

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 639**

51 Int. Cl.:

**C09D 7/61** (2008.01)

**C09D 7/40** (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2013 PCT/FR2013/051997**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14033409**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2013 E 13766599 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2890845**

54 Título: **Capa de opacificación de un soporte de papel**

30 Prioridad:

**30.08.2012 FR 1258093**

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

**05.06.2019**

73 Titular/es:

**INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
(50.0%)  
46 avenue Félix Viallet  
38000 Grenoble, FR y  
PAPETERIES DU LEMAN (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BRAS, JULIEN;  
BELGACEM, NACEUR;  
BARDET, RAPHAEL;  
AGUT, PHILIPPE y  
DUMAS, JOCELYNE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 715 639 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**

Capa de opacificación de un soporte de papel

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a una composición pigmentaria a base de microfibrillas de celulosa (MicroFibrillated Cellulose, o MFC) y un procedimiento de enducción de esta composición pigmentaria.

10 En numerosos campos, buscar depositar sobre un soporte una capa de un material que proporciona a este soporte características particulares (aspecto, capacidad de impresión, resistencia ...). En aras de la simplicidad, los ejemplos que se proporcionan a continuación serán esencialmente en el campo de la industria papelera y en el caso en el que se busque dar a un papel un aspecto opaco, especialmente en el caso en el que se deba imprimir. Sin embargo, se debe enfatizar, como se verá a continuación que la invención no se limita a este campo y a esta aplicación en particular.

**Exposición de la técnica anterior**

15 Una primera solución para opacificar un papel consiste en introducir, durante la fabricación de este papel, cargas y pigmentos en el lecho fibroso que constituye el papel. Estos elementos, que se presentan en forma seca o en polvos dispersarlos previamente en medio acuoso, se pueden añadir corriente arriba o corriente abajo de la formación del lecho fibroso. Entre las diferentes cargas y pigmentos usados, se pueden mencionar carbonatos de calcio triturados o precipitados, caolín nativo o calcinado, talco, dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

20 Para opacificar un soporte fino, el TiO<sub>2</sub> es el pigmento más eficaz entre los pigmentos usados ya que tiene excelentes propiedades de difusión de la luz. En efecto tiene un índice de refracción elevado (de 2,55 a 2,70) con respecto a otras cargas.

Sin embargo, la introducción de cargas o pigmentos opacificantes en una pasta de papel presenta numerosos inconvenientes, entre los que se pueden mencionar los siguientes:

- 25
- deterioro de las características mecánicas (longitud de ruptura, explosión, desgarro y rigidez),
  - mala retención de los pigmentos por el lecho fibroso del papel, lo que da como resultado un arrastre en las aguas blancas residuales, es decir, las aguas de alcantarillado recicladas,
  - aumento de la densidad absoluta,
  - aumento de la cantidad de aditivos químicos necesaria para el procedimiento de fabricación (agente de floculación, agente de retención ...) o para las propiedades finales del papel (adherencia, resistencia en seco o húmedo, etc.).

30 Para los soportes más ligeros (25-35 g/m<sup>2</sup>), la cantidad necesaria de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) requerida para conseguir una opacidad aceptable puede representar hasta un 10 % (máscico). Sin embargo, debido a su pequeño tamaño y su densidad elevada (3,9 a 4,2), los pigmentos de TiO<sub>2</sub> tienen una retención muy baja que puede alcanzar menos de un 50 % incluso usando un sistema optimizado de recuperación de aguas residuales.

35 Además, el TiO<sub>2</sub> es un pigmento de coste muy elevado, las fuentes de suministro de titanio están limitadas geográficamente y los procedimientos de extracción y purificación de titanio son contaminantes. La reducción del consumo de TiO<sub>2</sub> presenta un doble interés, a la vez económico y ambiental.

40 Una segunda solución para realizar una opacificación consiste en depositar una capa adicional sobre al menos una cara del papel. La capa adicional se deposita a partir de salsas de revestimiento (una mezcla en suspensión acuosa). Las salsas de revestimiento usadas comúnmente son mezclas de aglutinantes tales como látex (acrílico o estireno-butadieno) o polímeros solubles en agua (almidón, CMC, PVA, caseína) y cargas pigmentarias minerales (carbonato de calcio triturado o precipitado, caolín, talco, TiO<sub>2</sub>) u orgánicas. También se pueden añadir ciertos adyuvantes tales como dispersantes, abrillantadores ópticos, desespumantes, insolubilizantes, lubricantes, etc. Esto permite, entre otras cosas, mejorar el estado de la superficie del papel, su opacidad, su capacidad de impresión o conferirle propiedades adicionales (barrera contra la grasa, al agua, etc.).

45 En el caso en el que se busque una opacificación y en el que la salsa del revestimiento contenga TiO<sub>2</sub>, la cantidad necesaria de TiO<sub>2</sub> requerida para conseguir una opacidad aceptable puede, incluso aquí, representar hasta un 10 % (máscico). Incluso entonces, el uso de cargas opacificantes tales como TiO<sub>2</sub> en las salsas de revestimiento tradicionales no es adecuado sin embargo para los procedimientos de enducción tradicionales ya que los pigmentos tienden a aglomerarse, lo que genera heterogeneidades en el tratamiento de superficie y provoca variaciones locales en la opacidad. Además, y debido a su alta capacidad de abrasión, el TiO<sub>2</sub> produce un desgaste prematuro de los dispositivos de enducción.

50

También se conoce, para proteger, sellar, colorear soportes de papel, revestirlos con un manto de microfibras de celulosa, MFC o celulosa microfibrilada (en inglés, MicroFibrillated Cellulose) con agregación en particular de un pigmento. Un procedimiento de ese tipo se describe en la solicitud de patente WO2011/14877. Sin embargo, esta

solicitud de patente no propone el uso de este procedimiento para la opacificación de un soporte de papel y, en particular, de un soporte de papel sino y no especifica ninguna característica dimensional para las MFC ni para los pigmentos.

- 5 Por lo tanto, existe una necesidad de una estructura de capa de opacificación de un soporte de papel fino que asegure una opacificación satisfactoria y que no dé como resultado un aumento significativo del grosor y del peso por unidad de superficie del papel.

### **Resumen**

10 Para satisfacer esta necesidad y otras, en el presente documento se propone usar microfibrillas de celulosa (MFC) de dimensiones submicrométricas que se denominarán nanofibrillas de celulosa o NFC (NanoFibrillated Cellulose). Estas nanofibrillas de celulosa tienen un diámetro inferior a 50 nm con un factor de forma superior a 30 (por ejemplo una longitud del orden de 1  $\mu\text{m}$ ). Una dispersión de NFC se presenta en forma de un gel transparente o semi transparente con una concentración comprendida entre un 2 y un 4 %. A partir de ese momento, esta dispersión tendrá tendencia a aglomerarse y ya no ser homogénea.

15 Un modo de realización de la presente invención prevé una capa de revestimiento de un soporte que comprende una mezcla de nanofibras de celulosa y de granos de un pigmento compuesto por partículas minerales u orgánicas elegidas entre los carbonatos de calcio triturados o precipitados, calcita o aragonito, y los dióxido de titanio, rutilo o anatasa, así como toda mezcla de los dos grupos, en la que:

20 las nanofibras de celulosa tiene un diámetro inferior a 30 nm, y un factor de forma superior a 30, y al menos un 50 % de los granos tienen una dimensión inferior a 500 nm, la proporción másica entre los granos y las nanofibras de celulosa está situada en un intervalo de un 10 a un 50 %, y el grosor de la capa de opacificación tiene como mínimo 3 veces el diámetro medio de los pigmentos opacificantes.

Según un modo de realización de la presente invención, los granos de  $\text{TiO}_2$  son de estructura de rutilo.

25 Según un modo de realización, el grosor de la capa de opacificación es como máximo de un 10 % del grosor del soporte que se va a opacificar.

Un modo de realización de la presente invención prevé una hoja de papel de un gramaje de 10 a 40  $\text{g/m}^2$  revestida sobre al menos una cara con una capa de opacificación tal como se ha mencionado anteriormente.

Según un modo de realización, dicha capa tiene un gramaje en estado anhidro de 0,5 a 3  $\text{g/m}^2$  por cara revestida.

30 Un modo de realización de la presente invención prevé una suspensión acuosa destinada a la formación de una capa homogénea sobre un soporte tal como se ha mencionado anteriormente, en la que la viscosidad de la suspensión está comprendida en un intervalo de 1000 a 2000 mPa.s.

Según un modo de realización de la presente invención, el pigmento está en una proporción de un 10 a un 50 % en peso con respecto a las nanofibras de celulosa.

35 Un modo de realización de la presente invención prevé un procedimiento de preparación de una suspensión acuosa tal como se ha mencionado anteriormente, que comprende las etapas sucesivas que consisten en introducir con fuerte agitación mecánica y a temperatura ambiente nanofibras de celulosa en un medio acuoso, y en introducir con fuerte agitación mecánica y a temperatura ambiente pigmentos, la cantidad de agua siendo ajustada para que la suspensión pigmentaria tenga una viscosidad comprendida entre 1000 y 2000 mPa.s.

### **Breve descripción de las figuras**

Estos objetos, características y ventajas, así como otros se expondrán con detalle en la siguiente descripción de modos de realización particulares que se realiza a modo no limitante en relación con las figuras adjuntas entre las que:

45 la figura 1 representa un tanque de agitación que contiene una suspensión de NFC y de  $\text{TiO}_2$ ; y la figura 2 representa un soporte de papel revestido con una capa de opacificación.

### **Descripción detallada**

50 Los inventores han gustado tener una capa de opacificación sobre un soporte de papel partiendo de las enseñanzas de la solicitud de patente WO 2011/14877 y han observado que los resultados obtenidos generalmente no eran satisfactorios. Los ensayos realizados por los inventores han mostrado que no era posible obtener una capa de opacificación satisfactoria que si ciertas condiciones particulares se satisfacían al menos con respecto a ciertas características siguientes:

- la viscosidad de la suspensión de MFC pigmentaria a partir de la que se forma la enducción de la capa buscada,
  - la proporción pigmento/MFC en la suspensión,
  - la dimensión y la naturaleza química de los pigmentos,
  - las propiedades morfológicas (diámetro y factor de forma) de las MFC, y/o
- 5 - el grosor de la película depositada.

A continuación se van a exponer estas condiciones particulares.

La figura 1 representa un tanque 1 que contiene una suspensión pigmentaria 2 que comprende una mezcla de MFC 4 y de pigmentos 6 obtenida a partir de un dispositivo de agitación mecánica no representado.

10 La figura 2 ilustra un soporte fibroso 10, por ejemplo de papel, revestido con una capa 12 obtenida por enducción y secado a partir de la suspensión 2.

Se observará que, en las figuras 1 y 2, las MFC 4 y los pigmentos 6 se ilustran únicamente con el fin de hacer comprender la presente descripción pero no se representan a escala, ni en lo que se refiere a sus dimensiones ni en lo que se refiere a sus proporciones.

15 Se observa, como se ilustra de forma muy esquemática en la figura 2, que se obtiene una dispersión muy regular de pigmentos finos repartidos de manera homogénea en la red nano-fibrosa de MFC si se respetan ciertas condiciones particulares.

En particular, conviene que la suspensión pigmentaria presente las siguientes características:

- el diámetro de las MFC es inferior a 50 nm (son NFC) y su factor de forma es superior a 30,
  - las partículas de pigmentos finos tienen al menos un 50 % de sus diámetros inferiores a 500 nm ( $d_{50} < 500$  nm), y
- 20 - la viscosidad de la suspensión pigmentaria se sitúa entre 1000 y 2000 mPa.s.

El orden de introducción de los dos compuestos desempeña un papel importante en la calidad de la dispersión pigmentaria. Es preferente introducir en primer lugar las NFC a la vez que se procede a una agitación mecánica para fluidificar y homogeneizar la suspensión acuosa. A continuación conviene introducir de forma progresiva los pigmentos finos árabe que se mantiene la agitación durante al menos 5 minutos.

25 La elección de un intervalo de viscosidad situado entre 1000 y 2000 mPa.s (viscosidad Brookfield medida a 23 °C) para la suspensión pigmentaria se realiza para liquidar la sedimentación y la aglomeración de los pigmentos finos y permite su bombeo hacia un dispositivo de enducción.

30 La suspensión pigmentaria se puede depositar mediante diferentes procedimientos de enducción en medio acuoso como por ejemplo mediante revestimiento por transferencia de película, revestimiento de lama, revestimiento de cortina...

Aunque se haya descrito anteriormente una capa de opacificación depositada sobre una sola cara del material, se puede prever la deposición de esta capa de forma simultánea sobre las dos caras.

35 El uso de una capa de opacificación de un soporte de papel tal como se describe en el presente documento presenta, con respecto a los procedimientos conocidos de opacificación por introducción de pigmentos finos como el de TiO<sub>2</sub> en la masa del papel, las siguientes ventajas:

- disminución de la cantidad de TiO<sub>2</sub> usada,
  - disminución de la cantidad de aditivos químicos requeridos en el soporte de base (dispersante, agente de retención,...),
  - facilitar el tratamiento de las aguas de recirculación (circuito primario y secundario) y reducción del impacto final del TiO<sub>2</sub> en el reciclado de las aguas residuales y efluentes.
- 40

Además, la composición de capa que se propone el presente documento presenta ventajas con respecto a una formulación de kappa tradicional:

- agentes de revestimiento de origen biológico y biodegradables,
  - no es necesario ningún aglutinante, las NFC permitiendo sustituir el aglutinante (almidón y látex) gracias a la creación de una red de nanofibrillas en la que se dispersa el pigmento fino opacificante,
  - el agente espesante (derivado obtenido a partir de la petroquímica) ya no es necesario teniendo en cuenta un comportamiento reológico de la suspensión de NFC.
- 45

50 Con respecto a las salsas de revestimiento tradicionales, las salsas compuestas por NFC y pigmentos en las condiciones que se describen en el presente documento tienen una mejor estabilidad en el tiempo (sin retrogradación o aumento de masa de la salsa de revestimiento) y son capaces de soportar grandes variaciones de temperaturas sin ninguna alteración. Además, el almacenamiento inferior de la salsa de revestimiento es posible y esto durante un periodo de tiempo largo y sin agitación.

De preferencia, la proporción másica entre los pigmentos finos usados y las microfibras de celulosa se sitúa en un intervalo de un 10 a un 90 %, y esto es lo que proporciona los resultados en términos de opacificación que se indican en el presente documento. Además, los granos de TiO<sub>2</sub> son de preferencia de estructura de rutilo en lugar de anatasa para mejorar el poder opacificante.

- 5 La capa de opacificación que se ha descrito anteriormente se puede someter a tratamiento suplementario durante el procedimiento de fabricación del papel o de forma excepcional como:
- un revestimiento adicional,
  - un tratamiento termomecánico denominado calandrado para mejorar el estado de superficie del papel,
  - una impregnación con una resina (organosilano) para obtener de ese modo un material laminado opaco.

10 **ENSAYOS COMPARATIVOS**

**1. Diversos tipos de MFC**

Diversas suspensiones de celulosa micro- o nano-fibrilada, denominadas en el presente documento NFC, MFC, NCC y MCC, se sometieron a ensayo para poner en evidencia la importancia de la morfología y del tamaño de las nanocelulosas. Sus estadísticas se proporcionan en la tabla 1 que sigue a continuación.

15 Tabla 1

	NFC	MFC	NCC	MCC
morfología	fibrilla	fibrilla	cristales	granular
longitud	≈ 0,2-3 μm	≈ 50 μm	100-200 nm	
diámetro	10 nm <...< 50 nm	1 μm <...< 300 μm	5-20 nm	9 μm
factor de forma	> 30	5-10		
tasa de cristalinidad	71 %		80 %	75 %
concentración másica (%)	2,7 %	3,0 %	2,5 %	9,8 %

NFC proviene de los términos anglosajones NanoFibrillated Cellulose (NanoCelulosa Fibrilada). MFC proviene de los términos anglosajones MicroFibrillated Cellulose (Celulosa MicroFibrilada). NCC proviene de los términos anglosajones NanoCrystalline Cellulose (NanoCristales de Celulosa). MCC proviene de los términos anglosajones MicroCrystalline Cellulose (MicroCristales de Celulosa).

**2. Suspensión pigmentaria**

Las suspensiones de nanocelulosas (NFC, MFC, NCC, MCC) se homogeneizaron previamente durante 2 minutos a 6500 revoluciones/min. Su concentración inicial está situada entre un 2,5 y un 3 %.

Se añadieron pigmentos para preparar sus pensiones pigmentarias. En el caso en el que los pigmentos son polvo de TiO<sub>2</sub> rutilo (Ti-pure RPS Vantage®, DuPont®) o anatasa (TionaAT-1®, Millenium Chemicals®), se sometieron a ensayo:

- pigmentos "finos" es decir, pigmentos en los que al menos un 50 % tiene una dimensión inferior a 500 nm, y que
- pigmentos "gruesos" obtenidos por filtración de la suspensión de pigmentos finos (tela de filtración) emitiendo eliminar los pigmentos más finos de dimensión inferior a 500 nm para obtener pigmentos en los que al menos un 50 % tiene una dimensión comprendida entre 500 nm y 1 μm.

**3. Preparación de películas**

A partir de las suspensiones pigmentarias, se prepararon películas con un grosor correspondiente a una masa superficial (gramaje) del orden de 30 g/m<sup>2</sup> con una proporción de un 90 % (másica) de nanocelulosa y un 10 % (másico) de pigmentos, por evaporación en un horno (50 °C) de 4 a 5 horas. A continuación, estas películas se secaron al aire libre en una sala acondicionada (23 °C, HR de un 50 %) durante 12 horas.

La homogeneidad de la dispersión se evaluó usando imágenes realizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Miscroscopy) en electrones secundarios con el fin de obtener una imagen con un buen contraste entre la celulosa y los pigmentos minerales. Las zonas "claras" corresponden a las zonas que contienen elementos minerales (TiO<sub>2</sub>) y las zonas "oscuras" corresponden a zonas que contienen elementos orgánicos (celulosa).

5 La calidad de la dispersión en la película se obtuvo realizando un tratamiento de imagen de los cortes de las películas con el software ImageJ®. Este software se usó para evaluar el área y el diámetro medio de las partículas y/o aglomerados de TiO<sub>2</sub>. A partir de las imágenes adquiridas, se obtuvo que, para un polvo pigmentario idéntico y una misma proporción másica en la película, cuanto más aproximado sea el diámetro medio al del medido mediante granulometría, mejor será la dispersión (en estado seco) y por lo tanto la opacidad será más homogénea y elevada.

La tabla 2 indica la opacidad de la película obtenida y la calidad de la dispersión de pigmentos en la película para una mezcla que contiene un 10 % de TiO<sub>2</sub> y un 90 % de MFC para diversos tipos de MFC y diversos tipos de pigmentos, la viscosidad de la suspensión de partida siendo de 1500 mPa.s.

Tabla 2

Ensayo	COMPOSICION PIGMENTARIA DE LA PELICULA		Parámetros de las nanocelulosas				Opacidad	CALIDAD DE LA DISPERSION	PRESENCIA DE FIBRAS MACROSCOPICAS EN LA SUPERFICIE DE LA PELICULA
	NANOCELULOSA (90 %)	PIGMENTO FINO (10 %)	LONGITUD MEDIA	forma	FACTOR DE FORMA				
1	NFC	TiO2 rutilo d50 = 0,5	0,2 -3 µm	nanofibrilla	> 30	81,0 + 0,5	++	no	
2	NCC	TiO2 rutilo d50 = 0,5	150-250 nm	nanocristal	5-10	74,0 + 0,5	-	no	
3	50 % NFC-50 % MFC	TiO2 rutilo d50 = 0,5	0,2 - 300 µm	nano-microfibrilla	5-30	80,5 + 0,3	+	no	
4	MFC	TiO2 rutilo d50 = 0,5	1 - 300 µm	microfibrilla	10-40	78,5 + 0,3	-	si	
5	MCC	TiO2 rutilo d50 = 0,5	1 - 300 µm	granular	3-4	-	-	no formación de la película imposible	

Se observa que el mejor resultado en términos de homogeneidad se obtiene en el caso del ensayo 1: NFC de factor de forma superior a 30 y pigmentos finos. Este resultado va acompañado por los mejores rendimientos en materia de opacidad de la película.

5 También se sometió a ensayo el impacto de la viscosidad de las suspensiones pigmentarias con respecto a la calidad de la película. Los resultados se proporcionan en la tabla 3.

Tabla 3

Ensayo	Viscosidad mPa.s	Calidad de la dispersión en la película	Opacidad	Observaciones
1-0	2650+/-350	++	81,5 ± 0,5	Presencia de burbujas de aire
1-1	1950+/-200	++	81,0 ± 0,2	OK
1-2	1400+/-150	++	51,5 ± 0,3	OK
1-3	450+/-50	-	80,2 + 0,7	OK
1-4	280+/-100	-	79,9 + 0,5	OK

Por lo tanto, haciendo variar la viscosidad de la suspensión pigmentaria y para una misma proporción de NFC/TiO<sub>2</sub> y una masa superficial de las películas idénticas (30 g/m<sup>2</sup>), se observó experimentalmente que:

- 10 - mas allá de 2000 mPa.s, la suspensión pigmentaria se presenta en forma de una pasta. Se observó experimentalmente que la agitación mecánica introducía burbujas de aire que se encuentran entonces atrapadas en la película y perjudican un uso posterior de la película,
- para un valor de viscosidad bajo (< 500 mPa.s), la suspensión pigmentaria es muy fluida, pero las imágenes adquiridas con el microscopio electrónico mostraron que una parte del TiO<sub>2</sub> tenía tendencia a sedimentar, lo que
- 15 se traduce en una opacidad más baja.

También se sometió a ensayo el impacto de la naturaleza y del polimorfismo de las partículas de TiO<sub>2</sub>. Los resultados se proporcionan en la tabla 4.

Tabla 4

Ensayo	Composición pigmentaria de la película				Opacidad	calidad de la dispersión
	NFC	TiO <sub>2</sub> rutilo d <sub>50</sub> ≈ 0,50 μm	TiO <sub>2</sub> rutilo d <sub>50</sub> ≈ 0,97 μm	TiO <sub>2</sub> anatasa d <sub>50</sub> ≈ 0,50 μm		
1	90	10			81,5 + 0,5	++
2	90	5	5		80,8 + 0,1	++
3	90		10		80,9 + 0,2	-
4	90			10	80,2 + 0,5	++

20 Para una misma proporción de NFC/TiO<sub>2</sub>, una viscosidad ajustada a 1500 mPa.s, una masa superficial idéntica (30 g/m<sup>2</sup>), se observó experimentalmente que:

- la opacidad más elevada de la película se consigue con una mezcla de TiO<sub>2</sub> rutilo que tenga un d<sub>50</sub> ≈ 0,50 μm,
- para una dimensión de partícula equivalente, el TiO<sub>2</sub> rutilo proporciona una opacidad mejor con respecto a la otra forma polimórfica del TiO<sub>2</sub>, la anatasa.

25 **4. Preparación de capas finas sobre papel**

En lo sucesivo en los ejemplos, los gramajes de las capas (g/m<sup>2</sup>) corresponden a la masa de capa anhidra unidad de superficie.

Se prepararon salsas de revestimiento de la misma manera respetando los siguientes órdenes de introducción: pigmentos (i), aglutinantes (ii), y aditivos (iii), excepto en el caso de las salsas que contienen una proporción de NFC. En este caso, las NFC se introducen en primer lugar.

30

Las salsas de revestimiento se extendieron sobre papel con un aparato de enducción en portaobjetos de laboratorio haciendo variar los parámetros de presión y de grosor del portaobjetos que permiten obtener un peso de capa situado entre 1,5 y que 2,0 g/m<sup>2</sup>/cara a la vez que se obtiene un estado de superficie óptima.

Los papeles revestidos a continuación se secan durante tres minutos a 110 °C (secador de laboratorio, Techpap®). Este dispositivo desecado permite secar las muestras de ensayo por conducción térmica y permite obtener un secado de la muestra de ensayos sin desprendimiento. Después del secado, las muestras de ensayo se acondicionan inmediatamente durante 24 horas a 23 °C y un 50 % de humedad relativa.

- 5 El soporte de base usado en el presente documento es un papel obtenido a partir de la producción industrial, ni se han formado capas ni se ha sometido a calandrado y presenta las características que se indican en la tabla 5.

Tabla 5

<b>PROPIEDADES</b>		<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>
<b>CONTEXTURA</b>	<i>Grosor</i>	µm	30 + 2
	<i>Volumen másico</i>	cm <sup>3</sup> /g	1,10 + 0
	<i>Gramaje</i>	g/m <sup>2</sup>	27,5 + 0,2
<b>COMPOSICIÓN</b>	<i>Proporción de fibras largas/fibras cortas</i>	%	75 - 25
	<i>Tasa de cargas</i>	%	20 ± 4
<b>PROPIEDADES ÓPTICAS</b>	<i>Opacidad</i>	%	82,5 ± 0,1
	<i>Blancura</i>	%	79,3 + 0,3

Se realizaron ensayos más detallados para salsas que tienen las formulaciones F1 a F7 que se indican en la tabla 6.

Tabla 6

Formulación	FORMULACIÓN DE LA SALSA PIGMENTARIA										COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS ADITIVOS			
	Pigmentos					Aglutinantes			Aditivos		Materia seca	PH	Viscosidad	
	GCC	Caolín	TiO <sub>2</sub>	PCC	Látex	Almidón	NFC	Agente espesante						
F1	40	60			7	15			0,15		25,2 %	9,5	1250	
F2			100		7	15			0,30		25,0 %	9,5	1150	
F3				100	7	15			0,30		25,0 %	9,5	1250	
F4			82					18			13,1 %	7	> 2000	
F5			50					50			5,2 %	7	> 2000	
F6			10					90			2,9 %	7	> 2000	
F7				82				18			8,4 %	7	> 2000	

Se realizaron ensayos más detallados para suspensiones de NFC y de TiO<sub>2</sub> y suspensiones de mezcla de aglutinantes y de aditivo y de TiO<sub>2</sub>, haciendo variar los porcentajes de TiO<sub>2</sub>. Los resultados se proporcionan en las tablas 7 y 8.

Tabla 7

Ensayo	Composición		Opacidad
	NFC	TiO <sub>2</sub>	
1	90	10	83,1 ± 0,5
2	80	20	84,5 ± 0,5
3	70	30	85,0 ± 0,5
4	60	40	85,0 ± 0,2
5	50	50	85,8 ± 0,9
6	30	70	85,6 ± 0,2
7	20	80	85,8 ± 0,1

5

Tabla 8

Ensayo	Composición		Opacidad
	Aglutinante y aditivos	TiO <sub>2</sub>	
C1	90	10	82,2 ± 0,8
C2	80	20	83,1 ± 0,1
C3	70	30	83,0 ± 0,6
C4	60	40	83,5 ± 0,4
C5	50	50	83,5 ± 0,1
C6	30	70	83,2 ± 0,0
C7	20	80	83,4 ± 0,3

10

La tabla 7 muestra que con una suspensión de NFC y de TiO<sub>2</sub> en la que la proporción de TiO<sub>2</sub> es superior a un 50 %, se tiene una opacidad sustancialmente constante, superior a un 85,5 %, valor que no se puede obtener con las mezclas clásicas de dispersantes y de aglutinantes.

La tabla 9 presentan los resultados (blancura y opacidad tal como se definen según la norma ISO) obtenidos sobre una hoja de papel tal como se ha definido en la tabla 5 con las diferentes salsas de enducción F1 a F7 definidos en la tabla 6, para un gramaje depositado comprendido entre 1,5 y 2,0 g/m<sup>2</sup>:

Tabla 9

Formulación	GRAMAJE DEPOSITADO (G/M <sup>2</sup> )	OPACIDAD	BLANCURA
F1	2,0 ± 0,1	82,6 ± 0,3	77,3
F2	1,7 ± 0,4	83,4 ± 1,2	78,2
F3	1,8 ± 0,4	82,8 ± 0,5	77,9
F4	2,1 ± 0,4	85,8 ± 0,5	80,5
F5	1,5 ± 0,4	84,5 ± 0,5	78,2

15

(continuación)

<b>Formulación</b>	<b>GRAMAJE DEPOSITADO (G/M2)</b>	<b>OPACIDAD</b>	<b>BLANCURA</b>
<b>F6</b>	1,7 ± 0,4	83,1 ± 0,5	77,2
<b>F7</b>	1,6 + 0,4	82,2 + 0,5	77,6

Para una capa de formulación F1 usada clásicamente para la impresión offset de los papeles finos, el nivel de opacidad es de 82,6 para una blancura de 77,3 para 2,0 g/m<sup>2</sup>.

- 5 Al sustituir, el par pigmentario Caolín-GCC por TiO<sub>2</sub> (formulación F2), el aumento es de un 1 % y de un 1,2 % para la opacidad y la blancura, respectivamente. Sin embargo la salsa de revestimiento no es adecuada para un revestimiento clásico. En efecto, se observó un fenómeno de aglomeración del TiO<sub>2</sub>. La aglomeración del TiO<sub>2</sub> se traduce en un estado de superficie heterogénea y de importantes variaciones de opacidad (véase desviación estándar).
- 10 Al sustituir, el par pigmentario Caolín-GCC por PCC (formulación F3) el aumento de opacidad es de un 0,2 % y de un 0,8 % para la opacidad y la blancura respectivamente.

Las capas de las formulaciones F4, F5, F6 son las formaciones pigmentaria se comprenden una mezcla de NFC y de TiO<sub>2</sub> con diferentes proporciones de TiO<sub>2</sub> y NFC. El aumento de opacidad con respecto a una formulación que contiene el mismo porcentaje de TiO<sub>2</sub> (véanse las formulaciones F4 y F2) es de un 3,0 % para la opacidad y la blancura.

- 15 Para un porcentaje de TiO<sub>2</sub> (formulación F5) un 33 % más bajo con respecto a la formulación F2, se observó un aumento de la opacidad de aproximadamente un 1 %.

Para un porcentaje de TiO<sub>2</sub> de aproximadamente un 83 % más bajo con respecto a la formulación F2, se observó un nivel equivalente de opacidad.

- 20 Un nivel equivalente de opacidad se observó para una capa de NFC-PCC (formulación F7) con respecto a una capa clásica que contenía la misma proporción de TiO<sub>2</sub>.

Los ensayos complementarios de rigidez a la flexión y de capacidad de impresión mostraron que no había ningún impacto (mejora/degradación) en estas propiedades esenciales para los papeles finos destinados a ser impresos en offset.

- 25 Aunque los ejemplos que se han proporcionado anteriormente se hayan producido básicamente en el campo de la industria papelera en el caso en el que se busca proporcionar a un papel un aspecto opaco y en el caso en el que el pigmento es TiO<sub>2</sub>, el experto en la materia observará que la invención se aplica de forma general al caso en el que se desea depositar sobre un soporte una capa que comprende un reparto homogéneo de que cementos u otra carga. Entonces hay que usar las relaciones dimensionales que se indican en el presente documento, tanto para las
- 30 MFC (NFC) como para las cargas.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Capa de opacificación de un soporte que comprende una mezcla de nanofibras de celulosa y de granos de un pigmento compuesto por partículas minerales u orgánicas elegidas entre los carbonatos de calcio triturados o precipitados, calcita o aragonito, y los dióxido de titanio, rutilo o anatasa, así como toda mezcla de los dos grupos, en la que:
- 10 las nanofibras de celulosa tiene un diámetro inferior a 30 nm y un factor de forma superior a 30, y al menos un 50 % de los granos tienen una dimensión inferior a 500 nm, la proporción másica entre los granos y las nanofibras de celulosa está situada en un intervalo de un 10 a un 50 %, y
- 15 el grosor de la capa de opacificación tiene como mínimo 3 veces el diámetro medio de los pigmentos opacificantes.
2. Capa de opacificación según la reivindicación 1, en la que los granos de pigmento son granos de TiO<sub>2</sub> de estructura de rutilo.
- 15 3. Capa de opacificación según la reivindicación 1 o 2, en la que el grosor de la capa de opacificación es como máximo igual a un 10 % del grosor del soporte a opacificar.
4. Hoja de papel de un gramaje de 10 a 40 g/m<sup>2</sup> revestida sobre al menos una cara con una capa de opacificación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Hoja de papel según la reivindicación 4, en la que dicha capa tiene un gramaje en el estado anhidro de 0,5 a 3 g/m<sup>2</sup> por cara revestida.
- 20 6. Suspensión acuosa destinada a la formación de una capa homogénea sobre un soporte según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la viscosidad de la suspensión está comprendida en un intervalo de 1000 a 2000 mPa.s.
7. Suspensión según la reivindicación 6, en la que el pigmento está en una proporción de un 10 a un 50 % en peso con respecto a las nanofibras de celulosa.
- 25 8. Procedimiento de preparación de una suspensión acuosa según la reivindicación 6 o 7, que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- 30 introducir con fuerte agitación mecánica y a temperatura ambiente las nanofibras de celulosa en un medio acuoso, e introducir con fuerte agitación mecánica y a temperatura ambiente los pigmentos, siendo ajustada la cantidad de agua para que la suspensión pigmentaria tenga una viscosidad comprendida entre 1000 y 2000 mPa.s.

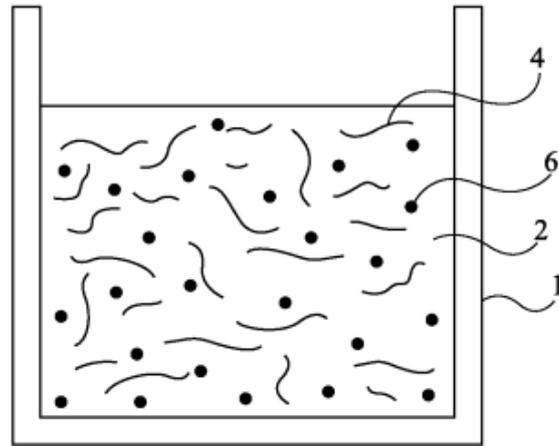


Fig 1

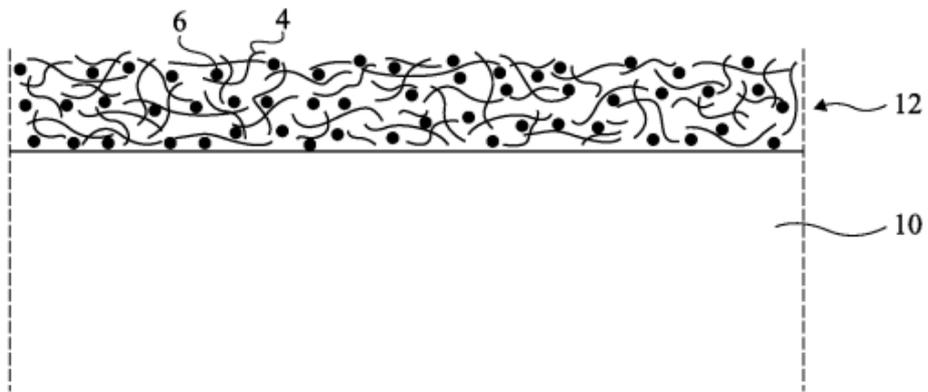


Fig 2