magnética o electromagnética. Estos elementos de seguridad se denominan de tercer nivel.

30 Así, según un modo de realización preferido de la invención, la hoja de papel tal como se ha descrito anteriormente es un documento de seguridad.

35 A título ilustrativo y no limitativo de los documentos de seguridad que entran en el campo de aplicación de la presente invención, se pueden citar en particular un pasaporte, un documento de identidad, un medio de pago, en particular un billete de banco, un bono de compra, un cheque, un bono de valor, una tarjeta de crédito, un tique de acceso a manifestaciones deportivas o un certificado de autenticidad. Un documento de seguridad según la invención puede también comprender una cartilla.

40 Preferentemente, un documento de seguridad según la invención es un billete de banco.

45 El sustrato fibroso puede ser obtenido previamente sobre una mesa inclinada, "former", una mesa plana (Fourdrinier) o de forma redonda, o cualquier otra herramienta capaz de formar una napa de fibras a partir de su mezcla por vía seca como según las tecnologías "dry-laid" (vía seca) o de su mezcla en suspensión en agua por vía húmeda, como según las tecnologías "wet-laid" (vía húmeda). El sustrato puede ser obtenido, por ejemplo, gracias a una suspensión acuosa en cualquier proporción de fibras naturales y/o sintéticas. Estas fibras, una vez puestas en suspensión, son preferentemente refinadas y complementadas por unos adyuvantes bien conocidos por el experto en la materia que permiten su realización. En particular, se pueden utilizar unos anti-espumantes, unos agentes de retención, unos aglutinantes, unos pigmentos, unas cargas minerales, unos agentes de resistencia en el estado húmedo y unos agentes de encolado. Esta mezcla fibrosa puede después ser escurrida sobre una tela para llegar a la formación del sustrato fibroso esperado que se seca después antes de ser tratado de acuerdo con la invención, en línea.

Capa externa

55 Según otro modo de realización de la invención, la hoja de seguridad puede comprender además una capa externa.

60 Esta capa externa, aplicada sobre por lo menos una cara de una hoja, es bien conocida por el experto en la materia y permite, por ejemplo, reforzar las propiedades de durabilidad de la hoja. La composición de dicha capa está, por ejemplo, descrita en la solicitud EP 1 319 104.

La capa externa es inicialmente, de manera preferida, una preparación en fase acuosa, en particular una emulsión o una dispersión.

65 La capa de imprimación externa es preferentemente a base de poliuretano.

El poliuretano se aplica, preferentemente, en forma de dispersión acuosa de partículas de poliuretano o pro-

poliuretano.

El poliuretano puede estar presente en la composición destinada a formar la capa externa en un contenido másico comprendido entre el 40 y el 100%, con respecto al peso total de la composición.

La composición destinada a formar la capa externa puede comprender un reticulante seleccionado de entre los isocianatos, las carbodiimidas o las aziridinas. El reticulante puede estar en un contenido másico, en peso seco, comprendido entre el 1 y el 15%, mejor del 1 al 3%, con respecto al peso total de la composición antes del revestimiento.

La composición destinada a formar la capa externa comprende también, preferentemente, una carga mineral seleccionada de entre la sílice, el caolín, el talco o el carbonato de calcio.

La composición destinada a formar la capa externa comprende asimismo, preferentemente, una carga en una proporción másica en peso seco comprendida entre el 1 y el 60%, mejor entre el 3 y el 10%, con respecto al peso total de la composición.

Procedimiento

Como se desprende de lo expuesto anteriormente, la hoja de papel según la invención se puede obtener según el procedimiento que comprende

(i) la impregnación de dicho sustrato con una solución acuosa de un aglutinante polimérico hidroxilado, en particular en una proporción que varía del 1 al 10% en peso seco con respecto al peso de las fibras en seco,

(ii) la impregnación de dicho sustrato con una solución acuosa de por lo menos un derivado silanol, y

(iii) el secado del sustrato modificado según las etapas (i) y (ii),

pudiendo la etapa (ii) ser realizada previamente, simultáneamente o consecutivamente a la etapa (i).

Preferentemente, la etapa (ii) se realiza simultáneamente y/o consecutivamente a la etapa (i).

En esta última alternativa, el término "y" significa que el sustrato puede sufrir una 1ª impregnación con una solución acuosa de un aglutinante polimérico hidroxilado y de por lo menos un derivado silanol, y después una 2ª impregnación con, únicamente, una solución acuosa de por lo menos un derivado silanol.

Si las etapas son consecutivas, se realiza una etapa suplementaria de secado entre las etapas (i) y (ii).

Silanol

Como se detalla a continuación, los silanoles pueden ser de tipo monopodal o dipodal.

Por "silanol monopodal" se entiende un silanol que comprende un único átomo de silicio, estando éste ligado a por lo menos un grupo hidroxilo.

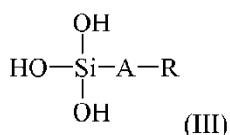
Por "silanol dipodal" se entiende un silanol que comprende dos átomos de silicio, estando cada uno ligado a por lo menos un grupo hidroxilo.

Los silanoles monopodales susceptibles de ser utilizados según la invención pueden ser o no obtenidos previamente por una reacción de hidrólisis de un alcoxisilano correspondiente. Esta reacción entra dentro de las competencias del experto en la materia.

Ventajosamente, los alcoxisilanos utilizados en reacciones de hidrólisis con el fin de proporcionar unos silanoles monopodales en el sentido de la invención son unos trialcoxisilanos.

Asimismo, la síntesis de los silanoles dipodales entra dentro de las competencias del experto en la técnica.

Según una primera variante de realización de la invención, el sustrato puede ser puesto en contacto con un derivado silanol de fórmula (III):



en la que - A representa un grupo hidrocarbonado divalente, saturado o no, la cadena hidrocarbonada puede, llegado el caso, estar interrumpida por uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno, de azufre o de fósforo, y sustituida por uno o varios grupo(s) hidrocarbonado(s) que comprenden uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno, de azufre, de fósforo y de halógeno, en particular de flúor y/o por uno o varios grupo(s) cíclico(s) hidrocarbonado(s) y cuya cadena hidrocarbonada puede, llegado el caso, estar interrumpida por uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno, de azufre o de fósforo.

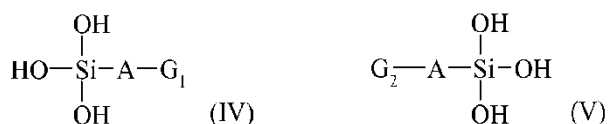
Ventajosamente, el motivo A-R es inerte frente a las fibras y al aglutinante polimérico asociado.

Por otro lado, cuando el silanol se obtiene según una reacción de hidrólisis de un alcoxisilano, preferentemente el motivo A-R presente en el alcoxisilano es tal que no resulta perjudicial para la reacción de hidrólisis. Así, se deben evitar unos motivos A-R estéricamente voluminosos y/o muy hidrófobos.

Tener en cuenta estas exigencias entra dentro, claramente, de las competencias del experto en la materia.

En este modo de realización de la hoja de papel obtenida según la invención comprende unos derivados siloxano de fórmula (I), tal como se ha representado anteriormente, en la que B es un enlace $\text{---}\bigcirc\text{---}\square$ y R es un átomo de hidrógeno o de flúor.

Según una segunda variante de realización de la invención, el sustrato puede ser puesto en contacto con dos derivados silanol de fórmula (IV) y (V):



siendo

- A tal como se ha definido anteriormente,
- representando G1 un grupo funcional reactivo según una reacción de acoplamiento covalente, y
- representando G2 un grupo funcional complementario del grupo G1 frente a la reacción de acoplamiento considerada.

Los grupos G1 y G2 pueden, por ejemplo, ser de tipo amino, epoxi, sulfuro, mercapto, metacrilo, vinilo, ureido o fluorina.

El experto en la materia será capaz de seleccionar G1 y G2 de manera que reaccionen juntos.

Por ejemplo, el sustrato puede ser puesto en contacto con un derivado silanol que comprende, a título de G1, un grupo epóxido y un derivado silanol que comprende a título de G2 un grupo amina.

En este modo de realización la hoja de papel obtenida según la invención comprende unos derivados siloxano de fórmula (I) tal como se ha representado anteriormente, en la que B y B' son unos enlaces $\text{---}\bigcirc\text{---}\square$ y R es un motivo de fórmula (II) tal como se ha representado anteriormente.

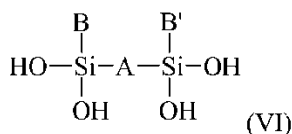
Según una tercera variante de realización de la invención, el sustrato puede ser puesto en contacto con dos derivados silanol de fórmula (IV) y (V), representando G1 y G2 respectivamente un grupo funcional reactivo según una reacción de acoplamiento covalente pero que no son complementarios el uno del otro, en presencia, simultánea o no, de un compuesto anexo portador de dos grupos funcionales reactivos según una reacción de acoplamiento covalente y complementarios respectivamente de G1 y G2.

El experto en la materia será capaz de seleccionar G1, G2 y el compuesto anexo de manera que reaccionen juntos tal como se ha descrito anteriormente.

Por ejemplo, el sustrato puede ser puesto en contacto con unos derivados silanol que comprenden, como G1 y G2, un grupo epóxido y un derivado que comprende dos grupos amina terminales.

En este modo de realización, la hoja de papel según la invención comprende unos derivados siloxano de fórmula (I) tal como se ha representado previamente, en la que B y B' son unos enlaces $\text{---}\bigcirc\text{---}\square$ y R es un motivo de fórmula (II) tal como se ha representado anteriormente.

Según una cuarta variante de realización de la invención, el sustrato puede ser puesto en contacto con un derivado silanol de tipo dipodal de fórmula (VI) de tal manera que cree un puente flexible entre fibras:



5 en la que A puede, por ejemplo, ser una entidad que deriva de un polietilenglicol, tal como el dietilenglicol, el trietilenglicol, el tetraetilenglicol, el pentaetilenglicol, el hexaetilenglicol, un polipropilenglicol tal como el dipropilenglicol o tripropilenglicol, trietilenglicol-diamina, 2,2'-oxi(bisetilamina) o tetraetilenglicol-amina.

10 Como compuestos susceptibles de ser considerados para formar la entidad A, se pueden citar en particular los derivados comerciales Jeffamine D-230[®] (comercializado por Huntsman) y Jeffamine D-400[®] (comercializado por Huntsman).

15 En este modo de realización, el papel según la invención comprende unos derivados siloxano de fórmula (I) tal como se ha representado anteriormente, en la que R es un motivo de fórmula (II) tal como se ha representado anteriormente.

20 Los silanoles monopodales susceptibles de ser utilizados según la invención pueden ser o no obtenidos previamente por una reacción de hidrólisis de un alcoxisilano correspondiente. Esta reacción entra dentro de las competencias del experto en la materia.

A título de ejemplos ilustrativos y no limitativos de alcoxisilanos, se pueden citar:

- 25 - el viniltrietoxisilano, en particular el comercializado por Momentive (referencia Silquest A-151NT),
- el γ -aminopropiltriethoxisilano, en particular el comercializado por Momentive (referencia Silquest A-1100 silane),
- 30 - el octiltrietoxisilano, en particular el comercializado por Momentive (referencia Silquest A-137 silane),
- el γ -glicidiloxipropil-trimetoxisilano, en particular el comercializado por Struktol (referencia SCA 960).

35 Sin embargo, algunos silanoles están también disponibles comercialmente como, por ejemplo, el fluoroalquil-trietoxisilano hidroxilado, en particular el comercializado por Degussa (referencia Dynasytan[®] F 8815).

También se pueden considerar los compuestos referenciados Dynasytan[®] SIVO 110, Dynasytan[®] SIVO 121 y Dynasytan[®] SIVO 160 comercializados por Evonik.

40 También se pueden considerar los silanoles y alcoxisilanos comercializados por Gelest Inc. y seleccionados de entre los referenciados en el folleto "Silane Coupling Agents" disponible en la dirección internet <http://www.gelest.com/gelest/forms/GeneralPages/literature.aspx>, en particular los compuestos SILICLAD[®], SIT 8378.5, SIC 2263.0, SIS 6984.0 et SIT 8378.3.

45 La etapa (ii) de impregnación de dicho sustrato con por lo menos un derivado silanol se efectúa con una solución acuosa de por lo menos un derivado silanol.

El o los derivados silanol se utilizan en una proporción superior al 0,5%, preferentemente que varía del 5 al 30%, preferentemente del 10 al 20% en peso seco con respecto al peso total de las fibras en seco.

50 En efecto, ya se ha constatado la insolubilización del polímero hidroxilado a partir de una proporción del 0,5% de derivado silanol, en peso seco con respecto al peso total de las fibras en seco.

55 Un silanol puede ser, por ejemplo, disuelto en agua en una cantidad de más del 0,5%, preferentemente entre el 5 y el 50% y más preferentemente entre el 10% y el 50% en masa, preferentemente entre el 15% y el 40%, antes de la impregnación del sustrato papel.

Como se ha precisado anteriormente, el o los silanoles considerados pueden ser puestos en contacto simultáneamente o no con dicho aglutinante polimérico hidroxilado con el sustrato fibroso.

60 En lo referente a la operación de impregnación, se puede realizar por remojo, es decir inmersión del sustrato fibroso en un baño acuoso que contiene por lo menos un derivado silanol y dicho aglutinante polimérico hidroxilado, o en dos baños consecutivos que contienen respectivamente por lo menos dicho aglutinante polimérico hidroxilado y un

derivado silanol. En este modo de realización, la o las soluciones acuosas se ponen en contacto con el sustrato fibroso por medio de una impregnadora en línea.

5 Esta impregnación se puede realizar también por medio de la utilización de dispositivos considerados habitualmente para el pulido, el encolado o el revestimiento del papel. En este modo de realización, la o las soluciones acuosas son depositadas en la superficie del sustrato fibroso por medio de un dispositivo de pulido, de encolado o de recubrimiento en línea, que comprende en particular unos rodillos de predosificación, unos rodillos grabados, unos rodillos de transferencia antes de la dosificación en la salida. Dicho dispositivo de pulido, de encolado o de recubrimiento es preferentemente una prensa-encoladora ("size-press" o "film-press") o una revestidora. Se trata
10 más preferentemente de una prensa encoladora con el fin de favorecer una impregnación "en el núcleo".

Además, esta impregnación se puede realizar por pulverización.

15 Según una variante de la invención, las etapas de impregnación (i) y (ii) se efectúan independientemente la una de la otra por remojo, por pulido, encolado, pulverización o revestimiento.

Según un modo de realización preferido de la invención, las etapas de impregnación (i) y (ii) se efectúan simultáneamente y por remojo.

20 El procedimiento según la invención es particularmente ventajoso en la medida en la que permite incorporar el silanol por medio de un procedimiento convencional de fabricación de una hoja de papel, es decir de manera concomitante a las etapas convencionales de fabricación.

25 Por lo tanto, no necesita, ventajosamente, ninguna etapa adicional más que las requeridas para la fabricación de la hoja de papel.

Como ya se ha descrito anteriormente, los inventores han constatado además que la utilización del silanol permite librarse del insolubilizante requerido habitualmente frente al aglutinante polimérico hidroxilado.

30 Así, en el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente de fabricación de una hoja de papel, el silanol se utiliza además a título de agente insolubilizante de dicho aglutinante polimérico hidroxilado.

35 El secado del sustrato así tratado se puede realizar por ejemplo mediante aire caliente o infrarrojo, posiblemente secundado por unos rodillos calentadores.

La temperatura de superficie alcanzada será como mínimo de 30°C y como máximo de 180°C, en relación con el tiempo de estancia del papel estucado en la unidad de calentamiento.

40 Más precisamente, el sustrato fibroso se pasa, por ejemplo, a través de una sección de secado formada por cilindros calentados con vapor de agua puestos en contacto con los dos lados del sustrato fibroso, o sometidos a la radiación infrarroja, o se pasa por un túnel que sopla aire caliente a través del sustrato fibroso.

El secado se puede efectuar a una temperatura que varía de 50 a 250°C, en particular de 60 a 150°C.

45 El agua se evapora, por ejemplo, para alcanzar un contenido que varía del 4 al 6% en peso en el sustrato fibroso acabado.

50 Esta etapa de secado es asimismo propicia para la reticulación de los derivados silanol entre sí y/o con los grupos hidroxilos del sustrato fibroso y/o del aglutinante polimérico hidroxilado debido a condiciones de deshidratación.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes se presentan a título ilustrativo y no limitativo de la invención.

55 MÉTODOS DE MEDICIÓN

La resiliencia:

60 Esta medición se efectúa a 23°C y al 50% de tasa de humedad en una muestra de 10 cm x 2,5 cm. Permite visualizar "la nervosidad o efecto resorte" del papel tratado. La muestra se pliega sobre sí misma, sin marcar el pliegue previamente, bajo la acción de un peso de 2 kg durante 30 segundos. El peso se retira después y se efectúa una lectura del ángulo de resiliencia después de 30 segundos. Cuando más "nervoso" sea el papel, más importante será el ángulo de resiliencia y menos marcado estará el pliegue.

65 La figura 1 que se encuentra en el anexo propone una ilustración de esta medición.

ES 2 562 905 T3

La tasa de pliegues:

El aparato considerado en los ejemplos siguientes para realizar el arrugado previo a esta medición es el descrito por NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (CARSON, F.T., SHAW, M.B., Wearing quality of experimental currency type papers, J. Research NBS 36, 256-257 (1946) RP 1701).

Comprende:

- a) un dispositivo para enrollar la muestra de papel en un cilindro. Este dispositivo está constituido por un manguito hendido en cuyo interior se coloca una horquilla móvil con dos dientes,
- b) un tubo del cual uno de los extremos está provisto de una tapa móvil,
- c) una guía cilíndrica que desliza en el interior de dicho tubo,
- d) una guía cilíndrica que permite mantener en el interior y en posición vertical dicho pistón, cuya base inferior se apoya en el extremo de una palanca. La guía cilíndrica está diseñada de tal manera que el tubo pueda deslizar entre dicha guía y el pistón,
- e) una palanca montada en un pivote, y
- f) un peso en el extremo del brazo largo de dicha palanca, opuesto al del brazo corto que soporta el pistón.

La fuerza de arrugado se ajusta por la posición del peso sobre el brazo de la palanca de manera que la presión sobre el pistón sea de $10 \text{ kg/cm}^2 \pm 0,1 \text{ kg/cm}^2$.

Las diferentes pistas cilíndricas, a saber la guía, el tubo y el pistón, deben poder deslizar libremente, y en particular deslizar bajo el peso. Estando el tubo y el pistón en su sitio en la guía, el pistón debe caer o subir según que se suba o se baje el peso en el extremo de la palanca. En caso de impedimento, se necesita verificar que no haya ningún cuerpo extraño y limpiar estas piezas.

Una muestra cuadrada de 6,7 cm x 6,7 cm se arruga 8 veces mediante el aparato antes citado. Después, se extrae del aparato y se sostiene por las 4 esquinas. El análisis de cuatro imágenes (rotación de la muestra en un 1/4 de giro) de alta resolución de la muestra por medio de un programa permite expresar la tasa de pliegues media presente en la superficie analizada. Este análisis se lleva a cabo en tres etapas:

- iluminación de la muestra en luz rasante con una fuente Schott KL1500 LED (fuente de luz fría LED, intensidad máxima) equipada con la guía y con la rampa de luz fijada a 2 cm del borde de la muestra.
- fotografía de la muestra con un aparato de fotografía digital Canon A1100 IS (Modo Macro, blanco y negro con preajuste del nivel de blanco a la luz tungsteno, ISO 100, resolución de 3264x2448 píxeles) dispuesto a 28 cm en la vertical de la muestra,
- análisis automático de una zona de la fotografía (centrada; resolución de 1800x1800 píxeles) con la ayuda del programa Image J 1.43. El análisis se efectúa por inicio del programa basado en el cálculo de la relación (%) de píxeles que representan los "huecos" (negros) y los "bultos" (blancos). Las diferentes etapas del programa son:
 - ✓ conversión de la imagen (1800x1800 píxeles) en 8 bits que corresponde a 256 niveles de gris,
 - ✓ operación de umbralización simple (o binarización) a 64. Esto consiste en poner a cero todos los píxeles que tienen un nivel de grises inferior a 64 y al valor máximo los píxeles que tienen un valor superior. Así, el resultado de la umbralización es una imagen binaria que contiene unos píxeles negros y blancos,
 - ✓ cálculo de la relación píxeles negros/píxeles blancos en la totalidad de la imagen (1800x1800 píxeles) que corresponde al porcentaje de huecos (% de huecos).

Una ilustración de esta medición se encuentra en particular en el ejemplo 5 siguiente.

La absorción de agua:

Las mediciones se realizan según la norma ISO 535 "papel y cartón - determinación de la absorción de agua, método de Cobb".

Solubilización del PVA:

Se pesan al miligramo cinco cuadrados de 5 cm x 5 cm de papel y después se cortan en trozos y se colocan en un Erlenmeyer de 250 ml tapado con 100 ml de agua destilada.

- 5 Se cierra el Erlenmeyer y después se coloca al baño maría a 50°C durante 45 minutos bajo agitación magnética.

10 El extracto se filtra a continuación en un crisol filtrante de porosidad nº 1 y después se diluye en un vial calibrado de 200 ml. Se extrae una muestra de 20 ml, a la cual se añaden 15 ml de ácido bórico a una concentración de 40 g/l y 3 ml de una solución de yodo realizada mezclando 25 g de yoduro de potasio (KI) y 12,7 g de diyodo (I₂) en un litro de agua destilada en un vial calibrado de 50 ml. La coloración verde obtenida tras la reacción química permite, por medio de un análisis espectrofotométrico a 690 nm, efectuar una cuantificación con la ayuda de una curva de calibrado.

15 Este método está descrito más precisamente en la publicación "Spectrophotometric Determination of Polyvinyl Alcohol in Paper Coatings" de Joseph H. Finley (revista "Analytical Chemistry, diciembre de 1961, volumen 33, número 13, páginas 1925-1927), y en particular en el párrafo "Procedure" página 1925.

La resistencia a la tracción seca y la resistencia a la tracción húmeda:

20 Las mediciones se realizan según la norma ISO 1924-2 "papel y cartón - determinación de las propiedades de tracción - parte 2: método con gradiente de alargamiento constante (20 mm/min)".

Ejemplo 1

25 En este ejemplo, se ha comparado una serie (serie 1) de 4 muestras de papel (1A, 1B, 1C y 1D) que han sufrido un tratamiento estándar, con una serie (serie 2) de estos mismos papeles (2A, 2B, 2C y 2D) funcionalizados con γ -glicidiloxipropil-trimetoxisilano (comercializado por Struktol bajo la referencia SCA 960) hidroxilado (derivado silanol).

Tipo de papel y modo de obtención:

30 En este ejemplo, los diferentes tipos de papel son denominados A, B, C y D.

El papel A está constituido por fibras celulósicas (100% de fibras de algodón). (muestras 1A y 2A).

35 El papel B está constituido por fibras celulósicas y por 10% de látex con respecto al peso de las fibras, se prepara según la patente FR 2 916 768 (muestras 1B y 2B).

El papel C está constituido por 90% de fibras celulósicas de algodón y por 10% de fibras sintéticas poliamida 6-6. (muestras 1C y 2C).

40 El papel D está constituido por 90% de fibras celulósicas de algodón, por 10% de fibras sintéticas poliamida 6-6 y por 10% de látex con respecto al peso total de las fibras, se prepara según la patente FR 2 916 768. (muestras 1D y 2D).

45 El sustrato puede comprender unos adyuvantes conocidos por el experto en la materia y utilizados habitualmente en el campo de la industria papelera, en particular unos agentes de retención y de resistencia en estado húmedo.

Modo de realización:

50 El γ -glicidiloxipropil-trimetoxisilano se ha hidrolizado en primer lugar de la siguiente manera: en un matraz que contiene el alcoxisilano bajo agitación magnética, se añade una mezcla de agua y de ácido acético con el fin de ajustar el pH a 3,5. La solución se mantiene bajo agitación durante 15 minutos.

55 A título de observación, el experto en la materia adaptará el tiempo y las condiciones de hidrólisis en función del silano a hidrolizar.

El protocolo considerado para el tratamiento de los papeles detallados a continuación es el siguiente:

- 60 - cada muestra se sumerge en un primer baño, se seca a 110°C durante 10 minutos y después se sumerge en un segundo baño,
- para las muestras de la serie 1 (no de acuerdo con la invención), el 1º baño es estándar (es decir sin γ -glicidiloxipropil-trimetoxisilano hidrolizado). Contiene alcohol polivinílico (PVA), glicerina y agua.
- 65 - para las muestras de la serie 2 (de acuerdo con la invención), el 1º baño está complementado por una solución acuosa de γ -glicidiloxipropil-trimetoxisilano hidroxilado,

- para las 2 series, el 2º baño es estándar, y contiene PVA, un agente de encolado, glicerina, un agente insolubilizante y agua.

5 - los papeles tratados son secados a continuación a 110°C durante 10 minutos.

La tabla 1 siguiente informa sobre:

- los compuestos presentes en los baños acuosos de impregnación, y
- la recuperación seca de cada muestra (diferencia de peso por unidad de superficie entre la muestra después y antes de la impregnación sin tener en cuenta el agua).

Tabla 1

		Control				Invención			
		1A	1B	1C	1D	2A	2B	2C	2D
Baño 1	PVA (en % másico) (tasa de hidrólisis entre el 85 y el 99 %)	3	3	3	3	3	3	3	3
	Glicerina (en % másico)	2	2	2	2	2	2	2	2
	SCA 960 (Struktol) (en % másico)					20	20	20	20
	Agua (en % másico)	95	95	95	95	75	75	75	75
	Recuperación seca (en g/m ²)	2,4	1,8	2,8	2,5	10,0	7,6	13,0	10,6
Baño 2	PVA (en % másico) (tasa de hidrólisis entre el 85 y el 99 %)	3	3	3	3	3	3	3	3
	Glicerina (en % másico)	2	2	2	2	2	2	2	2
	Agente de encolado (en % másico): alquildimetilceteno (AKD)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Agente insolubilizante: resina de tipo Poliamida-epiclorhidrina (PAE) (en % másico)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Agua (en % másico)	94,5	94,5	94,5	94,5	94,5	94,5	94,5	94,5
	Recuperación seca (en g/m ²)	2,3	1,7	2,8	2,4	2,0	1,4	2,3	1,9

a) Cada una de las muestras así obtenidas se caracteriza en términos:

- de absorción de agua (peso de agua absorbida por la muestra por unidad de superficie),
- de depósito de silanol, es decir de peso de silanol injertado en la muestra por unidad de superficie (calculada multiplicando la recuperación seca por la tasa de silanol en seco en la composición del baño de impregnación),
- de resiliencia,
- y de tasa de pliegues.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Muestra	Depósito (g/m ²)	Absorción de agua o Cobb (g/m ²)	Tasa de pliegues (% de huecos)	Resiliencia (°)
1A	0	24	44	25
2A	8	18	40	65
1B	0	18	45	31
2B	6	14	32	61
1C	0	23	47	32
2C	10	18	33	78
1D	0	17	41	40
2D	8	13	31	90

Se puede observar también que la utilización de silanol conjuntamente con el PVA genera una disminución significativa de la tasa de pliegues para el conjunto de las muestras (del 9 al 30%) así como un aumento de la resiliencia (del 97 al 160%).

Por otro lado, los papeles así obtenidos poseen unas propiedades hidrófobas ya que la absorción de agua ha disminuido para el conjunto de las muestras de manera comparable según la naturaleza del papel (del 22 al 25%).

b) Paralelamente, las propiedades mecánicas se han caracterizado de la siguiente manera:

5 La resistencia a la tracción húmeda y la resistencia a la tracción seca se han medido así sobre las 8 muestras. La resistencia en el estado húmedo (ReH) es igual a la relación entre la resistencia a la tracción húmeda y la resistencia a la tracción seca.

10 La presencia de silanol en el baño de PVA afecta poco a la tracción seca de las muestras (variaciones comprendidas entre el 2 y el 12%).

Por el contrario, habiendo disminuido la absorción de agua en presencia de silanol en el baño de PVA, la resistencia a la tracción húmeda aumenta significativamente para las muestras de la serie 2 (del 16 al 25%).

15 En consecuencia, la resistencia en el estado húmedo ha mejorado para el conjunto de las muestras de la serie 2 (del 12 al 21%).

20 En conclusión, los documentos de seguridad de acuerdo con la invención presentan unas propiedades hidrófobas, resiliencia y resistencia al arrugado, sin que se alteren las propiedades mecánicas de dichos documentos. En lo referente más particularmente a la resistencia en el estado húmedo, ésta incluso ha mejorado para los documentos de seguridad de acuerdo con la invención.

Ejemplo 2

25 Este ejemplo se ha realizado sobre el papel C tal como se ha definido en el ejemplo 1.

El silanol utilizado se ha obtenido como en el ejemplo 1, por hidrólisis del γ -glicidiloxipropil-trimetoxisilano (referencia SCA 960 comercializado por Struktol) según el modo de realización del ejemplo 1.

30 Por el contrario, el tratamiento por el silanol y el PVA se realiza esta vez en 2 etapas distintas. En efecto, el papel C se ha puesto en primer lugar en contacto con el silanol por revestimiento antes de la impregnación en los dos baños PVA de la serie 1 del ejemplo 1. Las etapas de secado se efectúan en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

35 El depósito, la resiliencia y la tasa de pliegues se midieron después del tratamiento.

Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 3 siguiente. Asimismo, los resultados de la muestra 2C que procede del ejemplo 1 aparecen a título comparativo. La única diferencia entre el ejemplo 2 y la muestra 2C del ejemplo 1 reside en el modo de funcionalización. En efecto, la muestra 2C se funcionalizó por impregnación.

40

Tabla 3

Muestra	Depósito (g/m^2)	Tasa de pliegues (% de huecos)	Resiliencia (°)
Control	0	47	35
Ejemplo 2	11	35	66
2C	10	33	78

45 Las mejoras esperadas en lo referente a la tasa de pliegues y la resiliencia se observan en un grado menor en comparación con las obtenidas cuando el papel está funcionalizado por impregnación, pero siguen siendo no obstante satisfactorias frente a los valores obtenidos con la muestra control.

Ejemplo 3

50 Este ejemplo difiere del ejemplo 2 por que:

- el papel utilizado es el D, tal como se ha definido en el ejemplo 1,
- el recubrimiento del silanol se ha efectuado después de la impregnación en los dos baños PVA de la serie 1 del ejemplo 1.

55 Las mediciones de depósito, resiliencia y tasa de pliegues se detallan en la tabla 4 siguiente. Asimismo, los resultados de la muestra 2D que procede del ejemplo 1 aparecen a título comparativo. La única diferencia entre el ejemplo 3 y la muestra 2D del ejemplo 1 reside en que la muestra 2D se funcionalizó por impregnación.

60

Tabla 4

Muestra	Depósito g/m ²	Tasa de pliegues (% de huecos)	Resiliencia (°)	Cobb (g/m ²)
Control	0	41	45	20
Ejemplo 3	15	33	82	6
2D	8	31	90	13

5 Las mejoras esperadas en lo referente a la tasa de pliegues y la resiliencia se observan en un grado menor en comparación con las obtenidas cuando el papel está funcionalizado por impregnación, pero siguen siendo no obstante muy satisfactorias frente a los valores obtenidos con la muestra control.

10 Por otro lado, los papeles obtenidos según el ejemplo 3 poseen propiedades hidrófobas ya que la absorción del agua ha disminuido un 70% con respecto al control.

Ejemplo 4

15 Este ejemplo difiere del ejemplo 3 únicamente por el silanol utilizado para la funcionalización. En efecto, en este ejemplo, el silanol utilizado es el SIVO 160 de Evonik Degussa.

Se ha realizado una variante 4bis de este ejemplo, sin agente de insolubilización ni agente de encolado en el 2º baño de la serie 1 del ejemplo 1.

20 Las mediciones de depósito, resiliencia, de Cobb, de tasa de pliegues y de PVA solubilizado se detallan en la tabla 5 siguiente. Asimismo, los resultados del ejemplo 3 aparecen a título comparativo.

Tabla 5

Muestra	Depósito (g/m ²)	Tasa de pliegues (% de huecos)	Resiliencia (°)	Cobb (g/m ²)	PVA solubilizado (mg/100 g de papel)
Control	0	41	45	20	771
Ejemplo 4	8	38	60	6	68
Ejemplo 4bis	8	38	60	6	68
Ejemplo 3	15	33	82	6	No medido

25 Las mejoras esperadas en relación con la tasa de pliegues y la resiliencia se observan en un grado menor en comparación con las obtenidas cuando el papel está funcionalizado con el silanol obtenido por hidrólisis del γ -glicidiloxipropil-trimetoxisilano, pero siguen siendo no obstante muy satisfactorias frente a los valores obtenidos con la muestra control.

30 Por otro lado, los papeles obtenidos según el ejemplo 4 poseen propiedades hidrófobas ya que la absorción del agua ha disminuido un 70% con respecto al control

35 Comparando los valores de tasa de pliegues, de resiliencia, de Cobb y de PVA solubilizado para las muestras de los ejemplos 4 (que comprenden, además del silanol, un agente insolubilizante y un agente de encolado) y 4bis (sin agente insolubilizante ni agente de encolado), parece que es posible librarse del agente de insolubilización y del agente de encolado.

40 Además, comparando los valores de PVA solubilizado para la muestra control y la muestra del ejemplo 4bis, parece que el silanol obtenido por hidrólisis del γ -glicidiloxipropil-trimetoxisilano (utilizado en el ejemplo 4bis) ejerce un efecto de insolubilización mejorado con respecto a la resina de tipo poliamida-epiclorhidrina (PAE) (utilizada en la muestra control).

Ejemplo 5:

45 Este ejemplo representa una visualización de la medición de la tasa de pliegues para dos muestras:

- la referencia 1D del ejemplo 1,
- el papel tratado 2D del ejemplo 1.

50 La tabla 6 pone en evidencia la relación entre la tasa de pliegues medida según el método explicado anteriormente y la apreciación visual de las muestras después del arrugado según la norma BNIP 07 90.

Tabla 6

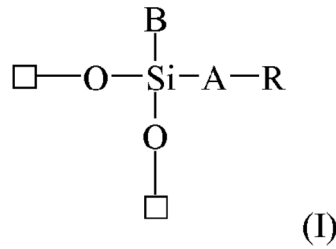
Muestras	Fotos	Tasa de pliegues (% de huecos)
Referencia	Figura 2a	41%
Papel tratado	Figura 2b	31%

5 Parece, de manera muy clara mirando las figuras 2a y 2b, que el papel funcionalizado por un silanol posee una mayor resistencia al arrugado que el papel no funcionalizado. Esto coincide con las mediciones de la tasa de pliegues realizadas.

REIVINDICACIONES

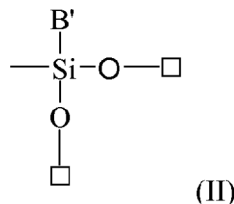
1. Hoja de papel con alta resistencia al arrugado y al plegado, en particular para la fabricación de billetes de banco, que comprende un sustrato fibroso impregnado en su núcleo por lo menos por un aglutinante polimérico hidroxilado, caracterizado por que dicho aglutinante y dichas fibras de dicho sustrato están por lo menos en parte enlazados de manera covalente a por lo menos un derivado siloxano.

2. Hoja de papel según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho derivado siloxano responde a la fórmula (I) siguiente:



en la que:

- \square representa un enlace covalente con una fibra, otro átomo de silicio o dicho aglutinante polimérico hidroxilado,
- A representa un grupo hidrocarbonado divalente, saturado o no, la cadena hidrocarbonada puede estar, llegado el caso, interrumpida por uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno, de azufre o de fósforo, y sustituida por uno o varios grupo(s) hidrocarbonado(s) que comprenden uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno, de azufre, de fósforo y de halógeno, en particular de flúor y/o por uno o varios grupo(s) cíclico(s) de C3 a C6 o aromáticos y cuya cadena hidrocarbonada puede estar, llegado el caso, interrumpida por uno o varios átomos de nitrógeno, de oxígeno, de azufre o de fósforo,
- B representa
 - un enlace $\text{---O---}\square$, o
 - un halógeno, o
 - un grupo hidrocarbonado, saturado o no, lineal o ramificado o cíclico, que posee o no uno o varios grupo(s) cíclico(s) y cuya cadena hidrocarbonada puede estar interrumpida por uno o varios átomo(s) de nitrógeno, de oxígeno o de azufre,
- R representa
 - un átomo de hidrógeno,
 - un átomo de halógeno y preferentemente de flúor, o
 - un motivo de fórmula la (II)



en la que B' representa

- un enlace $\text{---O---}\square$, o
- un halógeno, o
- un grupo hidrocarbonado, saturado o no, lineal o ramificado o cíclico, que posee o no uno o varios grupo(s) cíclico(s) y cuya cadena hidrocarbonada puede estar interrumpida por uno o varios átomo(s)

de nitrógeno, de oxígeno o de azufre.

- 5 3. Hoja de papel según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que B representa un enlace $\text{—O—}\square$ y R representa un átomo de hidrógeno o de flúor.
4. Hoja de papel según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que A representa un grupo hidrocarbonado divalente saturado o insaturado, pudiendo la cadena hidrocarbonada estar interrumpida por uno o varios átomo(s) de oxígeno, llegado el caso, sustituida por un grupo epóxido.
- 10 5. Hoja de papel según la reivindicación 2, caracterizada por que R representa el motivo de fórmula (II) tal como se ha definido en la reivindicación 2 y B y B' representan un enlace $\text{—O—}\square$.
- 15 6. Hoja de papel según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dicho aglutinante polimérico hidroxilado es a base de alcohol polivinílico (PVA), de almidón, de pululano, de polihidroxi-alkilo-metacrilato, de poliglicerol-monometacrilato o de un polisacárido, preferentemente dicho aglutinante es a base de PVA, estando dicho aglutinante polimérico hidroxilado preferentemente en una proporción que varía del 1 al 10% en peso seco con respecto al peso total de las fibras en seco.
- 20 7. Hoja de papel según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dichas fibras son unas fibras celulósicas mezcladas con unas fibras sintéticas.
- 25 8. Hoja de papel según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el sustrato fibroso comprende además un látex floculado, en particular en una proporción que varía del 6 al 50% en peso con respecto al peso total de fibras en seco, preferentemente en una proporción del 10% en peso.
9. Hoja de papel según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el sustrato fibroso comprende una o varias filigrana(s) y/o uno o varios elemento(s) de seguridad.
- 30 10. Hoja de papel según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que se trata de un documento de seguridad y, en particular, de un billete de banco.
11. Estructura multicapa que comprende una hoja de papel según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 35 12. Procedimiento de fabricación de una hoja de papel con alta resistencia al arrugado y al plegado, en particular para la fabricación de billetes de banco tal como se ha descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, a partir de un sustrato fibroso que comprende
- 40 (i) la impregnación de dicho sustrato con una solución acuosa de un aglutinante polimérico hidroxilado, en particular en una proporción que varía del 1 al 10% en peso seco con respecto al peso de las fibras secas,
- (ii) la impregnación de dicho sustrato con una solución acuosa de por lo menos un derivado silanol, y
- (iii) el secado del sustrato modificado según las etapas (i) y (ii),
- 45 pudiendo la etapa (ii) ser realizada previamente, simultáneamente, o consecutivamente a la etapa (i).
- 50 13. Procedimiento de fabricación de una hoja de papel según la reivindicación anterior, caracterizado por que el o los derivados silanol se utilizan en una proporción que varía del 5 al 30%, preferentemente del 10 a 20% en peso seco con respecto al peso de las fibras en seco.
- 55 14. Procedimiento de fabricación de una hoja de papel según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por que las etapas de impregnación (i) y (ii) se efectúan independientemente la una de la otra por remojo, por pulido, encolado, pulverización o recubrimiento, preferentemente, las etapas de impregnación (i) y (ii) se efectúan simultáneamente y por remojo.
15. Utilización de un derivado de silanol en el procedimiento de fabricación de una hoja de papel con alta resistencia al arrugado tal como se ha descrito en la reivindicación 12, como agente insolubilizante de dicho aglutinante polimérico hidroxilado.

