

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 759**

51 Int. Cl.:

D21H 21/16	(2006.01)	C09D 103/08	(2006.01)
D21H 11/18	(2006.01)	C09D 103/10	(2006.01)
D21H 19/54	(2006.01)	C09D 105/00	(2006.01)
D21H 21/18	(2006.01)	C09D 105/04	(2006.01)
B82B 1/00	(2006.01)	C09D 105/06	(2006.01)
D21H 27/38	(2006.01)	C09D 105/12	(2006.01)
C09D 101/02	(2006.01)	C08L 1/02	(2006.01)
C09D 103/04	(2006.01)	C08L 3/04	(2006.01)
C09D 103/02	(2006.01)		
C09D 103/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2009 PCT/SE2009/050355**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2009 WO09123560**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2009 E 09727832 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 2268864**

54 Título: **Composición para recubrimiento de papel de impresión**

30 Prioridad:

03.04.2008 US 41932 P

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

10.02.2017

73 Titular/es:

**INNVENTIA AB (100.0%)
Box 5604
114 86 Stockholm, SE**

72 Inventor/es:

**ANKERFORS, MIKAEL;
LINDSTRÖM, TOM;
HOC, MIROSLAV y
SONG, HAINONG**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 600 759 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

Composición para recubrimiento de papel de impresión

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones para reducir la tendencia a la formación de pelusa y polvo del papel de impresión durante la impresión. Además, la invención se refiere a un papel recubierto, que comprende dicha composición y al uso del mismo.

Antecedentes

10 La formación de pelusa y la formación de polvo son términos utilizados para definir la tendencia de una superficie de papel a desprender partículas sueltas y débilmente unidas, que se acumulan en la mantilla de impresión durante la impresión offset.

15 La formación de pelusa es un fenómeno de eliminación de fibras, fragmentos de fibras, célula de los radios o elementos vasculares relacionado con las propiedades tanto de la pasta como del papel así como con las condiciones de impresión. La formación de polvo es el resultado de la pérdida de material de relleno u otros materiales finos que no están firmemente unidos a la superficie del papel. Cuando se retira durante la impresión, los materiales producidos por la formación de pelusa y polvo se acumulan fácilmente en la mantilla de impresión, especialmente en la primera unidad de impresión cuando se utilizan múltiples unidades de impresión.

20 El mecanismo de formación de pelusa no se entiende por completo y la resolución de los problemas relacionados con la formación de pelusa puede ser un procedimiento complicado. El mecanismo de la formación de pelusa se puede atribuir en general a la fuerza de unión entre fibras sobre la superficie del papel. Es decir, se desprenden pelusas y polvo de la superficie del papel cuando las fuerzas externas superan a las fuerzas que mantienen la hoja unida.

25 El desprendimiento de fibras es otro aspecto a tener en cuenta en relación con la capacidad de impresión del papel. El desprendimiento se refiere a la extracción de fibras o de pequeños grupos de fibras. El desprendimiento puede en casos extremos provocar la deslaminación de la hoja, por el que áreas uniformes de gran tamaño se levantan de la superficie del papel. El desprendimiento se produce cuando la resistencia al frote de la tinta y por consiguiente, la tensión perpendicular a la superficie del papel supera a la resistencia local de la superficie de papel en la salida del rodillo de compresión. El desprendimiento puede dar lugar a la formación de pelusa.

30 El material eliminado de la superficie del papel consiste en su mayor parte en fibras mal fibriladas, materiales celulares no fibrosos (tales como células de los radios, vasos, bagazo, etc.), así como fragmentos, finos y desechos de fibras. Es bien conocido que fibras gruesas y rígidas requieren un aporte de energía más alto durante el refinado con el fin de minimizar la formación de pelusa. Por lo tanto el aporte de energía es probablemente uno de los parámetros más importantes que afectan a la formación de pelusa.

35 El apresto superficial es un procedimiento conocido para aliviar la tendencia a la formación de pelusa del papel de periódico. La patente US 6.183.596 divulga un procedimiento de la técnica anterior para la producción de un papel recubierto mediante la adición de un material de recubrimiento de apresto a la superficie del papel. Sin embargo, no se puede considerar que el problema de la formación de pelusa sea únicamente un problema relacionado con la fabricación de papel. Las variables relacionadas con las prensas de impresión influyen en gran medida sobre el comportamiento de formación de pelusa del papel y deben ser controladas cuidadosamente. Entre los factores más importantes de la sala de prensas se incluyen el tamaño de edición, la configuración de la bobina a través de la prensa (ángulo de salida, etc.), las propiedades de la tinta (viscosidad y pegajosidad) y la solución de mojado (cantidad y calidad). Las pelusas también pueden ser causadas por un equilibrio tinta/agua incorrecto. A partir de estudios anteriores, se puede concluir que varias variables relacionadas con las prensas a menudo contribuyen a la formación de pelusa.

45 La formación de pelusa se traduce en el deterioro de la calidad de impresión hasta el punto en el que es necesario detener y limpiar la prensa. Este procedimiento de limpieza es tanto pesado como costoso. Por tanto la tendencia a la formación de pelusa del papel puede tener un gran efecto sobre la eficiencia de la sala de impresión, en particular en las operaciones de impresión de alto volumen tales como la producción de periódicos. La tendencia continua hacia una mayor utilización de la impresión offset en operaciones de impresión multicolor de alto volumen ha convertido a la formación de pelusa en un problema económico considerable y en una fuente de frecuentes quejas por parte de los clientes. En consecuencia, existe una necesidad de hojas de papel mejoradas con propensión reducida a la formación de pelusa y de polvo y además de composiciones que permitan lograr dichas mejoras.

Breve descripción de la invención

55 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición para recubrimiento de papel de impresión de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas, comprendiendo dicha composición del 25 % al 90 % en peso de celulosa microfibrilada (denominada en adelante en este documento CMF), comprendiendo el resto

- 5 hidocoloide(s) polisacárido(s) para reducir la propensión a la formación de pelusa y de polvo de dicho papel durante la impresión. El hidocoloide polisacárido puede ser cualquier almidón o goma. Las gomas que se utilizan de forma adecuada de acuerdo con la presente invención están ejemplificadas por el grupo que comprende goma garrofín, goma de karaya, goma xantana, goma arábica, goma ghatti, goma de agar, pectina, goma de tragacanto, alginatos, goma guar, goma de tamarindo y carragenina.
- 10 En un modo de realización de la invención, el hidocoloide polisacárido es almidón. El almidón usado puede ser cualquier almidón disponible comercialmente, comprendiendo cualquier combinación de los dos polímeros de almidón amilasa y amilopectina. El almidón puede ser utilizado en su forma nativa o en una forma aniónica o catiónica. El almidón puede estar modificado utilizando cualquiera de los siguientes tratamientos; enzimas, tratamiento térmico, persulfato de amonio, peróxido, eterificación, esterificación, oxidación (p. ej., hipoclorito), hidrólisis ácida, dextrinosa, catioinización, hidroxietilación, carboximetilación y acetilación. Además, otros hidocoloides de polisacáridos seleccionados del grupo que consiste en guar, tamarindo, garrofín, karaya éter de celulosa, xantana, pectina, alginatos, carragenina o agar pueden formar parte del aglutinante de la formulación de almidón.
- 15 La composición puede consistir exclusivamente en CMF e hidocoloide(s) polisacárido(s), tal(es) como el almidón.
- Como ejemplos de plantas a partir de las que se puede obtener almidón se encuentran las patatas, la mandioca, la cebada, el trigo, el maíz, el arroz, la tapioca, el arruruz y el sagú. Aunque es posible usar una diversidad de diferentes almidones, los expertos en la materia reconocerán que las diferencias en contenido de amilosa, ramificación, peso molecular y contenido de lípidos nativos entre las diversas variedades de almidón tendrán como resultado diferentes propiedades químicas y físicas y de ese modo, influirán en las características del recubrimiento.
- 20 Los procedimientos para la fabricación de CMF se divulgan en, por ejemplo, el documento WO2007/091942 y en la solicitud de patente sueca SE 0800807-0.
- Dicha celulosa microfibrilada (también referida comúnmente como nanocelulosa, celulosa nanofibrilada, nanofibras, microfibras) se puede fabricar a partir de cualesquiera fibras que contengan celulosa, que se pueden encontrar en la pasta química, en la pasta mecánica, en la pasta termomecánica o en la pasta químico(termo)mecánica (PQM o PQTM). La pasta utilizada puede consistir en pasta de madera dura, pasta de madera blanda o pasta de una combinación de ambos tipos de madera. La pasta puede contener, por ejemplo, una mezcla de pino y picea o una mezcla de abedul y picea. Las pastas químicas que se puede usar de acuerdo con la presente invención incluyen todos los tipos de pastas químicas a base de madera, tales como pastas de sulfito, Kraft y sosa, blanqueadas, semiblanqueadas y sin blanquear y mezclas o combinaciones de estas.
- 25 La pasta puede, durante la fabricación de CMF, tener cualquier consistencia, variando entre consistencia baja, consistencia media y consistencia alta. El origen de la fibra puede ser madera o cualquier otra planta que contenga celulosa. Normalmente, dichas fibras se tratan en suspensión con la ayuda de un dispositivo de trituración mecánica y dicho dispositivo puede ser por ejemplo un refinador, un fluidizador, un homogeneizador o un microfluidizador. Asimismo, se puede realizar un pretratamiento de las fibras antes del tratamiento en dicho dispositivo.
- 30 De las partes componentes de la composición, el hidocoloide polisacárido tiene una mayor capacidad que la CMF para penetrar en el papel durante el recubrimiento, mientras que la parte superior del recubrimiento consta en mayor medida de CMF. La CMF como tal tiene problemas para penetrar en el papel, debido a su alta capacidad de retención de agua y a su tamaño de partícula. En consecuencia, existe un gran efecto sinérgico de la composición divulgada.
- 35 La ventaja de la composición de CMF y el hidocoloide polisacárido es triple: ofrece una capa que mantiene las partículas de pelusa en su sitio, ancla parcialmente las partículas internamente en la hoja y fija la capa de CMF a la hoja.
- El hidocoloide polisacárido usado puede ser ramificado o no ramificado y puede ser nativo o modificado, tal como éteres no iónicos, modificados aniónicamente o catiónicos.
- 40 Al elegir la combinación de CMF e hidocoloide polisacárido, se debe prestar atención a reducir la propensión a aglomeración de la combinación. Esto se puede ver mediante ajuste del pH o del contenido en sales de la combinación. El ajuste de dichas variables se encuentra perfectamente dentro de las competencias de los expertos en la materia.
- 45 Una de las medidas para reducir la propensión a aglomeración consiste en garantizar que la CMF y el hidocoloide polisacárido usados tengan sustancialmente la misma carga. Por ejemplo, una CMF aniónica se puede combinar con un hidocoloide polisacárido aniónico para minimizar la aglomeración.
- En un modo de realización de la invención, la composición que comprende CMF y el hidocoloide polisacárido comprende del 50 % al 90 % en peso de CMF, comprendiendo el resto un hidocoloide polisacárido.
- 50 El % en peso como se utiliza en este documento se calcula basado en el peso total de la composición o de la mezcla
- 55

respectiva, a menos que se defina lo contrario.

Las composiciones de la invención son adecuadas tanto para aplicaciones de recubrimiento como de apresto superficial.

5 En un modo de realización, se proporciona un papel recubierto con la composición que comprende CMF y el hidrocoloide polisacárido. Este papel posee una reducida propensión a la formación de pelusa, conservando al mismo tiempo una capacidad de absorción de tinta aceptable. La capacidad de absorción de tinta puede ser del mismo orden de magnitud que la de un papel convencional, sin recubrimiento.

10 En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un papel recubierto, que comprende una primera capa del hidrocoloide polisacárido y una segunda capa de CMF. El número de capas puede variar en función de las preferencias. La(s) capa(s) de polisacárido hidrocoloide forma(n) una base, a la(s) que la CMF está suficientemente unida. El hidrocoloide polisacárido mejora la interfase entre la(s) capa(s) de CMF y la superficie del papel. De esta manera, se reduce la propensión a la formación de pelusa y de polvo del papel final. La CMF se puede usar para por ejemplo reforzar las características superficiales de por ejemplo una hoja de papel de periódico comercial.

15 La(s) capa(s) de polisacárido hidrocoloide del papel recubierto en un modo de realización comprende(n) almidón seleccionado de entre el grupo que consiste en almidón nativo ramificado o no ramificado, almidón aniónico y almidón catiónico, almidón peroxidado, almidón eterificado, almidón esterificado, almidón oxidado, almidón hidrolizado, almidón dextrinizado, almidón hidroxietilado y almidón acetilado, respectivamente. El almidón usado puede ser cualquier almidón disponible comercialmente, comprendiendo cualquier combinación de los dos polímeros de almidón amilasa y amilopectina.

20 En otro modo de realización de la invención, el hidrocoloide polisacárido se selecciona de entre el grupo que consiste en goma garrofín, goma karaya, goma xantana, goma arábica, goma ghatti, pectina, goma de tragacanto, alginatos, gomas de celulosa, goma guar, goma de tamarindo.

25 En un modo de realización, el papel recubierto tiene una cantidad de CMF en la región de 0,1–60 g/m² del producto de papel. En otro modo de realización, el papel recubierto tiene una cantidad de CMF en la región de 0,5–40 g/m² del papel. En otro modo de realización adicional, el papel recubierto tiene una cantidad de CMF en la región de 1-30 g/m² del papel. En aún otro modo de realización, el papel recubierto tiene una cantidad de CMF en la región de 3-20 g/m² del papel.

En un tercer aspecto de la invención se proporciona el uso de la composición que comprende almidón y CMF para proporcionar una barrera en un papel.

30 En un cuarto aspecto de la invención, se proporciona el uso del papel recubierto con la composición que comprende CMF y almidón como una barrera.

En un quinto aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para reducir la formación de pelusa y/o polvo de un papel, que comprende el recubrimiento de un papel con cualquier composición según se describe en este documento.

35 «Papel» como se usa en este documento, comprende cualquier tipo de papel, hoja de papel y cualquier otro producto a base de fibra de madera.

La presente invención se describirá ahora con referencia a los dibujos adjuntos. Los modos de realización y los ejemplos deberán ser interpretados meramente como una ilustración del espíritu y del alcance de la presente invención y en modo alguno como una limitación.

40 Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra la tendencia de formación de pelusa de las hojas de referencia con diferentes cantidades de almidón C para los tratamientos internos.

45 La figura 2 muestra la tendencia a la formación de pelusa de hojas (con 2 % de almidón C, tratamiento interno), que recibieron un tratamiento superficial usando diferentes productos químicos a concentraciones de recubrimiento similares.

La figura 3 muestra la tendencia a la formación de pelusa de hojas (con 5 % de almidón C, tratamiento interno), que recibieron un tratamiento superficial usando diferentes productos químicos a concentraciones de recubrimiento similares.

50 La figura 4 muestra las imágenes en el disco de impresión al final de la velocidad de impresión = 3,18 m/s, por medio de la que las hojas de referencia fueron tratadas sin ningún tipo de producto químico de superficie.

La figura 5 muestra las imágenes en el disco de impresión a la velocidad de impresión crítica de deslaminación = 4,64 m/s, por medio de la que las hojas de referencia se recubrieron con CMF a 2,1 g/m².

La figura 6 muestra la propensión a la formación de pelusa de hojas de blanco con diferentes tratamientos químicos a la misma concentración de adición (1 %).

La figura 7 muestra la propensión a la formación de pelusa de hojas de blanco con diferentes tratamientos químicos a la misma concentración de adición (2 %).

- 5 La figura 8 muestra el volumen de la gota de aceite frente al tiempo, por medio del que se han realizado diferentes tratamientos químicos.

La figura 9 muestra la capacidad de absorción de aceite (se muestra como una disminución del volumen de la gota de aceite entre 1 y 5 segundos de tiempo de contacto) de hojas con diferentes tratamientos químicos.

- 10 La figura 10 muestra la tendencia a la formación de pelusa de papel de periódico comercial con diferentes niveles de recubrimientos de CMF.

La figura 11 muestra los resultados de la tendencia al levantamiento de las fibras (TLF) de papel de periódico comercial con diferentes cantidades de tratamiento superficial con CMF.

La figura 12 muestra micrografías ESEM de superficies de hojas con diferentes recubrimientos.

La figura 13 muestra micrografías ESEM de secciones transversales de hojas con diferentes recubrimientos.

- 15 Descripción detallada de la invención

Material

Materiales de pasta y papel

- 20 En los experimentos de formación de pelusa, se utilizó una pasta termomecánica (PTM) de picea (*Picea abies*) comercial nunca secada de la fábrica de papel de Hallsta (Holmen Paper, Suecia). Por razones de conservación, la pasta se congeló y se descongeló. Una vez descongelada la pasta, el grado de refino en agua desionizada fue de 173 CSF (norma ISO 5267-2). El grado de refino medido en la fábrica fue 102 CSF. En otra serie de experimentos de formación de pelusa se usó un papel de periódico comercial (papel de periódico mejorado, gramaje = 60 g/m², rugosidad superficial Bendtsen = 150-230 ml/min) (fábrica de papel de Hallsta, Holmen Paper, Suecia). En la fabricación de la CMF, se usó una pasta soluble de madera blanda al sulfito comercial (Domsjö Disolver Plus; Domsjö Fabriker AB, Suecia), de 60 % de picea de Noruega (*Picea abies*) y 40 % de pino de Valsain (*Pinus sylvestris*), con un contenido de hemicelulosa del 4,5 % (medido como solubilidad en NaOH al 18 %) y un contenido de lignina del 0,6 %. La pasta se lavó a fondo con agua desionizada y se utilizó en su forma nunca secada.

Productos químicos de tratamiento interno

Almidón catiónico (almidón C)

- 30 Para los tratamientos internos, se utilizó un almidón C de patata comercial (Amylofax PW, grado de sustitución (GS) = 0,035, Avebe, Países Bajos). Con el fin de gelatinizar el almidón C, el almidón C se mezcló con 200 ml de agua desionizada a una concentración de alrededor del 1,5 % en peso y se calentó a 90-95 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos. Después de enfriar, la solución se diluyó hasta un volumen de 1 l.

Poliacrilamida aniónica (PAM-A)

- 35 Se usó PAM-A (PL156, densidad de carga aniónica: 40 % en moles, Ciba, Reino Unido) como adyuvante para retener el almidón C (por complejación) a altas dosis de almidón C. Con el fin de preparar una solución de PAM-A, se empaparon 0,125 g de PAM-A en 1,5 ml de etanol durante 2 minutos. Tras una adición de 50 ml de agua desionizada, la composición se mezcló concienzudamente durante 2 minutos. A continuación, la composición se agitó durante 2 horas y se dejó reposar durante la noche sin agitación.

- 40 **Productos químicos de tratamiento superficial**

Almidón aniónico (almidón A)

- 45 En los tratamientos de apresto superficial, se utilizó un almidón de patata oxidado aniónico (Perlcoat 158, densidad de carga = 153,2 µeq/g, Lyckeby Industrial AB, Suecia). Con el fin de gelatinizar el almidón A, el almidón A se mezcló con agua desionizada a una concentración de alrededor del 10 % en peso y seguidamente, se calentó a 95 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos. El pH se ajustó a pH 8 antes de los experimentos de apresto.

Celulosa microfibrilada (CMF)

La pasta soluble de madera blanda se carboximetiló primero hasta un GS de aproximadamente 0,1 después de un procedimiento descrito en otro documento (Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M. Lindström, T., Ankerfors, M. y

Axnäs, K.. Langmuir (2008), 24(3), 784-795.). Posteriormente, la pasta se elaboró para dar una CMF haciendo pasar una vez la pasta carboximetilada a una concentración del 2 % en peso a través de un homogeneizador de alta presión (microfluidizador M-110EH, Microfluidics Corp., EE. UU.) equipado con dos cámaras de diferente tamaño (diámetro de 200 µm y 100 µm conectadas en serie) con 170 MPa como presión de funcionamiento. La CMF formada, que era un gel altamente viscoso, se diluyó con agua desionizada hasta el 0,56 % en peso y luego se dispersó con un paso a través del homogeneizador de alta presión de la misma manera que antes.

Formulaciones de CMF/almidón A

Basándose en las concentraciones de CMF y almidón A, se prepararon mezclas de CMF y almidón A (50 %: 50 %, proporción en masa) de la siguiente manera: Una composición de CMF y almidón A se hizo pasar una vez a través de un homogeneizador de alta presión (microfluidizador M-110EH, Microfluidics Corp., EE. UU.) equipado con dos cámaras de diferente tamaño (diámetro de 200 µm y 100 µm conectadas en serie) con 170 MPa como presión de funcionamiento. Después de ello, la composición se trató usando un baño de ultrasonidos (limpiador ultrasónico Branson 5510E-MT, Branson Ultrasonics Corp., EE. UU.) durante 10 minutos y luego se colocó en una mesa vibratoria durante 40 minutos para eliminar las burbujas de aire atrapadas en el gel.

15 Procedimientos

Hojas de mano y tratamientos internos

La pasta PTM liofilizada se descongeló y se desintegró por tratamiento térmico a 85-95 °C a 1200 rpm durante 10 minutos con el fin de reducir la latencia de la pasta. Para los tratamientos internos, la pasta se trató con 1 %, 2 % y 5 % de almidón C durante 10 minutos antes de la formación de la hoja. Cuando se utilizó el 5 % de almidón C, se utilizó el 0,1 % PAM-A como adyuvante (agente complejante) para garantizar un depósito casi cuantitativo del almidón C en la PTM de partida. En este caso la PAM-A se añadió 10 s después del almidón C y seguidamente se dejó 10 minutos antes de la formación de la hoja. Se utilizó agua del grifo y el pH se ajustó a pH = 8. Se elaboraron hojas con un gramaje de 100 ± 2 g/m² en un formador Formette Dynamique Sheet (CTP, Grenoble, Francia) (Sauret y cols. 1969). Las hojas se prensaron conjuntamente con papel secante a 8,1 kg/cm² durante 5,5 minutos y a continuación, los papeles secantes fueron reemplazados por otros nuevos y la hoja se prensó a la misma presión durante 2 minutos más. El secado de las hojas se llevó a cabo contra un secador de papel fotográfico satinado caliente.

Tratamientos superficiales

El apresto superficial se realizó con una recubridora de banco (recubridora KCC M202, RK Print-coat Instruments Ltd., Reino Unido) equipada con varillas de alambre enrollado. El apresto se realizó a una velocidad de movimiento de la varilla de aprox. 5 m/min. La operación de apresto superficial se llevó a cabo solamente en el lado superior de las hojas formadas en el Formette Dynamique y a lo largo de la dirección MD.

Las hojas se presecaron a temperatura ambiente hasta que desapareció la pegajosidad y finalmente se secaron contra un secador de papel fotográfico satinado caliente. Todas las hojas aprestadas superficialmente se secaron durante el mismo tiempo. Se llevaron a cabo operaciones de apresto superficial repetidas y en paralelo. El peso base del papel fue de 100 g/m², mientras que el peso del recubrimiento se varió hasta 5 g/m². Los siguientes productos químicos se aplicaron como apresto superficial: almidón A, CMF y una composición al 50/50 % en peso de almidón A /CMF. En los experimentos, se utilizaron al menos 3 niveles de apresto superficial diferentes. Todas las muestras, incluyendo las hojas de blanco o de referencia, las hojas sometidas a tratamientos internos y las hojas sometidas a tratamientos superficiales, se prepararon de acuerdo con la matriz mostrada en la tabla 1.

Tabla 1: Matriz experimental

Tratamiento interno	PTM (sin productos químicos)	PTM (1 % de almidón C +0,1 % de PAM-A)	PTM (2 % de almidón C +0,1 % de PAM-A)	PTM (5 % de almidón C +0,1 % de PAM-A)
Producto químico de recubrimiento				
Referencia	*	*	*	*
Almidón A	*	*	*	*
CMF	*	*	*	*
Almidón A + CMF	*	*	*	*

Calandrado

Precalandrado

5 Todas las hojas se precalandraron en una calandria de laboratorio de rodillo de compresión blando (DT Laboratory Calender, DT Paper Science Oy, Finlandia), sometidas a una presión de línea de 16 kN/m, a una temperatura del rodillo de 22 °C durante una hora. A continuación, las hojas se calandraron dos veces en cada lado de las hojas, lo que dio una rugosidad superficial Bendtsen de alrededor de 200 ± 50 ml/min (ver más abajo). Este es un valor normal para hojas de papel de periódico comerciales.

Poscalandrado

10 Las hojas con apresto superficial también se calandraron después del tratamiento de apresto superficial. En primer lugar, las hojas con apresto superficial se acondicionaron de acuerdo con el procedimiento estándar SCAN-P 2:75 (Comité escandinavo de pruebas en pasta, papel y cartón) durante al menos 48 horas. Seguidamente las hojas se calandraron una vez en la calandria de laboratorio de rodillo de compresión blando con una presión de línea de 12 kN/m a una temperatura del rodillo de 22 °C, antes de realizar más análisis de superficie y pruebas de impresión.

Análisis**Gramaje y rugosidad superficial**

15 El gramaje y el peso de la capa de recubrimiento se determinó según el procedimiento estándar SCAN-P 6:75 (Comité escandinavo de pruebas en pasta, papel y cartón). Se utilizó el procedimiento de Bendtsen (norma ISO 8791-2) para la determinación y el control de la rugosidad superficial.

Prueba de tendencia a la formación de pelusa-recogida de pelusa

20 En este procedimiento, desarrollado en STFI-Packforsk AB, Suecia, se coloca una muestra de papel en un aparato de evaluación de la capacidad de impresión IGT y se presiona contra el papel el disco de acero, hecho pegajoso por la presencia de una capa fina de aceite para la prueba de recogida. Seguidamente se lleva a cabo una impresión a una velocidad creciente. Seguidamente el disco se fotografía con una cámara CCD en un estereomicroscopio. El disco se divide en 20 segmentos, que corresponden a cada foto tomada por la cámara. Como la aceleración no es lineal, los cuatro primeros y los dos últimos segmentos del disco se quedaron fuera del análisis. Por lo tanto, las mediciones se llevan a cabo en los segmentos 5-18. Las fotografías de estos segmentos se analizan y se cuenta (en partículas/cm²) la cantidad de partículas presentes (las partículas que han sido retiradas de la superficie de las hojas). El resultado es un número de partículas que se han desprendido de la superficie a una velocidad específica. El recuento de partículas se realizó usando un software de análisis de imágenes (Linting Large Part, STFI-Packforsk AB, Suecia). Este software distingue entre cuatro grupos diferentes de partículas en las imágenes: fibras, grupos, partículas y partículas pequeñas. Los criterios para los grupos son:

- Fibra: La circunferencia del objeto es > 2 mm y su ortogonalidad es $< 0,3$ es decir el objeto es largo.
- Grupo: el área del objeto es $> 0,3$ mm² o su circunferencia es > 2 mm y su ortogonalidad es $> 0,3$.
- Partícula: el área del objeto es de 0,02-0,3 mm².
- Partículas pequeñas: si no se cumple ninguna de las anteriores, el objeto es una partícula pequeña.

35 Las mediciones de PDP (prueba de desprendimiento de pelusa) en este trabajo se basaron en el procedimiento de resistencia al desprendimiento IGT (norma ISO 3783) utilizando un probador de capacidad de impresión IGT (IGT AIC 2-5, Reptest b.v., Países Bajos). El disco de acero se hizo pegajoso utilizando $13,7 \pm 1,1$ mg de aceite de prueba de desprendimiento (aceite de prueba de desprendimiento IGT (404.004.020) de viscosidad media, Paper Test Equipment, Suecia).

40 En lugar de detectar el inicio del desprendimiento en la tira de prueba, las partículas recogidas en el disco de impresión se detectaron utilizando una cámara CCD (Modelo ICD 700, Ikegami, Japón, con una resolución = 15 µm/píxel) conectada a un estereomicroscopio (Modelo SZ-CTV, Olympus Sverige AB, Suecia). La velocidad máxima de impresión medida fue de 5,0 m/s.

45 El probador de levantamiento de fibras (PLF) es un procedimiento desarrollado por STFI-Packforsk en el comienzo de la década de 1990 (Hoc 2005). La tendencia de levantamiento de las fibras (TLF) se define como la cantidad y el tamaño de las fibras que se levantan de la superficie del papel cuando el papel se humedece, se seca y seguidamente se transporta sobre un rodillo delgado. Este procedimiento proporciona información de la forma en la que las uniones entre las fibras superficiales pueden resistir al levantamiento de fibras inducido por la humectación. También es posible medir la formación de polvo seco con solo desactivar el procedimiento de humectación. El principio es que una muestra de papel se humedece con una cierta cantidad de agua y después se seca con el elemento de calefacción IR. La cantidad de fibra y el aumento de la rugosidad se registra de forma continua por una cámara CCD mientras la muestra se dobla sobre un rodillo delgado.

Análisis de las imágenes grabadas en la humectación y secado

5 Cuando el papel se expone a la humedad y el calor, se pueden producir en la superficie diferentes tipos de cambios estructurales. El PLF evalúa la muestra en base a dos tipos de cambios, conocidos como levantamiento de fibras largas y levantamiento de fibras cortas. Las fibras largas están unidas solamente en un extremo y tiene una extensión superior a 0,1 mm en la superficie, mientras que las fibras cortas están unidas a lo largo de la mayor parte de su longitud y tienen una extensión de no más de 0,1 mm en la superficie. Las fibras largas son las que pueden causar problemas de formación de pelusa debido a sus extremos libres relativamente largos que se expresan como longitud total en milímetros.

10 Los cambios en la estructura de la superficie aparecen cuando la red de fibras del papel en la superficie entra en contacto con el agua y el calor. Estos cambios dan lugar a dos efectos distintos, rugosidad y levantamiento de las fibras. Ambos de estos efectos pueden ser descritos por la medición de cuatro parámetros:

- CLL (componente de levantamiento largo) es un parámetro que describe la extensión de la fibra levantada como la longitud medida total de todas las fibras que se levantan de la superficie del papel después del tratamiento de la superficie.

- ALC (área de levantamiento corto) es un parámetro que describe el aumento de la rugosidad superficial (engrosamiento) como la medida de la superficie total de todas las partículas que se han levantado de la superficie del papel, pero que no se pueden identificar como fibras ya que la altura de cada una de estas partículas es menor de 0,1 mm.

- ALT (área de levantamiento total) es un parámetro que se define como el área total de todas las fibras levantadas incluyendo el área de todas las partículas que se han levantado de la superficie del papel, pero que no son fibras.

- C (cantidad de fibra) es el número de fibras identificadas, es decir, las partículas cuya longitud es superior a 0,1 mm. En este trabajo, las muestras se cortaron en tiras de 4,0 cm de ancho y al menos 10 cm de largo. Se pegó papel de copia ordinario en los extremos de las tiras para ahorrar material en la prueba (el PLF necesita una muestra más grande que la zona que realmente se necesitaba para realizar la prueba). La muestra se colocó en el PLF (FIBRO 1000, Fibro System AB, Suecia) y se probó en la dirección de máquina (DM). La muestra se humedeció con 6,0 g/m² de agua. Después se secó el papel usando elemento de calefacción IR hasta que la superficie del papel alcanzó una temperatura de 110 °C. A continuación la muestra se transportó sobre el rodillo delgado y una cámara CCD registró el levantamiento de las fibras y la rugosidad. El equipo analizó 100 imágenes en total. Se midieron tres muestras por cada muestra de hoja.

Capacidad de absorción de aceite

30 Para estimar la capacidad de absorción de tinta de las hojas, se realizaron mediciones del ángulo de contacto utilizando un probador dinámico de ángulo (DAT 1100, Fibro System AB, Suecia). Las mediciones se realizaron dejando caer una gota de aceite de ricino (aceite de ricino según USP, densidad = 0,96 g/cm³, Sigma-Aldrich Inc., EE.UU.) en el lado superior de las hojas. El volumen de la gota inicial fue de 7,0 µl y se midieron el cambio de volumen de la gota en el tiempo (periodo de tiempo de 0-12 s), el diámetro de la base de la gota y el ángulo de contacto. Para cada muestra de hoja, se midieron 8 tiras paralelas de papel (8 gotas/tira de papel) para obtener un valor medio.

Microscopio electrónico de barrido ambiental-pistola de emisión de campo (ESEM-FEG)

40 Se tomaron micrografías con ESEM de las superficies y secciones transversales de las hojas para estudiar la morfología de la superficie y la estructura de capas de las hojas. Las micrografías con ESEM se capturaron utilizando el ESEM Modelo XL30 ESEM-FEG (microscopio electrónico de barrido ambiental-pistola de emisión de campo) de Philips, Países Bajos. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: voltaje de aceleración = 10 kV, DT = 9 mm (distancia de trabajo), modo de vacío bajo con detector de ERD (electrones retrodispersados) y presión en la cámara de la muestra = 0,1 kPa. También se tomaron micrografías con ESEM de las superficies del papel en el modo de vacío alto usando un detector de ES (electrones secundarios) al mismo voltaje de aceleración de 10 kV. La DT fue algo más corta, en torno a 8,5 mm. Para el modo de vacío alto las superficies de las hojas se revistieron con una capa conductora delgada de oro para evitar que se cargaran. Las micrografías con ESEM de las secciones transversales, que proporcionan información de la dirección z de la estructura de la hoja, se obtuvieron a partir de papeles impregnados. Las muestras de papel se impregnaron en resina epoxi Spurr, posteriormente se molieron y a continuación, se pulieron para obtener una superficie lisa.

50 **Resultados**

Análisis de tendencia a la formación de pelusa

55 En comparación con el procedimiento convencional de resistencia al desprendimiento IGT, de acuerdo con el que se registra el inicio del desprendimiento en la tira de prueba, las partículas recogidas en el disco de impresión se evaluaron con un análisis de imagen con respecto a la clasificación de cobertura de área, número y tamaño del procedimiento STFI-LPT. Además, la PDP describe la tendencia de un papel a desprender partículas como una función de la velocidad de impresión. Por lo tanto, los resultados de la PDP se cree que son una buena

cuantificación de la tendencia a la formación de pelusa. Para simplificar el resultado del análisis, a continuación se aborda el área de cobertura de las partículas recogidas en los resultados de la PDP como una función de la velocidad de impresión.

Tendencia a la formación de pelusa de las hojas con tratamientos de apresto internos

5 Las hojas de PTM se fabricaron con una hoja de referencia y con la adición de almidón C (1 %, 2 % y 5 % de almidón C + 0,1 % de PAM-A) a la pasta húmeda. PAM-A se utilizó como un coaditivo con el fin de retener el almidón C extraño no adsorbido en el nivel de adición más alto. Básicamente, la retención del almidón C en las fibras fue cuantitativo. Los resultados de la PDP de estas hojas aprestadas internamente se muestran en la figura 1. Se observó claramente que, con la misma tendencia a la formación de pelusa, puede incrementarse la velocidad de impresión al añadir almidón C. En otras palabras, la resistencia de la superficie de las hojas se incrementó mediante la adición de almidón C. No obstante, fue necesario un exceso de más del 1 % de almidón C con el fin de mejorar de manera significativa la tendencia a la formación de pelusa de las hojas de PTM.

Tendencia a la formación de pelusa de las hojas con diferentes tratamientos superficiales

15 En la figura 2, se aprestó superficialmente una hoja de referencia (aprestada internamente con 2 % de almidón C) con almidón A, CMF y una mezcla de CMF y almidón A (50 %: 50 %, proporción en masa), respectivamente, en un nivel de adición similar. En la figura 2 está claro que tanto el apresto superficial con almidón A como con CMF reduce eficazmente la tendencia a la formación de pelusa de las hojas. En segundo lugar, se muestra también que hay un efecto sinérgico de la adición de CMF y almidón A a la superficie de los papeles.

20 La figura 3 muestra una serie similar de experimentos, en los que una hoja de referencia (aprestada internamente con 5 % de almidón C) se aprestó superficialmente utilizando almidón A, CMF y una mezcla de CMF y almidón A (50 %: 50 %, proporción en masa) en niveles de adición similares. En esta serie de experimentos se realizó una observación importante. A pesar de la cobertura de la superficie del papel con una película continua de CMF, la hoja recubierta utilizando CMF se deslaminó fácilmente cuando se excedió una determinada velocidad de impresión crítica. Cuando se examinó el disco de impresión (véanse las figuras 7 y 8) se observó que el disco de impresión estaba más limpio antes de la deslaminación y que cuando la hoja se deslaminó se encontraron trozos de residuos (película más residuos). La CMF tiene una capacidad muy alta de retención de agua, por lo que no penetrará en la hoja y se forma una zona débil en la interfase entre la película de CMF y la superficie del papel. Esto explica el papel sinérgico de usar CMF y almidón A juntos. El almidón A simplemente mejorará la interfase entre película de CMF y la superficie del papel, disminuyendo notablemente la propensión a la formación de pelusa de la hoja.

30 A continuación se realizaron varias series de experimentos con diferentes niveles de adiciones de apresto interno y superficial utilizando CMF, almidón A y almidón C con PTM. Con el fin de corregir niveles de adición ligeramente diferentes en los diversos experimentos se utilizó un software (DataFit 7.0) para calcular los valores interpolados en los niveles de adición del 1, 2 y 5 %. Los resultados así obtenidos se muestran en las figuras 9, 10 y 11. Por lo tanto, la figura 6 muestra los efectos de la adición de 1 % de almidón C internamente y 1 % de CMF, almidón A y una mezcla de CMF/almidón A (50/50 %) a la superficie. El efecto de la adición interna de almidón C fue de nuevo pequeño, mientras que tanto el almidón A como la CMF produjeron reducciones significativas en la tendencia a la formación de pelusa. La sinergia de la adición de una mezcla de almidón A y CMF fue de nuevo clara. La figura 7 muestra los resultados con una adición del 2 %, resultados que son esencialmente similares a los de la figura 8, pero la resistencia superficial de las hojas es, por supuesto, más fuerte.

Los efectos del apresto interno y superficial sobre la capacidad de absorción de aceite de las hojas de PTM

45 El tratamiento superficial de una hoja de papel de periódico puede poner en peligro la capacidad de absorción de tinta de la hoja, lo que resulta en marchas de tinta y un secado lento de la tinta. Por lo tanto, las hojas tratadas se probaron con respecto a la capacidad de absorción de aceite después de los tratamientos de apresto internos o superficiales. En la prueba de capacidad de absorción de aceite se registra el volumen de una gota de aceite en la superficie de una hoja de papel en función del tiempo y los resultados típicos se muestran en la figura 8. Los datos también se mostraron como una *disminución* de la gota de aceite en función del tiempo como se muestra en la figura 9. Tanto el tratamiento de apresto interno como un tratamiento superficial resultaron en una absorción de aceite ligeramente inferior. Los tratamientos superficiales dan lugar a una absorción retardada de tipo de barrera, mientras que un tratamiento interno produce una hoja más consolidada que resulta en el retraso de la absorción de aceite. Sin embargo, en comparación con la hoja de blanco, la tendencia decreciente de absorción de aceite es limitada.

Prueba de aplicación en una hoja de papel de periódico comercial

55 Las hojas de papel de laboratorio Formette Dynamique utilizadas en la parte anterior del informe, se caracterizan por tener características de formación superiores y en una serie de experimentos, también se revistió papel de periódico comercial con CMF para comparación. Los resultados se muestran en la figura 10. Los recubrimientos con CMF reducen la propensión a la formación de pelusa de las hojas de papel de periódico comercial al igual que de las hojas de laboratorio.

También se investigó la absorción de aceite. Todos estos experimentos demuestran la eficacia de la CMF para

reforzar las características de la superficie de una hoja de papel de periódico comercial.

Tendencia al levantamiento de las fibras del papel de periódico comercial usando tratamientos superficiales de CMF

5 El levantamiento de las fibras se define como la cantidad y el tamaño de las fibras que se levantan de la superficie del papel cuando la hoja se humedece, se seca y luego se transporta sobre un rodillo delgado. Se trató la superficie de papel de periódico comercial con CMF y los resultados de la TLF se muestran en la siguiente figura 11. La figura 11 muestra que el contenido de levantamiento de fibras largas (CLL) se redujo después del tratamiento superficial con CMF. Sin embargo, el aumento del área de fibras cortas (ALC) y el aumento de la superficie total de levantamiento de fibras (ALT) se redujeron en primer lugar pero aumentaron cuando la cantidad de recubrimiento de CMF superó un cierto punto.

Análisis con ESEM

15 Los ejemplos de imágenes de ESEM de hojas recubiertas de almidón, CMF y CMF/almidón ilustran una apariencia tanto de las superficies (figuras 16a-d) como de las secciones transversales (figuras 17a-d) de las hojas. Como puede verse en la hoja de referencia antes del recubrimiento (figura 12a) la superficie es bastante rugosa. El recubrimiento resulta en una superficie más lisa (figuras 16b-d). El recubrimiento con CMF resulta en una superficie más lisa que el almidón A. Esto probablemente es un resultado de una mejor formación de película en el caso de la CMF. Esta diferencia también se puede ver en las imágenes de sección transversal si se compara la figura 13b (almidón A) con la figura 13c (CMF). La CMF parece formar una película relativamente gruesa que se deposita en la parte superior de la superficie de la hoja mientras que el almidón A forma una película más fina que también penetra en la hoja de una manera diferente. Como se ha divulgado anteriormente, la debilidad de la película de CMF es que parece estar menos anclada a la hoja lo que causa deslaminación entre la capa de CMF y la hoja (véase la figura 5). La debilidad con el almidón A es en cambio que no es tan eficaz en la disminución de la formación de pelusa. Esto podría deberse a que el almidón A forma una película peor como se ve en la figura 13b. Mediante la combinación de almidón A y CMF todavía es posible formar una película en la parte superior de la hoja (véase la figura 13d). Esta película está probablemente compuesta principalmente de CMF. El almidón A, en su lugar puede penetrar en la hoja de una manera mejor. Basado en los resultados de formación de pelusa que se han mostrado anteriormente, se podría especular que una combinación de CMF y almidón A es beneficiosa ya que ofrece una posibilidad tanto de revestir la hoja con una película que no permite el desprendimiento de las partículas de pelusa, así como del anclaje parcial de las partículas internamente en la hoja así como del anclaje de la película de CMF a la hoja.

30 Ventajas de la invención

La tendencia a la formación de pelusa de papel de periódico se puede reducir a través de tratamientos de apresto superficial con CMF, almidón o una mezcla de los dos aditivos. En comparación con el tratamiento meramente interno con almidón C, el tratamiento superficial es más eficiente en la disminución de la tendencia a la formación de pelusa. El gel de CMF no penetra fácilmente en la hoja base, debido a su alta capacidad de retención de agua. Por lo tanto, una hoja recubierta con CMF puede deslaminarse a velocidades de impresión más altas que una hoja recubierta con almidón A o CMF + almidón A. Se encontró que existe una sinergia en el uso de una mezcla de CMF y almidón A, que disminuye la propensión a la formación de pelusa más que la aplicación de CMF o almidón A. El almidón A funciona para reforzar el límite de fase entre la CMF y la hoja base. También se encontró que la tendencia de levantamiento de las fibras largas disminuyó notablemente con aplicaciones superficiales de CMF. Se encontró que la capacidad de absorción de aceite disminuía ligeramente con el aumento de cantidad de productos químicos de recubrimiento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición para recubrimiento de papel de impresión, comprendiendo dicha composición del 25 % al 90 % en peso de celulosa microfibrilada (CMF) comprendiendo el resto hidrocoloide(s) polisacárido(s), en la que el hidrocoloide polisacárido es almidón seleccionado entre el grupo que consiste en almidón nativo, almidón aniónico, almidón catiónico, almidón peroxidado, almidón eterificado, almidón esterificado, almidón oxidado, almidón hidrolizado, almidón dextrinizado, almidón hidroxietilado y almidón acetilado o en la que el hidrocoloide polisacárido se selecciona de entre el grupo que consiste en goma garrofin, goma karaya, goma xantana, goma arábica, goma ghatti, pectina, goma de tragacanto, alginatos, goma guar, goma de agar, carragenina y goma de tamarindo.
- 10 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición comprende del 50 % al 90 % en peso de CMF, comprendiendo el resto hidrocoloide(s) polisacárido(s).
3. Papel recubierto con la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2.
4. Papel recubierto, que comprende
 - (a) una primera capa de hidrocoloide(s) polisacárido(s)
 - 15 (b) una segunda capa de CMF.
5. Papel recubierto de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el(los) hidrocoloide(s) polisacárido(s) presente(s) en la capa (a) se selecciona(n) de entre el grupo que consiste en almidón nativo, almidón aniónico, almidón catiónico, almidón peroxidado, almidón eterificado, almidón esterificado, almidón oxidado, almidón hidrolizado, almidón dextrinizado, almidón hidroxietilado y almidón acetilado.
- 20 6. Papel recubierto de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el hidrocoloide polisacárido se selecciona de entre el grupo que consiste en goma garrofin, goma karaya, goma xantana, goma arábica, goma ghatti, pectina, goma de tragacanto, alginatos, gomas de celulosa, goma guar, goma de agar, carragenina y goma de tamarindo.
7. Papel recubierto de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la cantidad de CMF en (b) está en la región de 0,1–60 g/m² de la hoja de papel.
- 25 8. Papel recubierto de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la cantidad de CMF en (b) está en la región de 0,5–40 g/m² de la hoja de papel.
9. Papel recubierto de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la cantidad de CMF en (b) está en la región de 1–30 g/m² de la hoja de papel.
- 30 10. Papel recubierto de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la cantidad de CMF en (b) está en la región de 3–20 g/m² de la hoja de papel.
11. Uso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2 para proporcionar una barrera en una hoja de papel.
12. Procedimiento para reducir la formación de pelusa y/o polvo de un papel, que comprende el recubrimiento de un papel con la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2.

35

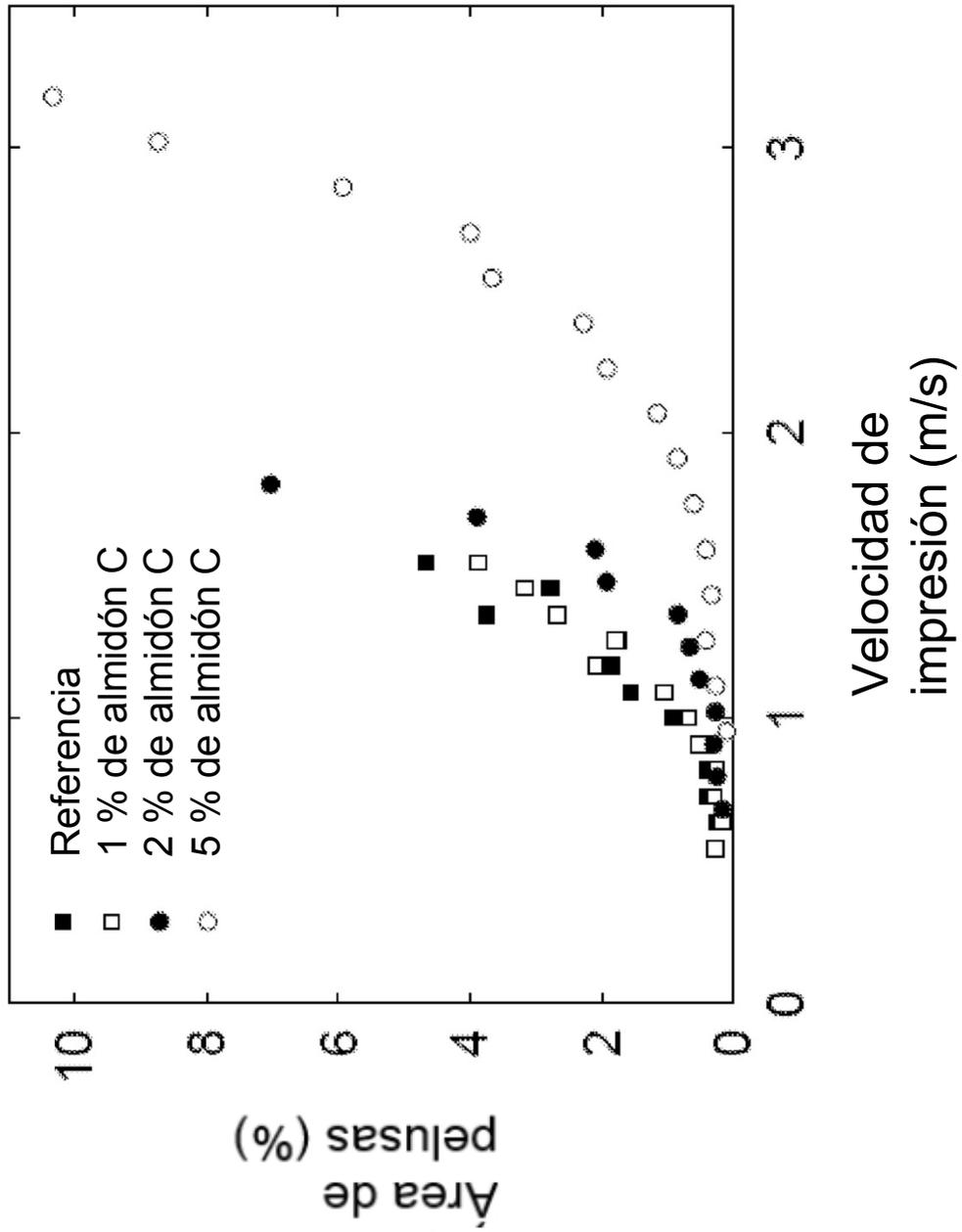


Fig. 1

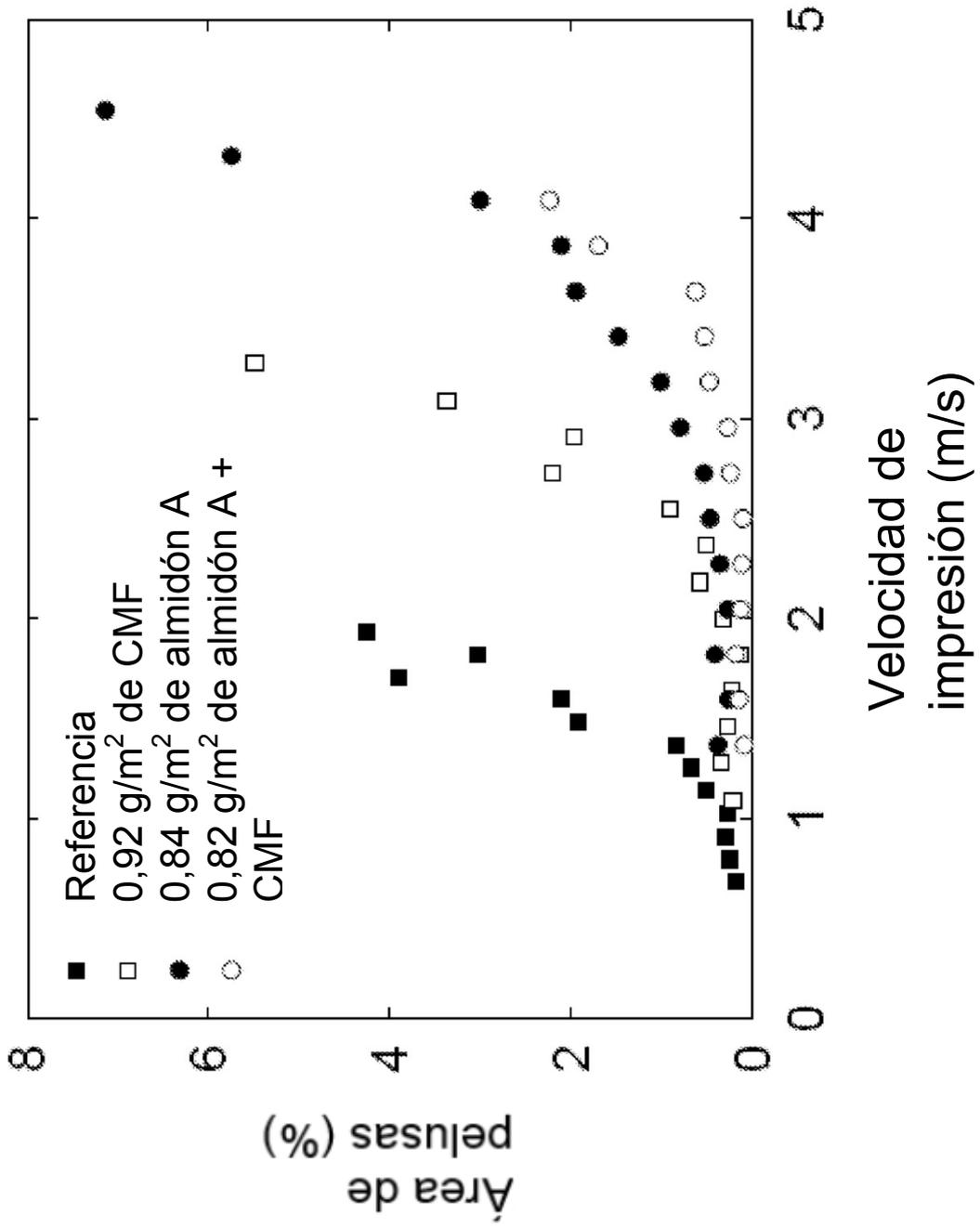


Fig. 2

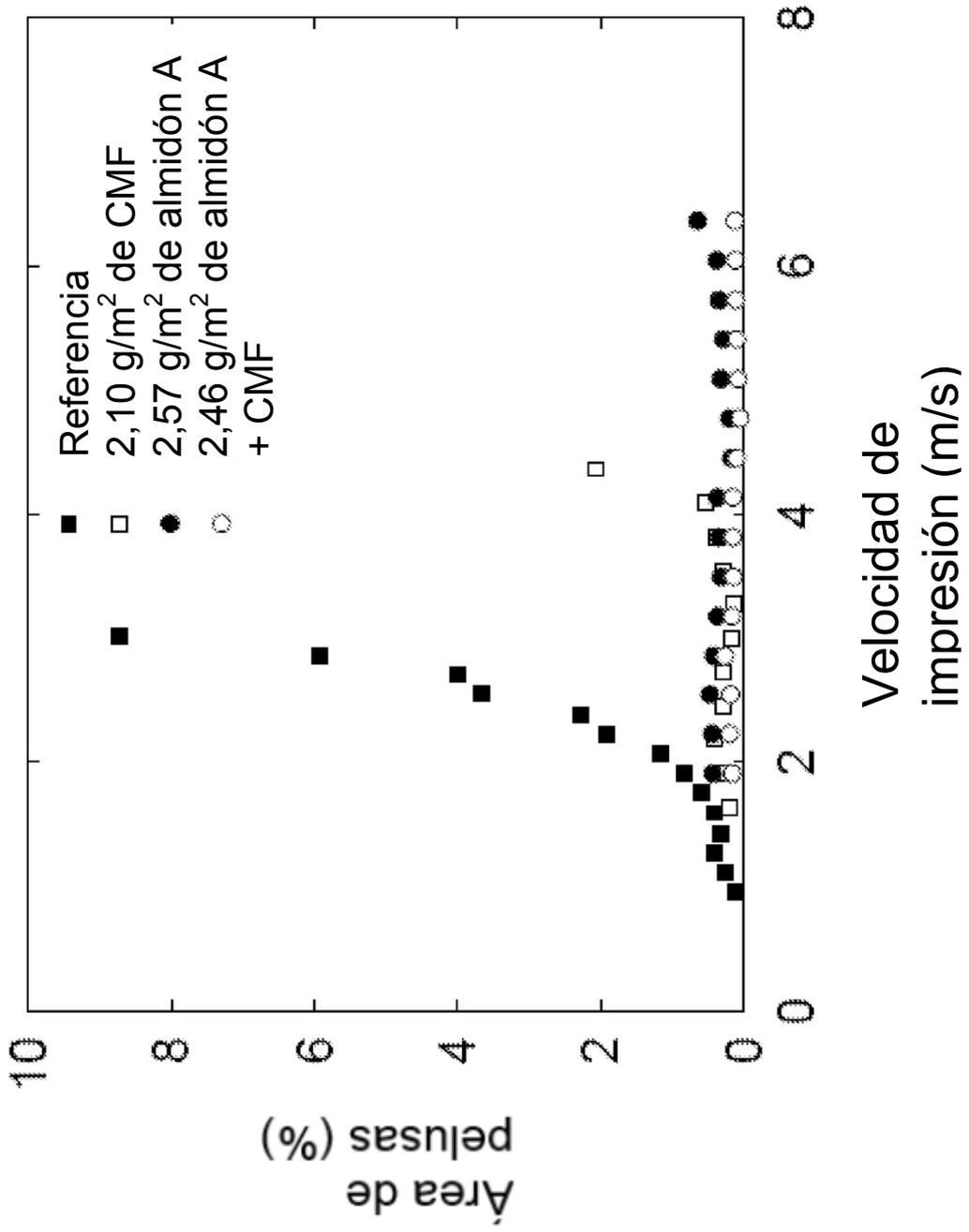


Fig. 3

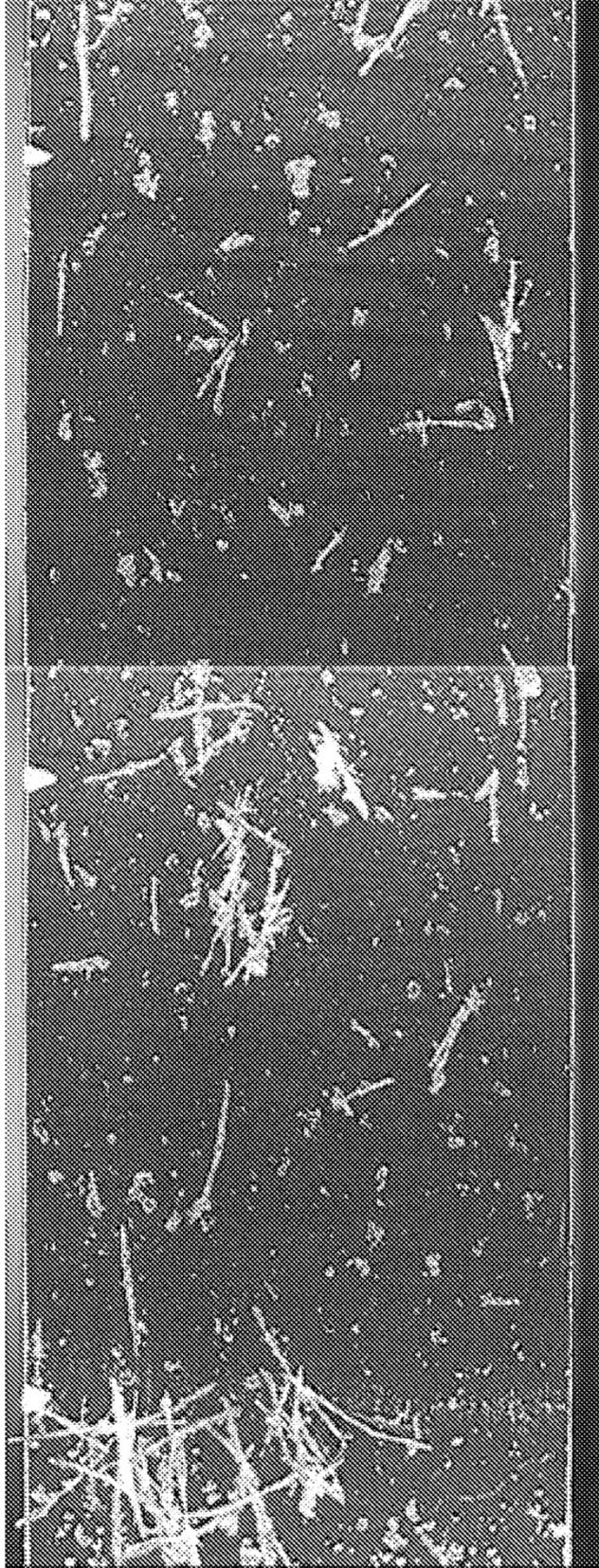


Fig. 4

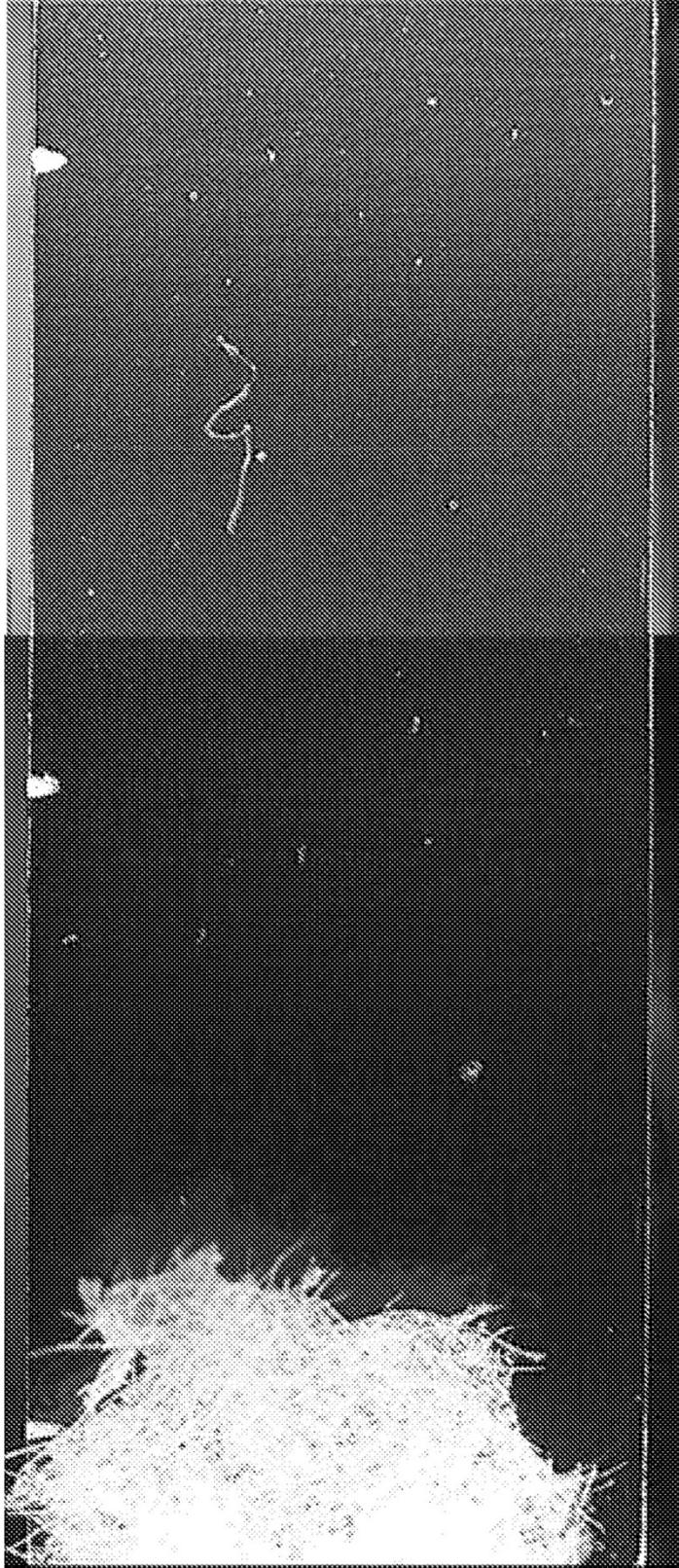


Fig. 5

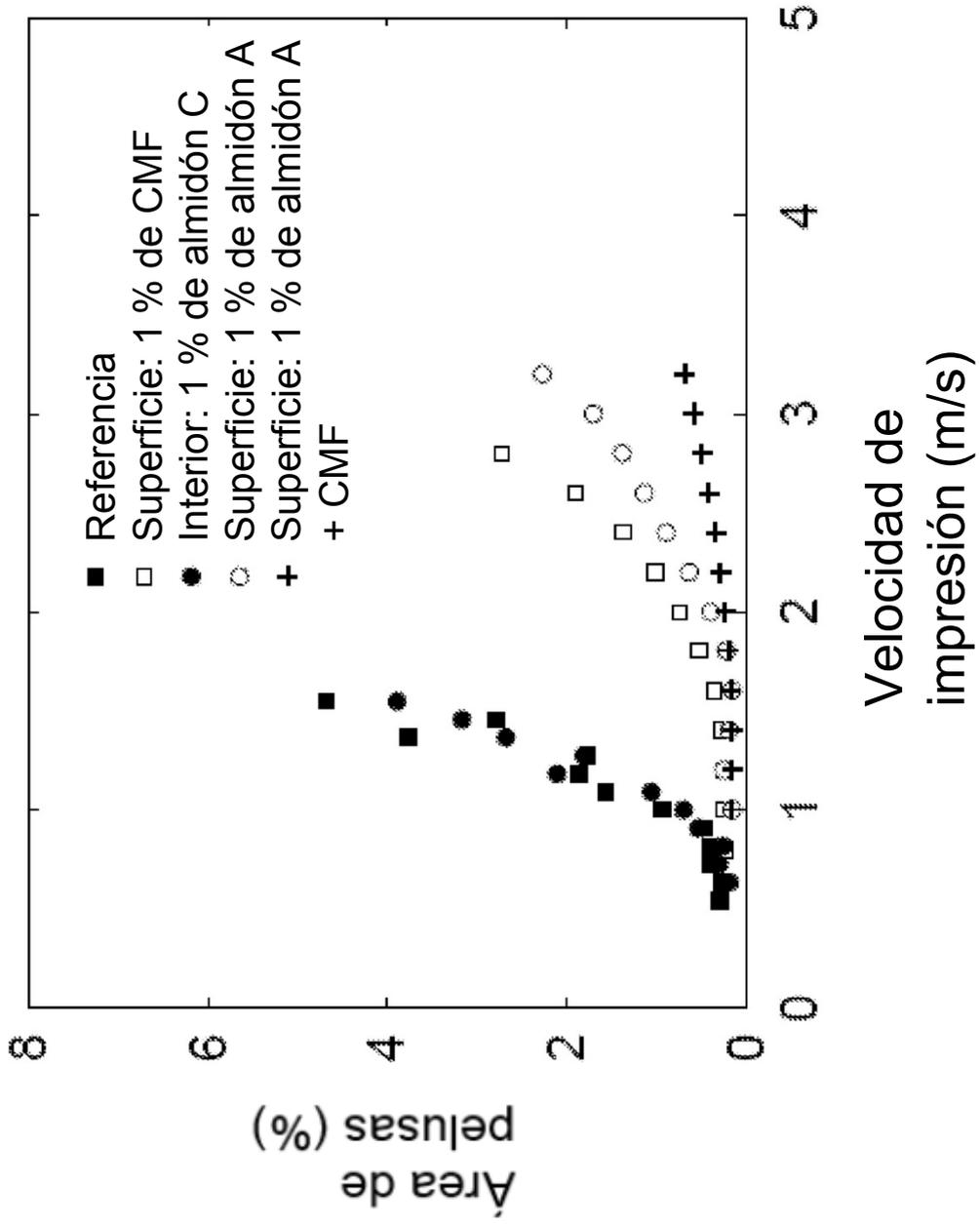


Fig. 6

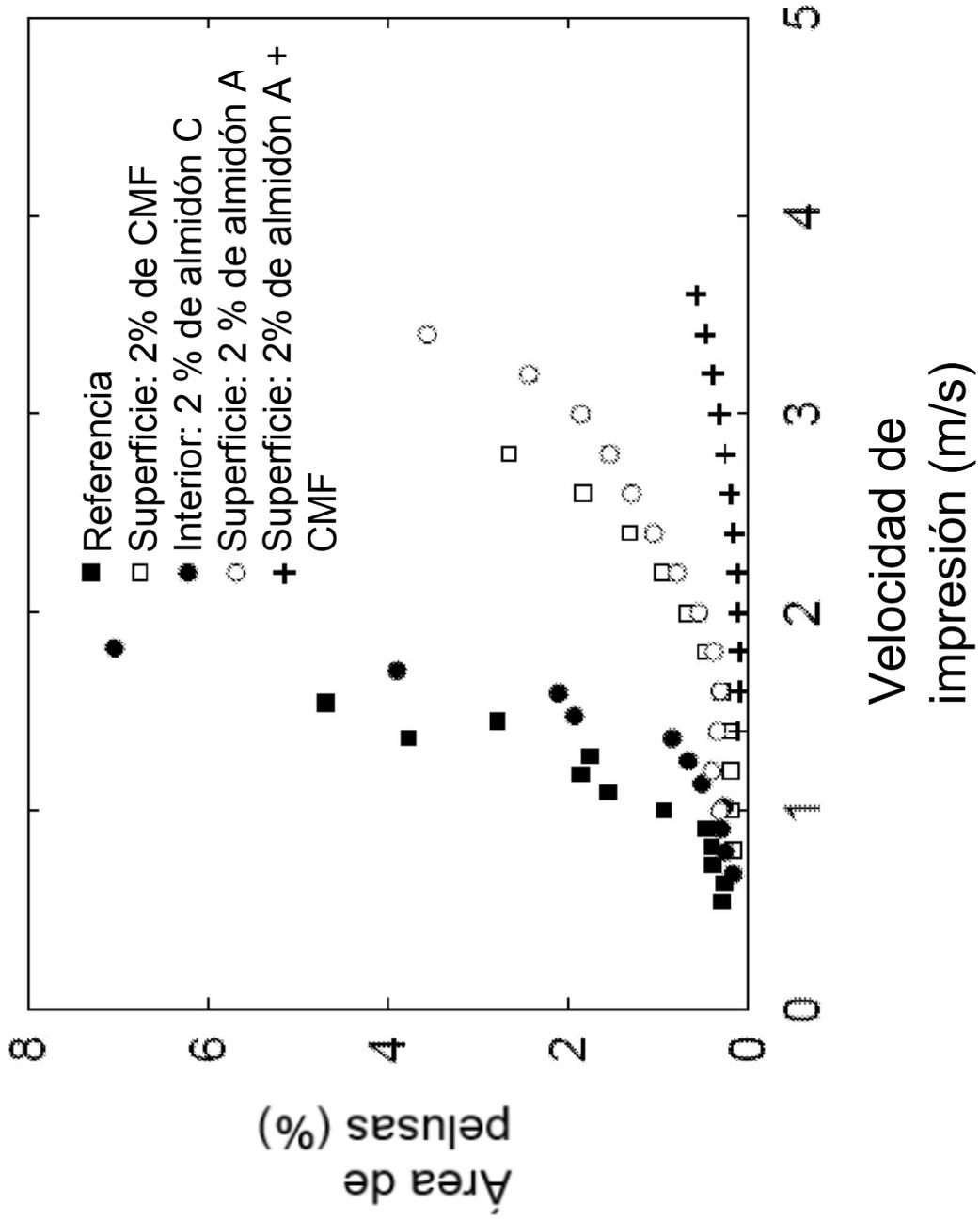


Fig. 7

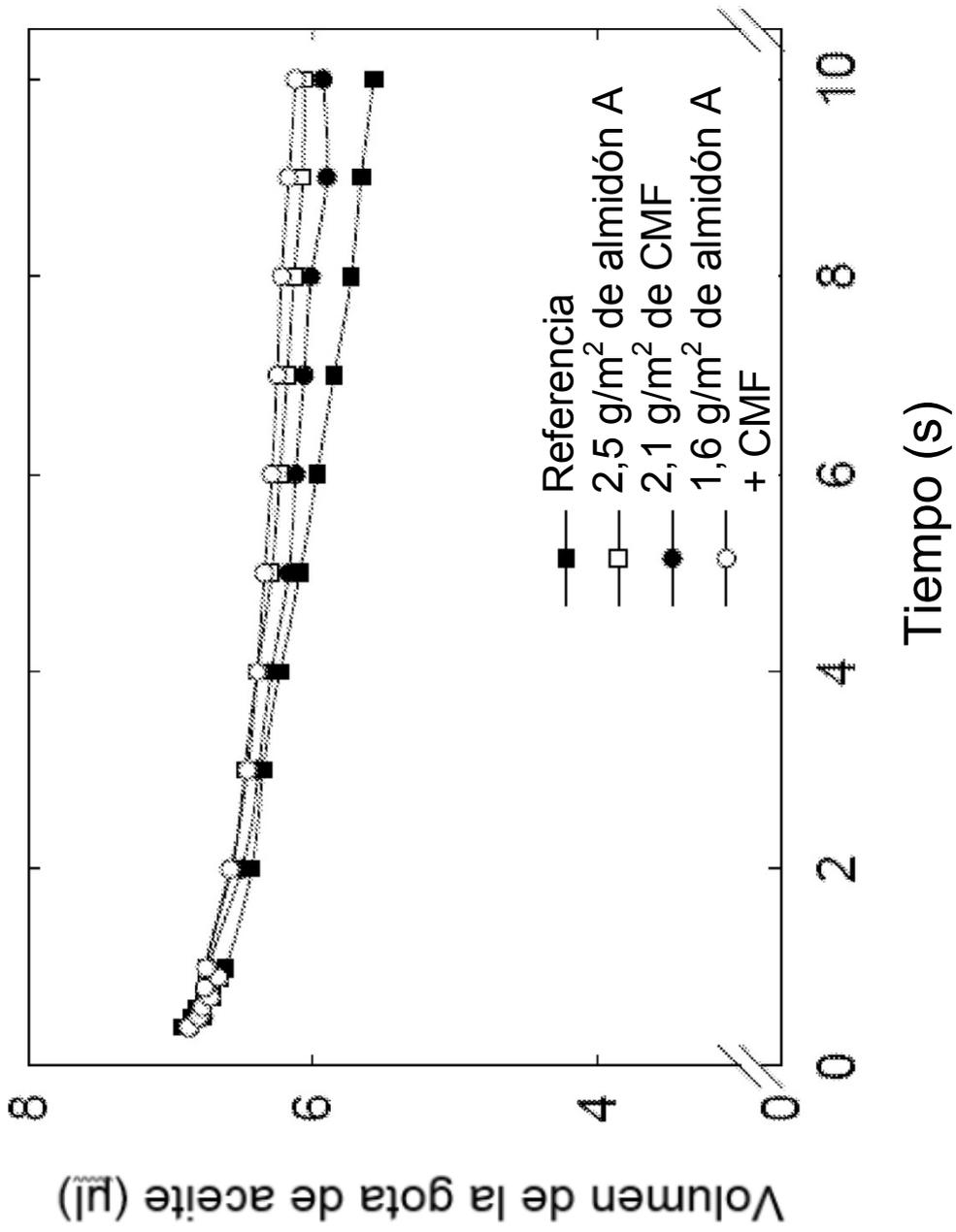


Fig. 8

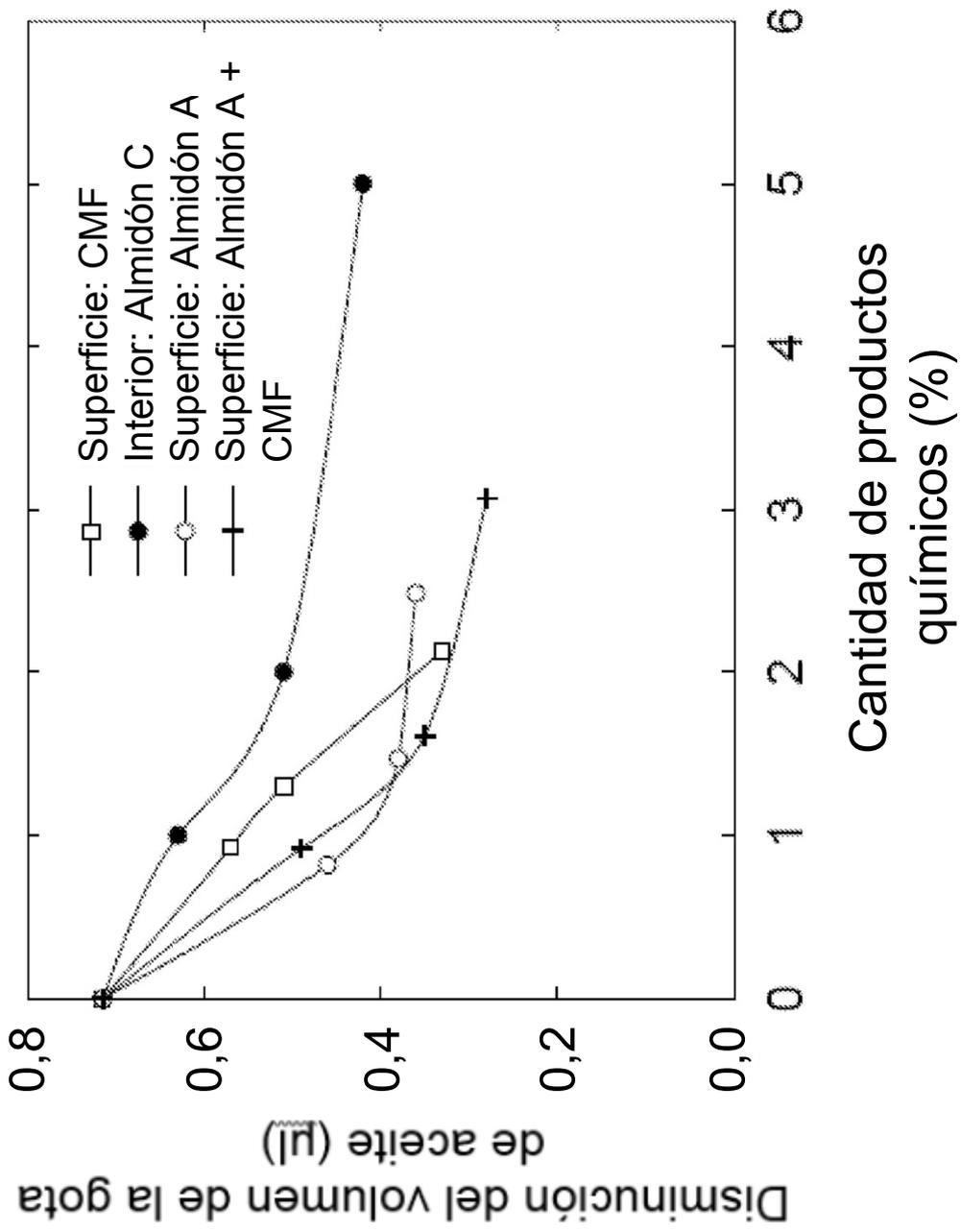


Fig. 9

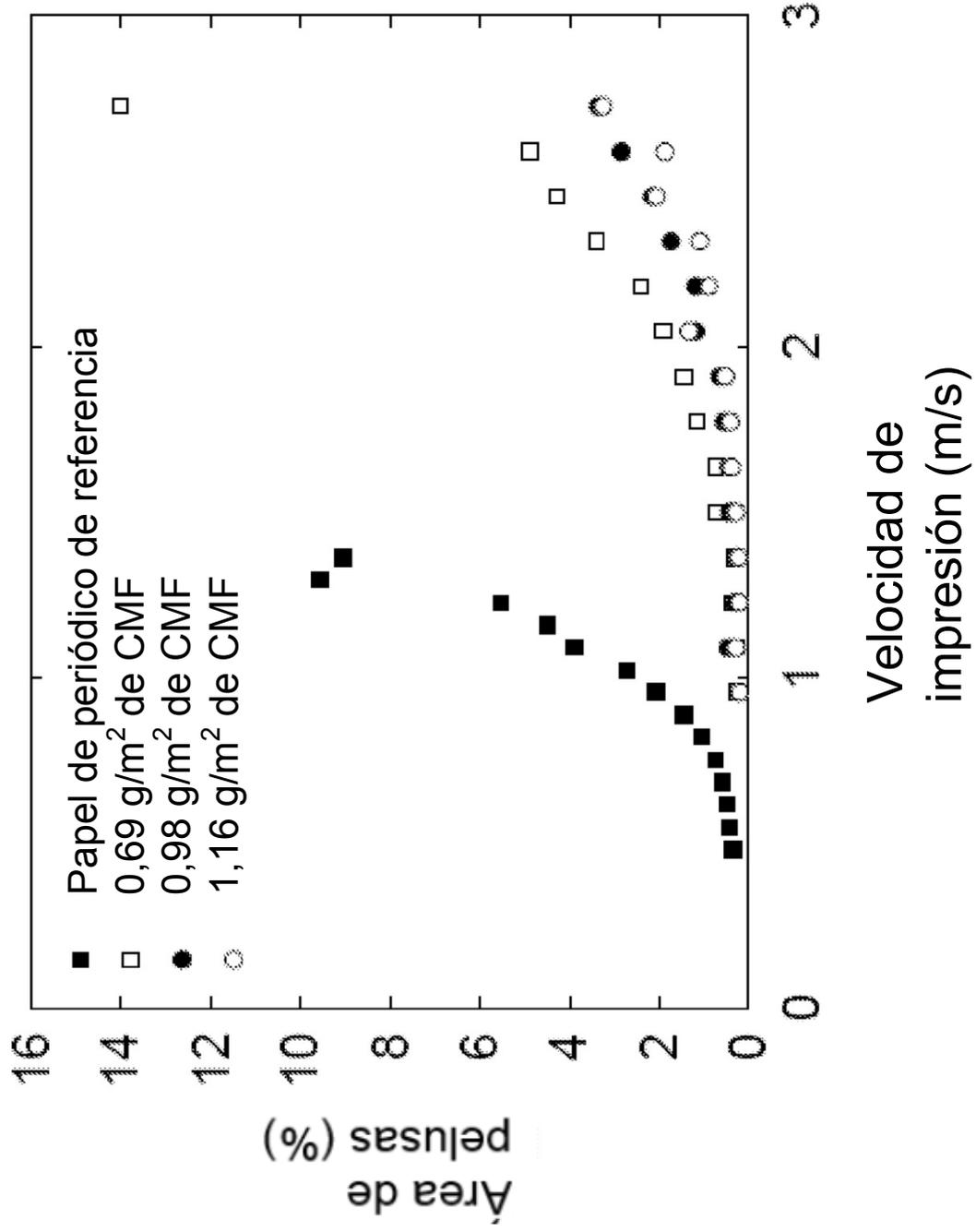


Fig. 10

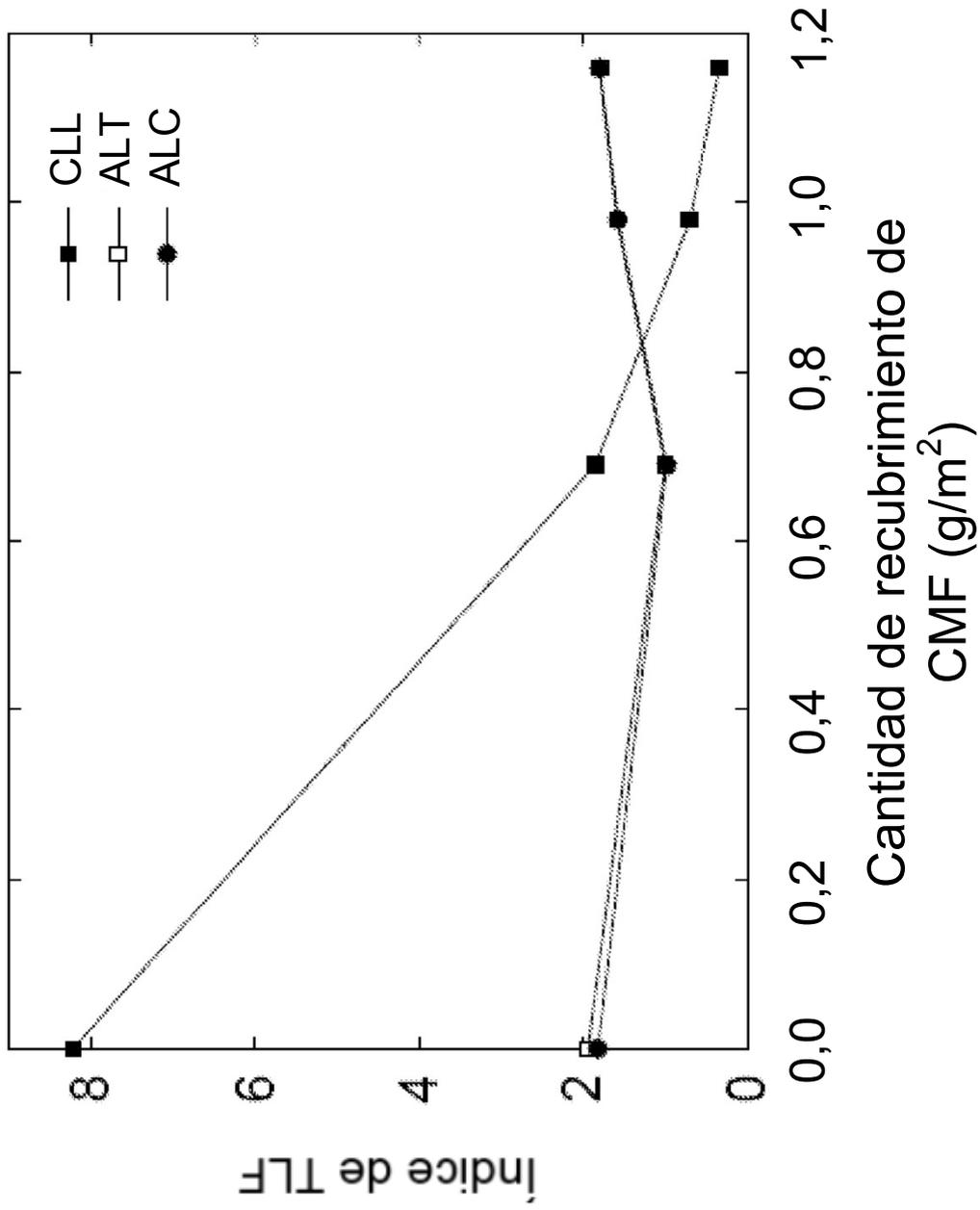


Fig. 11

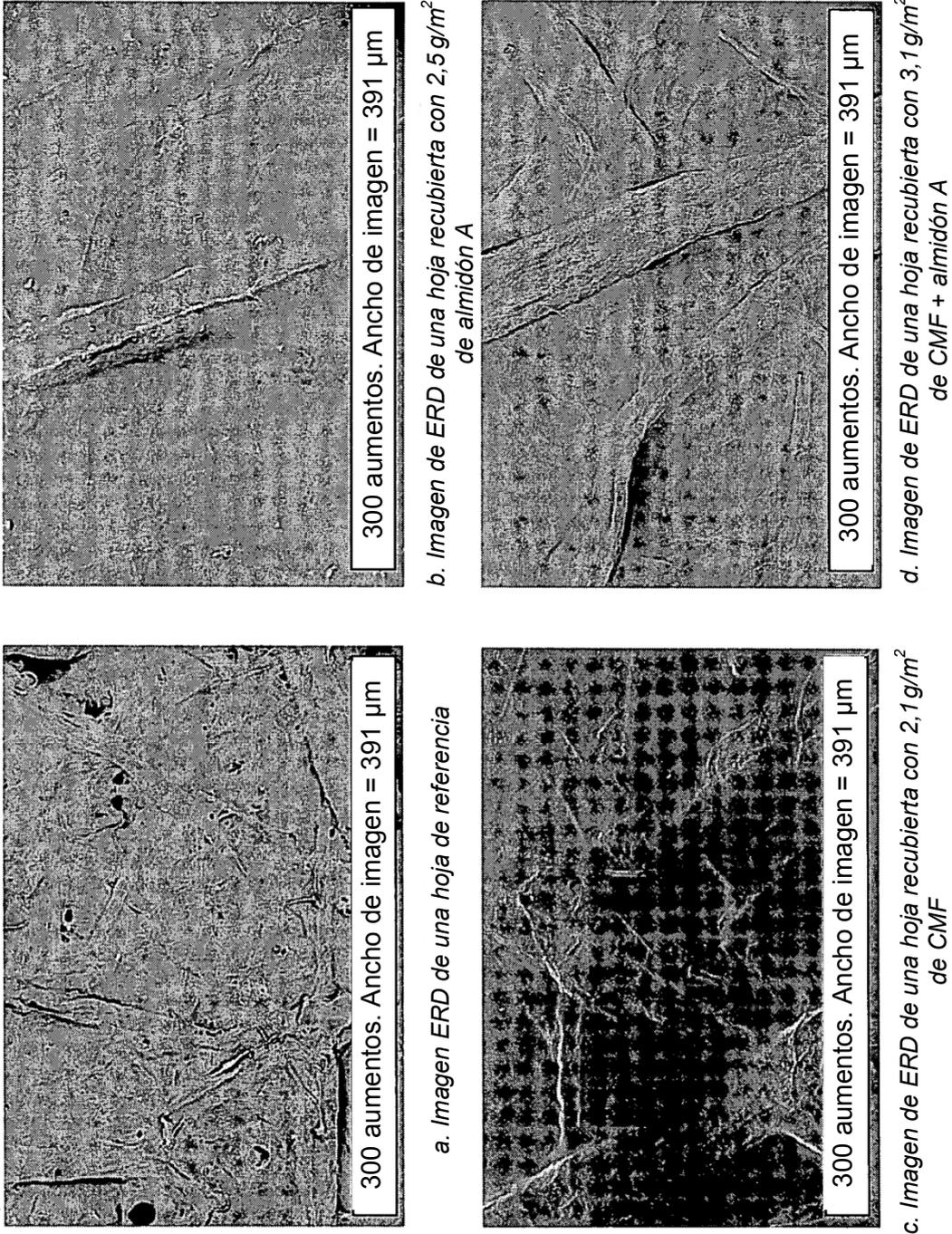
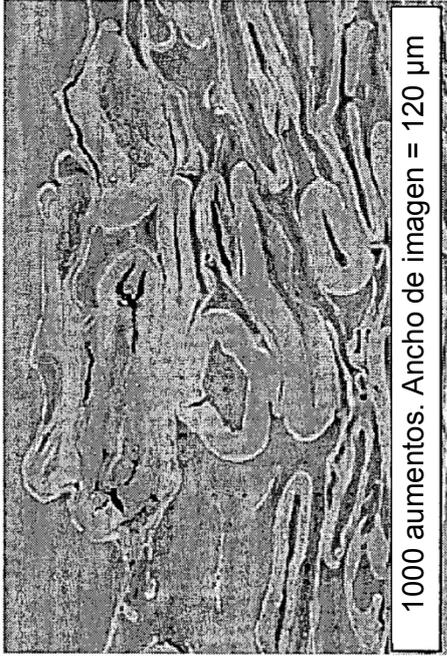
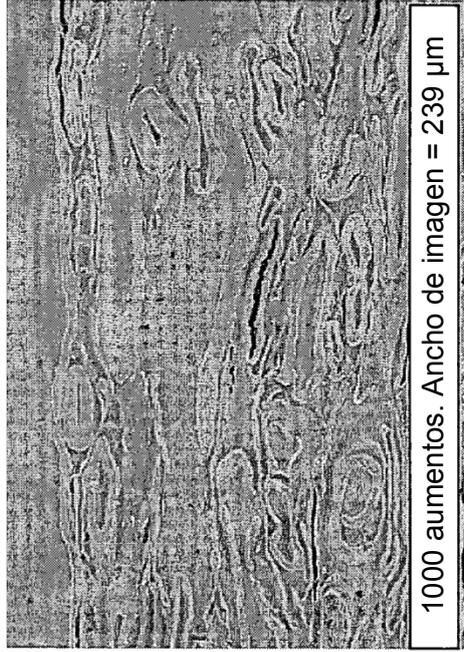


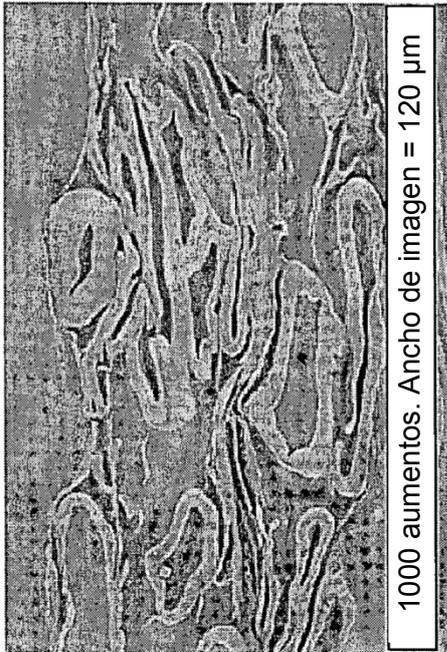
Fig. 12



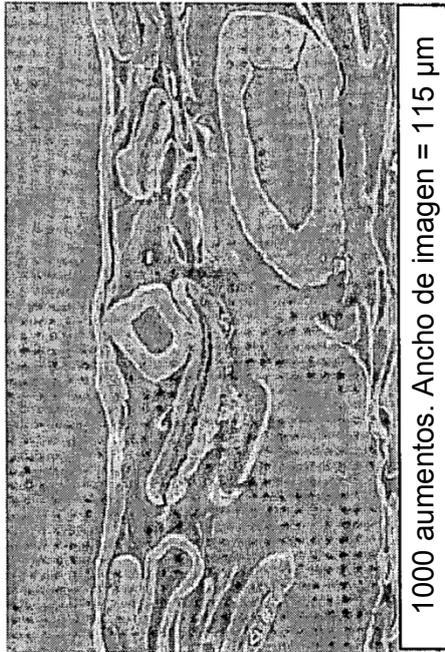
b. ERD de una hoja recubierta con 2,5 g/m² de almidón A



d. ERD de una hoja recubierta con 3,1 g/m² de CMF + almidón A



a. ERD de una hoja de referencia



c. ERD de una hoja recubierta con 2,1 g/m² de CMF

Fig. 13