

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 262**

51 Int. Cl.:

<b>D21H 17/02</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/22</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/24</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/34</b>	(2006.01)
<b>D21H 21/16</b>	(2006.01)
<b>D21H 21/18</b>	(2006.01)
<b>D21H 21/40</b>	(2006.01)
<b>B42D 25/29</b>	(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2015 PCT/EP2015/070187**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16034687**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2015 E 15759768 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 3189189**

54 Título: **Soporte de papel, su procedimiento de fabricación y documento de seguridad fabricado con éste**

30 Prioridad:

**05.09.2014 FR 1458363**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.12.2018**

73 Titular/es:

**OBERTHUR FIDUCIAIRE SAS (100.0%)  
7 avenue de Messine  
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BORDE, XAVIER;  
LE BERRE, MARJORY y  
GILLOT, JULIEN**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 693 262 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**

Soporte de papel, su procedimiento de fabricación y documento de seguridad fabricado con éste.

**5 Campo técnico general**

La invención se refiere a un soporte de papel de alta durabilidad y biodegradable para la impresión de un documento de seguridad, en particular un billete de banco.

10 La invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de este soporte de papel y a un documento de seguridad realizado a partir de este tipo de soporte de papel.

**Estado de la técnica**

15 Los documentos de seguridad y en particular los billetes de banco están sometidos a numerosas manipulaciones durante su vida, lo cual genera su suciedad y aumenta el riesgo de que se deterioren o se rompan, provocando así su retirada prematura de la masa monetaria en circulación.

20 Con el fin de remediar este problema, se conocen ya en el estado de la técnica diferentes procedimientos que permiten mejorar la resistencia a la suciedad y a los desgarros de los billetes de banco.

Se conoce así, por ejemplo, según el documento FR 2 975 408, una hoja de papel de alta durabilidad, recubierta de un revestimiento de protección que comprende una capa de imprimabilidad externa a base de poliuretano.

25 Se conocen asimismo según el estado de la técnica, unos papeles con resistencia mejorada, a los que se añaden a la pulpa de fibras de celulosa, unos materiales tales como poliamidas, poliésteres o polipropileno. Se citará, por ejemplo, el documento EP 1 432 576, que describe, en particular, el uso de fibras de refuerzo de poliéster.

30 Se conocen también unos billetes de banco de material plástico, por ejemplo los realizados sobre polipropileno bi-orientado (BOPP), presentados como productos que aseguran una alta longevidad y otros productos híbridos que comprenden al mismo tiempo unas partes de papel y otras de plástico a base de poliamidas o poliésteres.

35 Los bancos centrales responsables de la emisión, de la circulación y de la retirada de los billetes de banco tienen unas restricciones presupuestarias que les obligan a buscar el aumento de la longevidad de los billetes, y esto con el fin de disminuir el coste del ciclo del dinero en efectivo, lo cual les hace recurrir legítimamente hacia las soluciones antes citadas.

40 Sin embargo, las técnicas de aumento de la longevidad consideradas adolecen del inconveniente de utilizar materias procedentes de la petroquímica, que son por naturaleza no renovables. Ahora bien, cada vez más estados tienen también preocupaciones ecológicas y de gestión de los desechos. Y aunque los billetes de banco al final de su ciclo de vida representan sólo una ínfima parte de los contaminantes de origen antrópico, éstos tienen un fuerte valor simbólico debido a su naturaleza, por lo cual es importante considerar su huella ecológica y en particular bajo el aspecto de su biodegradabilidad.

45 Algunos agentes que proponen billetes de banco de material plástico, por ejemplo los realizados con polipropileno bi-orientado (BOPP), los presentan como productos ecológicos, argumentando que al final de la vida del billete, este último se puede reciclar para fabricar otro objeto de material plástico. Sin embargo, no se ha propuesto ningún estudio serio e independiente sobre este tema con el fin de verificar la veracidad de esta industria de reciclaje teórico y su balance de carbono.

50 El documento WO 2013/178989 describe un papel que resiste a la suciedad, en particular para billetes de banco, que comprende unas microfibrillas de celulosa (MFC). Sin embargo, este documento no sugiere de ninguna manera el uso de un agente de encolado oleófilo e hidrófilo a base de un compuesto orgánico que contenga grupos de perfluoropoliésteres (PFPE), ni el hecho de que estos productos se puedan combinar sin problemas, para proporcionar un soporte de alta durabilidad y biodegradable.

60 El documento WO 00/19015 describe simplemente el uso de una solución de caucho en un disolvente orgánico, para hacer hidrófilo un papel, conteniendo esta solución menos del 1% en peso de polímeros que contienen grupos alquilperfluorados. Sin embargo, algunos de estos compuestos alquilperfluorados se consideran como tóxicos y son diferentes de los grupos de perfluoropoliésteres utilizados en la invención.

**Presentación de la invención**

65 La invención tiene por lo tanto por objetivo resolver los inconvenientes antes citados del estado de la técnica.

La invención tiene en particular por objetivo proporcionar un soporte de papel destinado a la fabricación y a la impresión de un documento de seguridad, en particular un billete de banco, que presenta al mismo tiempo unas características de "alta durabilidad", es decir de resistencia incrementada a la suciedad y a las sollicitaciones mecánicas, y un carácter biodegradable, que favorece su reciclaje natural al final de su ciclo de vida.

El carácter "biodegradable" significa principalmente, según la norma EN 13432 que se refiere a las exigencias relativas a los embalajes aprovechables por compostaje y biodegradación:

- que el soporte de papel debe presentar un bajo contenido en metales pesados y otras sustancias tóxicas,
- que por lo menos el 90% del peso de una muestra debe ser transformado en dióxido de carbono y en biomasa en un plazo máximo de 6 meses,
- que después de 12 semanas de compostaje aeróbico, la cantidad de residuos cuyas dimensiones supera los 2 mm no debe exceder el 10% de la materia seca inicial,
- y que el compost final debe pasar las pruebas ecotoxicológicas.

Para este propósito, la invención se refiere a un soporte de papel de alta durabilidad y biodegradable para la impresión de un documento de seguridad, en particular un billete de banco, que comprende unas fibras de celulosa, según una concentración superior o igual al 70%, e inferior al 100% en masa en estado seco con respecto a la masa total de dicho soporte de papel en estado seco, unos aditivos y adyuvantes, y por lo menos un aglutinante.

De acuerdo con la invención, este soporte comprende:

un agente de encolado oleófilo e hidrófilo a base de un compuesto orgánico que contiene unos grupos perfluoropoliéteres (PFPE), según una concentración superior al 0% e inferior o igual al 5% en masa en estado seco con respecto a la masa total del soporte de papel en estado seco,

por lo menos un agente de refuerzo estructural biodegradable, seleccionado de entre los procedentes de una fuente vegetal o animal, los sintetizados por ingeniería biotecnológica o por ingeniería genética y después ingeniería biotecnológica y los que se basan en productos biológicos y después se transforman químicamente.

Gracias a estas características de la invención, el papel obtenido responde a las exigencias antes citadas de alta durabilidad y de biodegradabilidad.

Según otras características ventajosas y no limitativas de la invención, consideradas solas o en combinación:

- la concentración en fibras de celulosa es superior o igual al 85%, e inferior al 100% en masa en estado seco con respecto a la masa total de dicho soporte de papel en estado seco;
- los aditivos y adyuvantes y aglutinante están presentes según una concentración superior al 0% e inferior o igual al 15% en masa en estado seco con respecto a la masa total de dicho soporte de papel en estado seco;
- el o los agentes de refuerzo estructural biodegradables están presentes según una concentración superior al 0% e inferior o igual al 25%, preferentemente según una concentración superior al 0% e inferior o igual al 20% y más preferentemente según una concentración superior al 0% e inferior o igual al 10% en masa en estado seco con respecto a la masa total de dicho soporte de papel en estado seco,
- los grupos perfluoropoliéteres que poseen en sus fórmulas químicas los fragmentos de base -  $(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n$  - en los que m y n son unos números enteros.

La invención se refiere asimismo a un documento de seguridad, tal como un billete de banco por ejemplo, fabricado con un soporte de papel antes citado.

Finalmente, la invención se refiere al procedimiento de fabricación del soporte de papel antes citado, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- a) puesta en suspensión en agua de las fibras de celulosa,
- b) refinado de la mezcla,
- c) adición de los aditivos, adyuvantes y aglutinantes,
- d) depuración y filtración de la suspensión fibrosa,
- e) conformación del soporte de papel,

- f) prensado,
- g) pre-secado,
- h) recubrimiento de superficie del soporte de papel,
- i) post-secado,

5 y que comprende unas etapas de adición de los agentes de refuerzo estructural biodegradables y de adición de los agentes de encolado oleófilos e hidrófilos, realizándose la etapa de adición de los agentes de refuerzo estructural biodegradables entre las etapas a) y b), o durante la etapa h), realizándose la etapa de adición de los agentes de encolado oleófilos e hidrófilos entre las etapas c) y d) o durante la etapa h).

10 **Descripción detallada**

Las fibras que entran en la composición del soporte de papel son principalmente unas fibras de celulosa.

15 De manera ventajosa, estas fibras de celulosa se seleccionan de entre las fibras procedentes de madera de frondosas, de madera de resinosas, de plantas estacionales tales como el algodón, el cáñamo o el lino, por ejemplo. Estas diferentes fibras se pueden utilizar solas o en mezcla.

20 Preferentemente, no obstante, las fibras de celulosa utilizadas son unas fibras de algodón. Esta fibra se utiliza por sus buenas características físicas y mecánicas. En efecto, los línteres de algodón (es decir la pelusa de fibras muy cortas que se adhieren a las semillas de algodón después del desgranado) miden alrededor de 2 a 5 mm de longitud y 18 µm de anchura, lo cual confiere al papel obtenido una resistencia al plegado muy buena.

25 El soporte de papel de acuerdo con la invención comprende asimismo unos aditivos y adyuvantes, no fibrosos, seleccionados preferentemente de entre los compuestos anti-espumantes, las cargas minerales, los agentes de resistencia en estado húmedo y los agentes de encolado, utilizados solos o en mezcla.

30 Los compuestos anti-espumantes son, por ejemplo, unos agentes tales como las siliconas, las emulsiones de silicona, los polietilenglicoles, los derivados de polietilenglicol, los polialcoholes sintéticos, los derivados de polialcoholes, los anti-espumantes a base de amida, a base de éster; tensioactivos tales como oligómeros, óxidos de etileno (EtO), óxidos de polipropileno (PPOx); agentes hidrófilos, tales como ceras de hidrocarburos, ceras de polietileno, alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres grasos, etilensbis(estearamida)(EBS), sílices hidrofóbicas.

35 Estos compuestos anti-espumantes se añadirán cuando tiene lugar la preparación de la pasta de papel, así como en la parte húmeda de la máquina de papel; siendo su objetivo evitar la formación de espuma, incluso destruirla y mejorar así la formación de la hoja.

40 Preferentemente, las cargas minerales se seleccionan de entre la sílice coloidal, los silicatos de sodio, los aluminosilicatos de sodio, los carbonatos de calcio naturales o precipitados, el talco, el caolín natural o calcinado, el hidrato de aluminio, el dióxido de titanio y el sulfato de bario, solos o en mezcla.

45 Estas cargas minerales se añaden para modificar las propiedades ópticas del papel obtenido, tales como su blancura, su brillo o su opacidad, pero también sus propiedades de superficie. Algunas de estas cargas son menos costosas que las fibras y se añaden, por lo tanto, para disminuir los costes de fabricación.

50 Los agentes de resistencia en estado húmedo son unos polímeros termoendurecibles que se añaden cuando el papel está todavía en estado húmedo y que reticulan en el papel en su paso por el secadero. Tienen una función de barrera al agua una vez fabricado el papel.

55 Se utilizan principalmente, de manera preferida, unos polímeros que aseguran la unión de las fibras entre sí, tales como las resinas urea-formaldehído (UF), las resinas melamina-formaldehído (MF), las resinas a base de poliamidoamina-epiclorhidrina (PAA-E), las resinas de glioxal, los complejos de iones metálicos, solos o en mezcla.

Los agentes de encolado retrasan la penetración de los líquidos en el papel. Se utilizan o bien cuando el papel está todavía en estado húmedo (encolado en la masa del papel), o bien a nivel de la prensa encoladora (encolado en superficie).

60 Preferentemente, se utilizan unos productos naturales, tales como resinas naturales modificadas (adhesivos a base de resina), almidón o almidón modificado o unos productos sintéticos, tales como el dímero de alquil ceteno (AKD), el alquenilo succínico anhidro (ASA) y otros polímeros (por ejemplo los copolímeros a base de ésteres de ácido acrílico y de ácido maleico, de acrilonitrilo y de estireno). El AKD es el producto químico de encolado utilizado más habitualmente y se debe emplear preferentemente cuando las especificaciones del producto lo permitan. Es asimismo posible la utilización de la cera de parafina y de las ceras de polietileno. Estos diferentes productos se pueden utilizar solos o en mezcla.

Tal como se describirá posteriormente en el párrafo que se refiere al procedimiento de fabricación de este soporte de papel, las fibras, aditivos y adyuvantes se mezclan y se unen entre sí mediante el uso de por lo menos un aglutinante.

5

Este aglutinante permite mejorar la resistencia del papel en estado seco.

10

De manera ventajosa, el aglutinante se selecciona de entre los alcoholes polivinílicos, el almidón, las féculas, el látex, las hemicelulosas, las CMC (carboximetilcelulosas), los galactomananos, las gelatinas o las resinas de poliamida-epiclorhidrina, solos o en mezclas.

De acuerdo con la invención, se añade a las fibras, a los aditivos, a los adyuvantes y a los aglutinantes antes citados, por lo menos un agente de refuerzo estructural biodegradable.

15

Este agente de refuerzo estructural biodegradable procede de una fuente natural vegetal o animal y se puede utilizar o bien directamente, o bien después de una etapa de purificación y/o de transformación, o también se puede sintetizar por la vía de la ingeniería biotecnológica, por ejemplo por fermentación bacteriana, o sintetizar por la vía de la ingeniería genética y después ingeniería biotecnológica. Este agente puede ser también de "base biológica", es decir procedente de una fuente biológica, y después transformado químicamente.

20

Por refuerzo estructural, se entiende que por lo menos una de las propiedades mecánicas medidas habitualmente para caracterizar un soporte mejora con respecto a un papel desprovisto del agente de refuerzo considerado; propiedades mecánicas entre las cuales se citan en la presente memoria y sin que sea exhaustivo: la resistencia al desgarro, el doble plegado, la cohesión interna, la rigidez, la resistencia a la tracción, la longitud y el alargamiento a la ruptura, etc.

25

Entre los agentes de refuerzo biodegradables procedentes de una fuente vegetal para constituir las hojas de papel y, en particular, las aptas para una utilización final como billetes de bancos, son ya conocidos por el experto en la materia, además de la madera (materia prima principal para el papel estándar) y además del algodón (materia prima principal para el papel de billete de banco), las plantas anuales siguientes: los cereales y en particular las pajas de cereales (arroz, trigo, cebada, avena, centeno, triticale, etc.), las cañas de azúcar (y en particular el bagazo procedente de esta planta), los bambús, los juncos, las hierbas alfa y sabai, el lino, el kenaf, el yute, el cáñamo, las hojas de abacá y de sisal, la pulpa de remolacha azucarera, la vaina de trigo sarraceno y el salvado de trigo, y más generalmente todas las plantas superiores que contienen unas fibras celulósicas o lignocelulósicas.

35

Aunque presentan ciertas ventajas para muchas de ellas, ya que se consideran como desechos o sub-productos de un cultivo que tiene como objetivo la obtención de cereales, semillas, pajas, aceites vegetales, azúcar, sacarosa, etc., su inconveniente principal procede del hecho de la estacionalidad de los cultivos evocados anteriormente y de la falta de control en la distribución de la morfología de las fibras de celulosa en función de la procedencia de los recursos considerados.

40

Por lo tanto, se entiende en la presente invención que los agentes de refuerzo estructural biodegradables, cuando son a base de celulosa, son unos productos procedentes del medio natural, por ejemplo uno de los productos antes citados, pero cuya celulosa está o bien regenerada, o bien se hiperdividida.

45

En otras palabras, la celulosa que es originariamente un macromoléculo auto-organizado en fibrillas: o bien se regenera después de una desnaturalización estructural completa transitoria, o bien se hiperdivide por medio de los procedimientos mecánicos y/o químicos que permiten la obtención de partículas a escala nanoscópica.

50

Por "célula regenerada" se entiende una celulosa obtenida con unos procedimientos considerados como poco contaminantes, como aquel en el que la celulosa bruta se disuelve en la N-óxido N-metilmorfolina (NMMO) (poco tóxica y reciclada en el procedimiento) antes de regenerarse. Es el caso de la fibra conocida bajo la denominación comercial Lyocell que se fabrica así por oposición a las fibras de viscosa o rayón, cuyos procedimientos de obtención utilizan respectivamente sulfuro de carbono y cobre, reconocidos como poco ecológicos.

55

Por "celulosa hiperdividida" se entiende celulosa microcristalina y nanocristalina como la celulosa micro-fibrilada o microfibrillas de celulosa (conocida bajo el acrónimo "MFC") y la nanocelulosa cristalina o nanocristales de celulosa (conocida bajo el acrónimo "NCC").

60

De esta manera, se obtiene una celulosa cuyas propiedades mecánicas están mucho mejor controladas, y que desempeña una función de agente de refuerzo estructural más predecible y más reproducible en el soporte de papel de acuerdo con la invención. Debido a que permanece fundamentalmente sobre la celulosa, la biodegradabilidad del soporte de papel también está asegurada.

65

5 Entre los agentes de refuerzo estructural biodegradables procedentes de una fuente vegetal diferentes de aquellos a base de celulosa, se pueden citar, por ejemplo, aquellos a base de polisacáridos y/o de proteínas y/o de sus combinaciones, o bien en estado natural, es decir que proceden de una mezcla bruta con los otros componentes del organismo vegetal considerado, o bien en estado purificado, es decir que ha sufrido previamente unas etapas de separación, concentración, refinado, etc., ya sea parcialmente, o para alcanzar un grado más desarrollado, que permite así obtener un mayor control sobre las propiedades mecánicas finales buscadas del soporte.

10 En esta categoría, y sin que sea limitativo, se pueden utilizar las algas macroscópicas, tales como las laminarias y microscópicas, tales como las chlorellas o las espirulinas, estando estas algas preferentemente trituradas. Los ficocoloides y sus derivados extraídos de estas algas entran en esta categoría de productos.

15 Entre los agentes de refuerzo estructural biodegradables procedentes de una fuente animal, se pueden citar, por ejemplo, los basados en polisacáridos y/o proteínas y/o sus combinaciones, o bien en estado natural, es decir que proceden de una mezcla bruta con los otros componentes de la fuente, o bien en estado purificado, es decir que han sufrido previamente unas etapas de separación, concentración, refinado, etc., ya sea parcialmente, o para alcanzar un grado más desarrollado, permitiendo así obtener un mayor control sobre las propiedades mecánicas finales buscadas del soporte.

20 En esta categoría, y sin que sea limitativo, se pueden citar los productos a base de queratina, por ejemplo la lana o las plumas de aves.

25 Entre los agentes de refuerzo estructural biodegradables procedentes de la vía de las biotecnologías o de la ingeniería genética y de las biotecnologías, se pueden citar, por ejemplo, aquellos a base de polihidroxialcanoatos (o PHA) y/o polisacáridos y/o de proteínas y/o de sus combinaciones, después de las extracciones y/o purificación, permitiendo así obtener un mayor control sobre las propiedades mecánicas finales buscadas del soporte.

30 En esta categoría y sin que sea limitativo, se pueden utilizar los polihidroxitiratos (PHB), los polihidroxitiratovaleratos (PHV), los polihidroxitiratovaleratos (PHBV) y todos sus derivados, el ácido hialurónico y sus derivados y las sedas de araña. Las sedas de araña se pueden obtener sólo por medios indirectos de síntesis y de biosíntesis ya que la crianza de los arácnidos y, por lo tanto, la recogida de las sedas es imposible.

35 Entre los agentes de refuerzo estructural biodegradables, se pueden citar también, por ejemplo, productos procedentes de la química, pero cuyos precursores proceden de fuente vegetal o animal (de base biológica), por ejemplo los basados en ácido poliláctico y sus derivados.

40 Finalmente, entra en el abanico de las variantes, las mezclas de agentes escogidos en dos o más de las categorías citadas anteriormente.

Además, de acuerdo con la invención, el soporte de papel comprende un agente de encolado oleóforo e hidrófobo.

45 Este agente de encolado oleóforo e hidrófobo se introduce preferentemente en forma de una dispersión acuosa a base de perfluoropolietéres (PFPE), que poseen en sus fórmulas químicas los fragmentos de base - $(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n$ - en los que m y n son unos números enteros.

De acuerdo con la invención, los productos citados anteriormente se introducen en las concentraciones siguientes:

- 50
- fibras de celulosa: superior o igual al 70% e inferior al 100%, preferentemente superior o igual al 85% e inferior al 100%, más preferentemente comprendido entre el 88% y el 92%,
  - 55 - aditivos, adyuvantes y aglutinantes: superior al 0% e inferior o igual al 15%, preferentemente comprendido entre el 8% y el 12%,
  - agente de refuerzo estructural biodegradable: superior al 0% e inferior o igual al 25%, preferentemente superior al 0% e inferior o igual al 20%, más preferentemente superior al 0% e inferior o igual al 10%, o mejor comprendido entre más del 0% y el 5%,
  - 60 - agente de encolado oleóforo e hidrófobo: superior al 0% e inferior o igual al 5%, preferentemente comprendido entre más del 0% y el 2%.

65 Estos porcentajes se dan en masa seca de un producto dado, con respecto a la masa total en estado seco de la muestra considerada, de dicho soporte de papel.

- 5 El agente de encolado oleóforo e hidrófobo se utiliza en una concentración seleccionada para no inhibir o detener los procesos microbiológicos de degradación una vez descartado el documento de valor y que ha integrado una cadena de aprovechamiento de tipo compostaje. Esto permite respetar los umbrales dictados en la norma EN 13432 para las sustancias tóxicas y peligrosas que integran los embalajes aprovechables por biodegradación.
- Se describirá ahora con mayor detalle un ejemplo de realización del procedimiento de fabricación del soporte de papel.
- 10 Las fibras de celulosa se ponen en suspensión en agua. Los agentes de refuerzo estructural biodegradables pueden ser integrados a la mezcla en esta etapa. La mezcla se refina después para generar unos elementos fibrosos de pequeño tamaño que permitirán que las fibras se entrelacen más fácilmente y que la hoja tenga una excelente resistencia mecánica.
- 15 En una segunda fase, se añaden a la suspensión fibrosa los diferentes aditivos, adyuvantes y los aglutinantes. Los agentes de refuerzo estructural, así como los agentes de encolado oleóforo e hidrófobo que contienen los grupos perfluoropolímeros, también se pueden añadir en esta etapa.
- 20 La suspensión fibrosa se depura finalmente por gravedad para eliminar las impurezas, y por filtración para eliminar los aglomerados de fibras que podrían perjudicar a la homogeneidad de la hoja.
- 25 El agente de encolado oleóforo e hidrófobo también se puede integrar en el soporte de papel por inmersión, impregnación, refrentado, pulverización, estucado por lámina de aire, estucado por cortina, estucado con lápiz, estucado con rodillos grabados, precolocados o por transferencia, de tipo "size press", "film press".
- Los agentes de refuerzos estructurales también se pueden integrar en el soporte de papel en esta etapa.
- 30 La formación de la hoja que constituye el soporte de papel se puede llevar a cabo, por ejemplo, con una máquina de forma redonda, con o sin adición de una precapa a presión (comúnmente denominada en la industria fiduciaria "short former") o una mesa plana simple o de doble capa.
- En su formación, se podrán integrar al soporte de papel una filigrana, un hilo de seguridad, unas fibras de seguridad, unos "hilites", unas "planchettes", o unos marcadores.
- 35 El soporte de papel así formado es imprimible y transformable mediante cualquier procedimiento de impresión y de transformación conocido, y en particular los utilizados en el medio fiduciario (offset, serigrafía, calcografía, depósito en caliente, flexografía, tipografía, etc.). Es posible también barnizarlo antes o después de la impresión (flexografía, serigrafía, offset, etc.).
- 40 Esto permite fabricar un documento de seguridad, a base de una hoja de este soporte de papel, por ejemplo un billete de banco.
- Se han llevado a cabo unos trabajos para observar las propiedades de alta durabilidad de este papel.
- 45 Propiedades de resistencia a la suciedad:
- 50 La hidrofobia se caracteriza como la resistencia a la penetración del agua y se mide por lo tanto con la ayuda del ensayo Cobb (60 s). Se trata de la cantidad de agua absorbida por el soporte en  $g/m^2$  gracias a un patrón de impregnación cilíndrico, durante un intervalo de tiempo de 60 segundos. Se trata de un ensayo por otro lado frecuente en el campo del papel para caracterizar la absorción del agua.
- 55 La resistencia a la suciedad se ha ensayado según el ensayo denominado "de suciedad seca" (ensayo de Fritsch). Se trata de un aparato vibrante en el que se extienden pequeñas bolas de vidrio y se incrusta sobre una probeta de papel una composición que ensucia a base de arena, turba, carbón activo, harina y monooleato de glicerina (cuerpo graso presente en el sebo). El ensayo dura 15 minutos. La luminancia de una zona inicialmente blanca se mide varias veces antes y después de la exposición a la composición que ensucia. La diferencia obtenida o  $\Delta L^*$ , permite caracterizar el agarre de la suciedad al billete: cuanto más bajo sea, mejor será la resistencia a la suciedad seca.
- 60 La oleofobia se mide gracias a un ensayo de exposición a los cuerpos grasos. El método utilizado, denominado "Kit Test", utiliza una mezcla de aceite de ricino (cuerpo graso) y de disolventes con alto punto de ebullición, a saber el tolueno (disolvente aromático) y el n-heptano (disolvente alifático).
- 65 En función de las diferentes proporciones de los productos antes mencionados, se obtiene una composición cuya viscosidad y tensión de superficie varían inversamente a su agresividad, es decir a su capacidad de impregnación.

Una composición rica en aceite de ricino se sitúa abajo en la escala, mientras que una composición rica en disolventes pesados se sitúa arriba de esta misma escala.

5 Hay 12 composiciones y se admite que una nota superior o igual a 5 confiere ya una barrera satisfactoria a las grasas. La evaluación se realiza visualmente. Los resultados dependen en gran medida del estado de superficie del soporte.

10 Los resultados obtenidos por un lado con un soporte de papel sin capa de agente de encolado oleóforo e hidrófobo y, por otro lado con un soporte de papel vitela 100% algodón recubierto de una capa constituida por un agente de encolado oleóforo e hidrófobo a base de un compuesto orgánico que contiene unos grupos PFPE (en este caso una microdispersión acuosa de un polímero aniónico fluorado basado en un esqueleto de perfluoropoliéter, conocida bajo la marca Fluorolink® P56 de Solvay Solexis), al 1% en agua, se dan en la tabla 1 siguiente.

15 El estucado se ha realizado por barra roscada sobre papel seco ya formado: la solución acuosa se deposita a lo largo de la barra y después ésta se coloca sobre la hoja para repartir la solución de manera homogénea. La barra roscada utilizada deposita una capa de agente de encolado oleóforo e hidrófobo de 12 µm de grosor. El grosor real de material obtenido es mucho más débil ya que el agua se evapora durante el secado. El gramaje seco así depositado es de aproximadamente 2 g/m<sup>2</sup>.

	Rugosidad (ml/min)	Permeabilidad (ml/min)	Cobb (g/m <sup>2</sup> )	Kit test	Fritsch (ΔL)
Papel solo	295	27,0	138,6	0	-44,23
Papel estucado con 1% de agente de encolado oleóforo e hidrófobo	823	26,92	62,1	7	-34,74

Se constata por lo tanto para el papel de acuerdo con la invención que:

- 25 - el estucado aumenta en más de dos la resistencia al agua. El gramaje de agua absorbida pasa de 138,6 g/m<sup>2</sup> a 62,1 g/m<sup>2</sup>,
- se mejora claramente la resistencia al aceite con una nota obtenida de 7 en el kit test,
- 30 - se mejora también la resistencia a la suciedad, con una pérdida de luminancia más baja de 10 puntos según el ensayo Fritsch.

El producto de acuerdo con la invención presenta por lo tanto una resistencia mejorada a la suciedad.

35 La adhesión de las tintas sobre este soporte de papel se ha evaluado sobre dos tipos de impresión características de la fabricación de los billetes de banco: el offset y la calcografía, después de la impresión de motivos de control según estos procedimientos y apreciación de la resistencia gracias a dos ensayos de laboratorio.

40 El primer ensayo, denominado "ensayo Prüfbau" permite cuantificar la resistencia a la abrasión. Una muestra de papel blanco se graba sobre una espuma fijada a su vez sobre un peso de 625 g. Esta última se coloca sobre el billete a ensayar, fabricado sobre un soporte de papel de acuerdo con la invención, y se desplaza de manera que se reliecen 100 idas y vueltas sobre el billete. La diferencia de luminancia (ΔL\*) y de color (ΔE) entre el papel blanco antes y después de su fricción contra el billete se mide con la ayuda de un espectrofotómetro.

45 Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 2 siguiente.

	Impresión offset		Impresión Calcografía	
	Papel no estucado	Papel estucado con el 1% de agente de encolado	Papel no estucado	Papel estucado con el 1% de agente de encolado
Media ΔL*	0,80	0,67	-2,05	-1,83
Desviación estándar	0,16	0,11	0,55	0,23
Media ΔE	1,41	1,34	3,52	3,14
Desviación estándar	0,20	0,17	0,71	0,34

50 La adhesión de tinta es tan buena sobre el papel estucado como en la referencia no estucado con unas pérdidas de luminancia y de color muy similares sobre los dos papeles.

5 El segundo ensayo, denominado “ensayo de arrugado” o “crumpling” evalúa la resistencia al arrugado del soporte en estado seco y húmedo. Para el “crumpling” húmedo, la muestra se ha colocado en agua durante 15 minutos antes de realizar el arrugado. El arrugado se ha realizado 8 veces sobre la muestra seca y 4 veces sobre la muestra húmeda con la ayuda de un aparato que permite el arrugado comercializado por la compañía IGT Testing Systems, utilizado habitualmente en el campo fiduciario.

10 El resultado es visual y los daños son evaluados con una nota de 0 a 4: con los significados siguientes: 0 = desaparición de los elementos, 1 = más del 50% de cambio, 2 = menos del 50% de cambio, 3 = ligero cambio, 4 = ningún cambio.

Los resultados obtenidos se mencionan en la tabla 3 siguiente.

	Impresión Offset		Impresión Calcografía	
	Papel no estucado - (límite aceptable)	Papel estucado con el 1% de agente de encolado - (límite aceptable)	Papel no estucado - (límite aceptable)	Papel estucado con el 1% de agente de encolado - (límite aceptable)
x8 seco	3(3)	3(3)	3(2)	3(2)
x4 húmedo	3(3)	3(3)	3(2)	2(2)

15 Los resultados son idénticos en los dos papeles según un “crumpling” x8 seco sobre los dos tipos de impresión.

Después del “crumpling” x4 húmedo, la salida de tinta está de acuerdo con el límite aceptable (cifras entre paréntesis) para el papel tratado con el agente de encolado hidrófobo y oleófobo.

20 Propiedades de refuerzo de estructura:

Se han obtenido unos resultados preliminares significativos observando el comportamiento de un papel tratado por unas microfibrillas de celulosa (MFC).

25 La propiedad mecánica evaluada es la resistencia al desgarro medida en mN. El estucado se ha realizado por barra roscada sobre papel seco ya formado. En cuanto se depositan 2,5 g/m<sup>2</sup> de MFC, se aumenta en casi un 50% la fuerza necesaria para desgarrar el papel estucado pasando respectivamente de alrededor de 800 mN a 1200 mN en el sentido de la marcha (es decir, desgarro perpendicular a la alineación media de las fibras), y de aproximadamente 600 mN a 900 mN respectivamente, en el sentido transversal (por ejemplo, es decir, desgarro paralelo a la alineación media de las fibras). Con el aumento de capas sucesivas, se tiene siempre un ligero aumento de la resistencia al desgarro pero tiende hacia una meseta. Las capas de MFC forman así una red fibrosa totalmente compatible con el conjunto de la red de fibras de celulosa existente que forma de esta manera un tipo de material compuesto mucho más difícil de rasgar que el papel estándar solo.

35 Otros resultados se obtuvieron a base de celulosa regenerada y en particular con unas fibras conocidas bajo la denominación comercial Lyocell. Así, dichas fibras de celulosa regenerada de una longitud media de 2 mm y de densidad lineal 1,7 dtex (es decir decitex, representando el decitex el peso en gramos de una fibra de 10000 metros de longitud) se añadieron a una pasta de papel 100% algodón en formación. Se realizaron unas pequeñas formas sin aditivo ni adyuvante en las mismas condiciones y se compararon las propiedades mecánicas siguientes:

Propiedades mecánicas	Papel de referencia 100% algodón	Papel de algodón con un 5% de fibras Lyocell	Papel algodón con un 10% de fibras Lyocell
Resistencia a la tracción (N)	58.5	62	66
Longitud a la ruptura (m)	3732	4478	4529
Doble plegado (número)	250	2000	2410

45 Con respecto al papel de referencia 100% algodón, es decir sin las fibras de celulosa regeneradas Lyocell, parece que esta adición de materia específica al 5% y después al 10% tiene un efecto muy beneficioso sobre las propiedades mecánicas estudiadas. Así, la resistencia a la tracción aumenta un 6%, y después un 13% cuando se añaden al 5% las fibras Lyocell, respectivamente al 10%. En lo que se refiere a la longitud a la ruptura, se observa una ganancia del 20% y después del 21% cuando se añaden al 5% las fibras Lyocell, respectivamente al 10%. Finalmente, el número de dobles plegados se multiplica por 8 y casi por 10 cuando se añaden al 5% las fibras Lyocell, respectivamente al 10%.

50 En los dos ejemplos evocados anteriormente, el agente de refuerzo estructural sigue siendo por lo tanto intrínsecamente de la celulosa y únicamente, lo cual no se opone por lo tanto en nada a los procesos microbiológicos de degradación que tienen lugar al final de la vida de los productos cuando se selecciona la vía

de la biodegradación.

Propiedades de biodegradabilidad:

- 5 En lo que se refiere a la biodegradabilidad, el compostaje de triturados de billetes de banco en manojos sobre una plataforma habilitada ha permitido poner en evidencia que los realizados con papel de acuerdo con la invención no obstaculizaban en nada los procesos microbiológicos de degradación en uso y que los análisis de residuos se adaptaban a la norma EN 13432 frente a las concentraciones umbral en metales pesados y otras sustancias tóxicas.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Soporte de papel de alta durabilidad y biodegradable para la impresión de un documento de seguridad, en particular un billete de banco, que comprende unas fibras de celulosa, según una concentración superior o igual al 70% e inferior al 100% en masa en estado seco con respecto a la masa total de dicho soporte de papel en estado seco, unos aditivos y adyuvantes, por lo menos un aglutinante, caracterizado por que comprende:
- un agente de encolado oleófilo e hidrófilo a base de un compuesto orgánico que contiene unos grupos perfluoropoliéteres (PFPE), según una concentración superior al 0% e inferior o igual al 5% en masa en estado seco con respecto a la masa total del soporte de papel en estado seco,
  - por lo menos un agente de refuerzo estructural biodegradable, seleccionado de entre los procedentes de una fuente vegetal o animal, los sintetizados por ingeniería biotecnológica o por ingeniería genética y después biotecnológica y los de base biológica y después transformados químicamente.
2. Soporte de papel según la reivindicación 1, caracterizado por que la concentración en fibras de celulosa es superior o igual al 85% e inferior al 100% en masa en estado seco con respecto a la masa total de dicho soporte de papel en estado seco.
3. Soporte de papel según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los aditivos y adyuvantes y aglutinantes están presentes según una concentración superior al 0% e inferior o igual al 15% en masa en estado seco con respecto a la masa total de dicho soporte de papel en estado seco.
4. Soporte de papel según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los agentes de refuerzo estructural biodegradable están presentes según una concentración superior al 0% e inferior o igual al 25%, preferentemente según una concentración superior al 0% e inferior o igual al 20% y más preferentemente según una concentración superior al 0% e inferior o igual al 10% en masa en estado seco con respecto a la masa total de dicho soporte de papel en estado seco.
5. Soporte de papel según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el agente de refuerzo estructural biodegradable procede de una fuente vegetal y es a base de celulosa regenerada.
6. Soporte de papel según la reivindicación 5, caracterizado por que el agente de refuerzo estructural biodegradable es una fibra de celulosa bruta que ha sufrido una etapa de disolución en la N-óxido N-metilmorfolina, y después que ha sido regenerada.
7. Soporte de papel según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el agente de refuerzo estructural biodegradable procede de una fuente vegetal y es a base de celulosa hiperdividida, tal como unas microfibrillas de celulosa (MFC) o unos nanocristales de celulosa (NCC).
8. Soporte de papel según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el agente de refuerzo estructural biodegradable procede de una fuente vegetal diferente de la celulosa y es a base de polisacáridos y/o de proteínas y/o de sus combinaciones.
9. Soporte de papel según la reivindicación 8, caracterizado por que el agente de refuerzo estructural biodegradable se selecciona de entre los triturados de algas macroscópicas, tales como las laminarias y los triturados de algas microscópicas, tales como las clorellas y las espirulinas.
10. Soporte de papel según la reivindicación 9, caracterizado por que el agente de refuerzo estructural biodegradable se selecciona entre los ficocoloides y sus derivados.
11. Soporte de papel según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el agente de refuerzo estructural biodegradable procede de una fuente animal y es a base de polisacáridos y/o de proteínas y/o de sus combinaciones.
12. Soporte según la reivindicación 11, caracterizado por que el refuerzo estructural biodegradable es un producto a base de queratina, tal como la lana o las plumas de aves.
13. Soporte de papel según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el agente de refuerzo estructural biodegradable procede de la vía de las biotecnologías o de la ingeniería genética y después biotecnológica y es a base de polihidroxialcanoatos y/o de polisacáridos y/o de proteínas y/o de sus combinaciones.
14. Soporte de papel según la reivindicación 13, caracterizado por que el agente de refuerzo estructural biodegradable se selecciona de entre los polihidroxibutiratos, los polihidrovaleratos, los polihidroxibutiratovaleratos y sus derivados, el ácido hialurónico y sus derivados y las sedas de araña.

15. Soporte de papel según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el agente de refuerzo estructural biodegradable es a base de ácido poliláctico y de sus derivados.
- 5 16. Soporte de papel según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los grupos perfluoropoliéteres poseen en sus fórmulas químicas los fragmentos de base  $-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-$  en los que m y n son unos números enteros.
- 10 17. Documento de seguridad, caracterizado por que comprende un soporte de papel según una de las reivindicaciones anteriores.
18. Documento de seguridad según la reivindicación anterior, caracterizado por que dicho documento es un billete de banco.
- 15 19. Procedimiento de fabricación de un soporte de papel según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- a) puesta en suspensión en el agua de las fibras de celulosa,
  - b) refinado de la mezcla,
  - 20 - c) adición de aditivos, adyuvantes y aglutinante,
  - d) depuración y filtración de la suspensión fibrosa,
  - e) conformación del soporte de papel,
  - f) prensado,
  - g) pre-secado,
  - 25 - h) recubrimiento de la superficie del soporte de papel,
  - i) post-secado,

30 y por que comprende unas etapas de adición de los agentes de refuerzo estructural biodegradables y de adición de los agentes de encolado oleófilos e hidrófilos, realizándose la etapa de adición de los agentes de refuerzo estructural biodegradables entre las etapas a) y b) o durante la etapa h), realizándose la etapa de adición de los agentes de encolado oleófilos e hidrófilos entre las etapas c) y d) o durante la etapa h).