

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 251**

51 Int. Cl.:

D21H 17/34 (2006.01)

D21H 21/06 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

D21H 21/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2015 PCT/EP2015/066668**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16012461**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2015 E 15741536 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3172379**

54 Título: **Hoja de seguridad resistente al arrugamiento y al pliegue marcado**

30 Prioridad:

25.07.2014 FR 1457239

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

19.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SARRAZIN, PIERRE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 720 251 T3

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

DESCRIPCIÓN

Hoja de seguridad resistente al arrugamiento y al pliegue marcado

- 5 La presente invención se refiere a una hoja de seguridad resistente al arrugamiento y al pliegue marcado, a su procedimiento de fabricación y a un documento de seguridad que comprende esta hoja. En el sentido de la invención "resistente al arrugamiento y al pliegue marcado" significa que la hoja no sufre casi ningún impacto de un arrugamiento y de un pliegue marcado gracias a una rigidificación controlada del sustrato celulósico.
- 10 Actualmente, numerosos documentos de seguridad, tales como billetes de bancos o documentos de identidad, comprenden unos soportes de papel o sustratos celulósicos.
- 15 Un inconveniente de los soportes de papeles utilizados es que no resisten bien el arrugamiento y los pliegues marcados. Así, las zonas arrugadas o plegadas presentan unos pliegues marcados, irreversibles, que no resisten bien la suciedad, de manera que estas zonas arrugadas se debilitan y dan frecuentemente lugar a roturas.
- 20 Esto es particularmente desventajoso en el caso de documentos que, durante su manipulación, se pliegan y arrugan frecuentemente, como por ejemplo billetes de banco, fragilizándolos la presencia de pliegues marcados y reduciendo su vida útil, haciendo su tratamiento automatizado difícil, por ejemplo durante verificaciones de autenticidad o de desgaste en una máquina de clasificación.
- 25 Se conoce del documento US 2004/0023008, unas hojas de seguridad, especialmente billetes de banco, resistentes a los efectos de la circulación, que utilizan poliuretanos y una resina poli(aminoamida-epiclorhidrina), como agente de resistencia a la humedad. Sin embargo, este documento no se refiere ni a agregados de polímero(s) ni a agente de floculación catiónica. Por el contrario, el poliuretano está reticulado. Además, el procedimiento propuesto en este documento se relaciona con el tratamiento de superficie.
- 30 Además, existe una necesidad para mejorar la resistencia de las hojas producidas por el procedimiento descrito en este documento a los efectos de la circulación y en particular sus resistencias al arrugamiento, al pliegue marcado y a la suciedad.
- 35 El tratamiento en masa del papel es una de las soluciones que pueden considerarse para mejorar la resistencia al arrugamiento.
- 40 En efecto, como se detalla a continuación, el uso de la floculación, antes de la formación de la hoja, permite formar una red global fibras-agente de floculación-polímero a través de la formación de enlaces posibles gracias a la presencia del agente de floculación. Dicho de otra manera, la floculación del polímero tiene lugar directamente sobre las fibras gracias a la presencia del agente de floculación. Por lo tanto, no hay formación previa de floculados de polímeros antes de la puesta en contacto con las fibras.
- 45 Así, el documento WO 2008/152299 describe unas hojas de seguridad que comprenden un polímero aniónico que presenta una temperatura de transición vítrea superior a -40°C y un agente de floculación catiónico, que presenta una buena resistencia al arrugamiento.
- 50 Ahora bien, se ha podido constatar que la floculación de dispersiones poliméricas aniónicas tal como se propone en el documento WO 2008/152299, conlleva una disminución de algunas propiedades mecánicas tales como la resistencia a las tracciones, especialmente las longitudes de rotura, secas y húmedas, con respecto a un papel estándar.
- 55 El documento WO 2014/083527 describe unas hojas de seguridad que comprenden un poliuretano que presenta una elongación a la rotura superior al 600%, y un agente de floculación catiónico, que presenta una buena resistencia al arrugamiento así como buenas propiedades mecánicas tales como la resistencia a las tracciones, especialmente las longitudes de rotura, secas y húmedas, la resistencia al doble-pliegue o también a la rotura.
- 60 Sin embargo, la mejora de las propiedades mecánicas de estas hojas de seguridad, especialmente las descritas en las solicitudes WO 2008/152299 y WO 2014/083527, conlleva una disminución de la rigidez. Además, estas hojas no son totalmente satisfactorias en términos de resistencia a la suciedad.
- 65 Algunos procedimientos son por otro lado conocidos por aumentar la rigidez de las hojas de seguridad. Por ejemplo, los documentos EP 1 466 755 y EP 1 466 756 describen unas hojas de seguridad cuya rigidez se aumenta en las esquinas gracias a unas filigranas específicas. Sin embargo, estos procedimientos no son económicamente muy atractivos y más importante aún, no permiten tratar la totalidad del sustrato celulósico.
- Existe por lo tanto una necesidad de proporcionar una hoja de seguridad que presenta una mejora de su rigidez en la totalidad del sustrato celulósico y de su resistencia a la suciedad, conservando al mismo tiempo sus propiedades

mecánicas tales como la resistencia a las tracciones, en particular las longitudes de rotura, secas y húmedas y la resistencia al doble pliegue, y una buena resistencia al arrugamiento.

5 En efecto, una aportación de rigidez, por ejemplo de al menos un 20%, a las hojas de seguridad permitiría disminuir aún más el impacto mecánico de la circulación (arrugamiento, pliegues, etc.) sobre el papel. En cuanto a la
 10 disminución del impacto fisicoquímico de la circulación, como la suciedad, el arrugamiento o el pliegue marcado sobre el papel, ésta permitiría reducir el rechazo por las máquinas automáticas de clasificación. En efecto, el arrugamiento, el pliegue marcado y el ensuciamiento de un papel de billete de banco provocan una disminución de su rigidez así como un gran número de rechazos en máquinas automáticas de clasificación. En efecto, los estudios
 15 muestran que la principal causa de rechazos de billetes de banco al comienzo de la circulación, especialmente hasta el primer treinta por ciento de la vida útil de un billete de banco, antes de la suciedad y de las roturas, es la presencia de pliegues marcados que perturban los sensores y pueden, por lo tanto, interpretarse como roturas o perforaciones, frente a la suciedad y las roturas.

15 De manera inesperada, los inventores han constatado que tal objetivo podía alcanzarse con la condición de asociar una dispersión aniónica de al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, y una cantidad eficaz de un agente de floculación catiónica durante la fabricación de una hoja de seguridad.

20 Por “dispersión aniónica” se entiende una suspensión acuosa de partículas que presenta una carga de superficie aniónica. Dicha carga de superficie está intrínsecamente presente en el polímero, o bien se aporta por un compuesto tensioactivo (o tensioactivo) utilizado durante la formación de dichas partículas. Así, el polímero según la presente invención puede ser aniónico o no. Preferentemente, dicha carga de superficie se aporta por un compuesto tensioactivo (o tensioactivo) utilizado durante la formación de dichas partículas. El término “dispersión” se utiliza aquí de manera genérica y puede por lo tanto también designar una emulsión.

25 Así, la presente invención describe una hoja de seguridad resistente al arrugamiento que comprende al menos:

- unas fibras,
- 30 - unos agregados de polímero(s) que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 0°C, y
- una cantidad eficaz de un agente de floculación catiónica, denominado agente principal.

35 En particular, la presente invención se refiere a una hoja de seguridad resistente al arrugamiento que comprende al menos:

- unas fibras,
- 40 - unos agregados de polímero(s) que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, y
- una cantidad eficaz de un agente de floculación catiónica, denominado agente principal.

45 Por “agregados de polímero(s)”, se designan los flóculos formados por la puesta en contacto de la dispersión aniónica de polímero(s) con las fibras y el agente de floculación. La floculación de la dispersión aniónica de polímero(s) se produce así a partir de la mezcla de la dispersión aniónica de polímero(s) con las fibras y el agente de floculación. Los agregados se conservan así dentro de esta mezcla a la que se ha hecho después sufrir las etapas sucesivas habituales del procedimiento de fabricación del papel, a saber el escurrido, el prensado y el secado. Bajo el efecto de dichas etapas corrientes del procedimiento de fabricación del papel, y especialmente por la desaparición del agua, dichos agregados de polímero(s) se dispersan así dentro de la red formada por las fibras y el agente de
 50 floculación.

Así, la presente invención describe una hoja de seguridad que resiste al arrugamiento que comprende al menos:

- unas fibras,
- 55 - unos agregados de polímero(s) que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 5°C, y
- una cantidad eficaz de un agente de floculación catiónica, denominado agente principal, repartiéndose dichos agregados de polímero(s) dentro de la red formada por las fibras y el agente de floculación.

60 Más particularmente, la presente invención describe una hoja de seguridad resistente al arrugamiento que comprende al menos:

- unas fibras,
- 65 - unos agregados de polímero(s) que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, y

- una cantidad eficaz de un agente de floculación catiónica, denominado agente principal, repartiéndose dichos agregados de polímero(s) dentro de la red formada por las fibras y el agente de floculación.

5 Según un modo de realización de la invención, dicha hoja comprende además un agente de floculación catiónica anexa, denominado agente secundario, en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 0,5% en peso seco con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s).

10 Este modo de realización es particularmente ventajoso cuando la proporción en polímero(s) en peso seco con respecto al peso total de las fibras en seco está elevada, en particular cuando supera el 20% en peso seco con respecto al peso total de las fibras, ya que la presencia del agente de floculación catiónica secundaria permite perfeccionar la floculación del o de los polímeros.

15 Más particularmente, la presente invención se refiere a una hoja de seguridad resistente al arrugamiento y al pliegue marcado que comprende al menos:

- unas fibras,

20 - unos agregados de polímero(s) que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, en una proporción comprendida entre el 1% y el 40% en peso seco, con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s), y

25 - un agente de floculación catiónica, en una proporción comprendida entre el 0,5% y el 5% en peso seco, con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s).

30 La solicitante ha encontrado, como se ilustra en los ejemplos siguientes, que la presencia de agregados de polímero(s) que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 23°C y de agente(s) de floculación en la composición de la hoja según la invención permitía mejorar de manera significativa su rigidez sobre la totalidad del sustrato celulósico y la resistencia a la suciedad y conservando al mismo tiempo una buena resistencia a las tracciones, especialmente a las longitudes de rotura, secas y húmedas, en estado húmedo y al doble pliegue, y una buena resistencia al arrugamiento y a la rotura de dicha hoja.

35 Durante unos experimentos que ha llevado a cabo, la solicitante ha encontrado que sólo las hojas que comprenden unos agregados de polímero(s) que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 23°C presentaban una buena rigidez y una resistencia a la suciedad conservando al mismo tiempo excelentes características de resistencia al arrugamiento, a las tracciones secas y húmedas y al doble pliegue.

40 Para resaltar el interés de la floculación, tal como se utiliza en el ámbito de la presente invención, se presenta a continuación una descripción de este fenómeno, sin que esto vincule a los inventores a esta teoría.

45 El fenómeno de floculación se traduce químicamente por la formación en medio acuoso de enlaces electroestáticos entre un compuesto químico que presenta unos grupos ionizados, a saber en el ámbito de la invención la dispersión aniónica de polímero(s) que presenta una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, y un agente de floculación que presenta unos grupos ionizados de carga opuesta a la del compuesto químico. El agente de floculación forma unos enlaces atómicos débiles (del orden de 5 kJ/mol) con el compuesto químico según un proceso de interacciones químicas que se desarrollan en unas condiciones suaves (por ejemplo a temperatura ambiente) y obligatoriamente en medio solvatado (por ejemplo agua).

50 En el ámbito de la presente invención, a saber utilizando una dispersión aniónica de polímero(s) y un agente de floculación catiónica, la floculación se desarrolla en tres etapas:

- adsorción del agente de floculación sobre las cargas aniónicas de las fibras,

55 - adsorción de una parte de las partículas aniónicas que forman la dispersión aniónica de polímero(s) sobre las cargas catiónicas del agente de floculación, después

60 - agregación de las partículas por coalescencia debido a la disminución de las cargas aniónicas de superficie de las partículas y la aparición de enlaces de Van der Waals durante unas etapas habituales del procedimiento de fabricación del papel, a saber el escurrido, el prensado y el secado.

Según un modo de realización particular, se introduce la dispersión aniónica de polímero(s) en último lugar, después de introducir las fibras y el agente de floculación.

65 Así, la floculación llega a una distribución no homogénea de agregados de polímero(s) entrelazados en la red formada por las fibras y el agente de floculación. El sistema de floculación se utiliza para un tratamiento en masa (en

volumen) de la hoja y se efectúa por lo tanto en parte húmeda (periodo durante la cual las fibras se dispersan en agua, formando entonces una suspensión fibrosa), antes de la formación de la hoja.

5 Así, los agregados de partículas se reparten en los intersticios que quedan vacantes entre las fibras durante la formación de la hoja. Estos intersticios ya no son accesibles después del escurrido, prensado y secado de la hoja ya que se llenan con dichos agregados. Según un modo de realización particular, dichos agregados tienen preferentemente unas propiedades hidrófobas y/u oleófobas, de manera que la penetración de la suciedad es menor y la hoja presenta por lo tanto una mejor resistencia a la suciedad.

10 Antes de la formación de la hoja según la invención, existen, además, unos enlaces entre las partículas aniónicas del polímero y las cargas catiónicas del agente de floculación, formación de enlaces entre las cargas aniónicas de la celulosa y las cargas catiónicas del agente de floculación. Se forma así una red global (fibras-agente de floculación-polímero) que está conservado durante la formación de la hoja de papel, lo que explica la mejora de la rigidez sobre la totalidad del sustrato celulósico.

15 Por otro lado, como se ha evocado anteriormente, la resistencia a la suciedad puede también mejorarse debido a la naturaleza química de los agregados de polímero(s), en particular cuando presentan un carácter hidrófobo y/u oleófobo.

20 Según una variante de la presente invención, cuando las fibras utilizadas presentan una carga negativa de superficie débil, estas últimas pueden tratarse previamente para favorecer la fijación del agente de floculación catiónica. Se puede decir entonces que se añade una etapa previa de "anionización" de las fibras. Tales fibras pueden ser unas fibras de algodón. A título indicativo, las fibras celulósicas de madera no presentan en general esta baja carga negativa de superficie. Pueden no obstante ser también objeto de este tratamiento previo, llegado el caso.

25 Según esta variante, esta etapa previa puede consistir en la adición de derivados celulósicos como la carboximetilcelulosa (CMC). Tales polímeros aptos para aumentar la carga negativa de superficie de fibras pueden seleccionarse, en cualquier caso, entre unos polímeros aniónicos solubles en agua y que presentan una afinidad con la celulosa.

30 Así, según esta variante, la floculación se desarrolla en cuatro etapas:

- adsorción sobre las fibras de un polímero aniónico, que tiene una afinidad con las fibras, tal como la CMC,

35 - adsorción del agente de floculación sobre las cargas aniónicas de las fibras,

- adsorción de una parte de las partículas aniónicas que forman la dispersión aniónica de polímero(s) sobre las cargas catiónicas del agente de floculación, después

40 - agregación de las partículas por coalescencia debida a la disminución de las cargas aniónicas de superficie de las partículas y la aparición de enlaces de Van der Waals durante unas etapas corrientes del procedimiento de fabricación del papel, a saber el escurrido, el prensado y el secado.

45 Para distinguir bien este fenómeno de floculación de la reticulación, que interviene especialmente durante un procedimiento de estucado, la solicitante ha juzgado útil describir a continuación el fenómeno de reticulación.

Al contrario del fenómeno de floculación, el fenómeno de reticulación se traduce químicamente por la formación de enlaces covalentes entre dos entidades: un compuesto químico y un reticulante.

50 El reticulante, compuesto de grupos reactivos, forma unos enlaces atómicos fuertes (del orden de 500 kJ/mol) con algunos grupos del compuesto químico según un proceso de reacción química que se desarrolla bajo condiciones energéticas específicas (temperatura, presión, radiación, etc.). Los enlaces formados se distribuyen de manera homogénea. Son permanentes y resistentes, lo que confiere a la mezcla compuesto/reticulante, rigidez y una estabilidad dimensional homogénea, propiedades que son opuestas a las buscadas para una hoja de seguridad
55 considerada por la invención, que debe ser flexible y resistente.

La floculación presenta la ventaja de aportar rigidez sobre la totalidad del sustrato celulósico, en particular, gracias a la buena distribución de los agregados de polímero(s) en el sustrato. Cabe señalar de hecho que grandes cantidades de polímero(s) no son necesarias para alcanzar esta mejora de la propiedad de rigidez.

60 A título comparativo, la preparación de revestimiento superficial por un mismo polímero, presenta, por su parte, el inconveniente de llevar a una estructura de capa quebradiza, que resiste mal a la circulación, especialmente al arrugamiento.

65 Además, tal tratamiento en masa permite considerar un tratamiento adicional en superficie, especialmente un tratamiento protector, por ejemplo de tipo anti-suciedad y/o tratamiento por impresión, sobre la hoja de seguridad

obtenida según el procedimiento de la invención. Por contraste, los tratamientos de superficie no permiten proceder tan fácilmente a un tratamiento adicional en superficie por razones evidentes de afinidades de las superficies entre sí y de modificación de las propiedades aportadas por el primer tratamiento de superficie, que deben ser previamente tomadas en cuenta.

5 Según otro de sus aspectos, la presente invención describe un procedimiento de fabricación que consiste en formar dicha hoja por vía húmeda a partir de una suspensión acuosa que comprende al menos:

- unas fibras,

10 - una dispersión aniónica de al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea superior a 0°C, preferentemente superior a 5°C, y

15 - una cantidad eficaz de un agente de floculación catiónica, denominado agente principal, y después escurrir, prensar y secar dicha hoja.

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación que consiste en formar dicha hoja por vía húmeda a partir de una suspensión acuosa que comprende al menos:

20 - unas fibras,

- una dispersión aniónica de al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, y

25 - una cantidad eficaz de un agente de floculación catiónica, dicho agente principal, y después escurrir, prensar y secar dicha hoja.

Según también otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a una hoja de seguridad resistente al arrugamiento y al pliegue marcado que comprende unas fibras, obtenida por tratamiento en masa de dichas fibras por un sistema de floculación, comprendiendo dicho sistema de floculación una dispersión aniónica de al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea superior a 23°C y un agente de floculación catiónica.

30

Según también otro de sus aspectos, la invención se refiere a una hoja de seguridad resistente al arrugamiento que comprende unas fibras, comprendiendo dichas fibras en masa unos agregados de partículas formados tras la floculación de una dispersión aniónica de al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, y de un agente de floculación catiónico.

35

Fibras

40 Como se ha precisado anteriormente, la hoja de seguridad según la invención comprende unas fibras.

En la presente solicitud, la expresión "peso total de las fibras" debe entenderse como significando "peso total de las fibras en seco", salvo que se indique lo contrario.

45 Según un modo de realización de la invención, las fibras que entran en la composición de la hoja comprenden unas fibras naturales.

Entre las fibras naturales, se pueden citar las fibras celulósicas, tales como las fibras de madera, por ejemplo de eucaliptos, de resinosos, o sus mezclas, de algodón, de bambú, de viscosa, de paja, de abacá, de esparto, de cáñamo, de yute, de lino, de sisal o sus mezclas.

50

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

Preferentemente, las fibras que entran en la composición de la hoja comprenden unas fibras celulósicas, en particular unas fibras de algodón.

55

Según una variante, las fibras comprenden unas fibras previamente anionizadas por unos polímeros aptos para aumentar la carga negativa de superficie de las fibras tales como unos polímeros aniónicos solubles en agua y que presentan una afinidad con la celulosa. Según esta variante, tales polímeros aniónicos se pueden seleccionar entre unos derivados celulósicos como la carboximetilceluloso (CMC).

60

En particular, dichas fibras celulósicas están presentes en una proporción superior al 60% en peso seco con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s), en particular en una proporción superior al 70%.

65 Según un modo de realización particular de la invención, dichas fibras celulósicas representan al menos el 70% en peso seco de la cantidad total de fibras.

En particular, dichas fibras celulósicas son unas fibras de algodón y representan al menos el 70% en peso seco de la cantidad total de fibras.

5 Preferentemente, según otro modo de realización de la invención, las fibras que entran en la composición de la hoja pueden comprender unas fibras sintéticas.

Este modo de realización es particularmente ventajoso, ya que permite mejorar aún más las propiedades de resistencia a la rotura de la hoja según la invención.

10 En efecto, durante sus investigaciones, la solicitante ha encontrado, de manera sorprendente, que la utilización de fibras sintéticas, generalmente utilizadas con el fin de reforzar el papel, presentaba un efecto sinérgico con la utilización según la invención de un polímero que presenta una Tg específica. En efecto, la solicitante ha comprobado que las hojas que contienen fibras sintéticas, al mismo tiempo rígidas y manteniendo una resistencia elevada al arrugamiento y a la suciedad, presentaba además una resistencia a la rotura particularmente elevada. La resistencia a la rotura de las hojas según este modo de realización particular de la invención es superior a la resistencia a la rotura de las hojas según la invención desprovistas de fibras sintéticas, así como a la resistencia a la rotura de hojas que comprenden unas fibras sintéticas pero no agregados de polímero(s).

20 Según un modo de realización preferido de la invención, las fibras sintéticas están en una proporción comprendida entre el 5% y el 30% en peso seco con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s), y mejor comprendida entre el 10% y el 15%.

25 Según un modo de realización particular de la invención, la hoja comprende unas fibras de algodón en una proporción de al menos el 70% en peso seco con respecto al peso total de las fibras y unas fibras sintéticas en una proporción comprendida entre el 10% y el 30% en peso seco con respecto al peso total de las fibras, siendo la suma total de las fibras de algodón y de las fibras sintéticas igual a 100.

30 Según un modo de realización preferido de la invención, dichas fibras sintéticas se seleccionan entre las fibras de poliéster, de poliamida, de rayón y de viscosa, preferentemente son unas fibras de poliamida y/o unas fibras de poliéster. Puede tratarse, por ejemplo, de fibras de poliamida 6-6 o de fibras de poliéster comercializadas por la compañía Kuraray bajo el nombre comercial de EP133[®].

35 Polímero que presenta una Tg superior a 23°C

Una hoja de seguridad según la invención comprende además al menos unos agregados de polímero(s) que presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) superior a 23°C.

40 Según un modo de realización preferido de la invención, el o los polímeros utilizados en el ámbito de la presente invención presentan una temperatura de transición vítrea superior a 35°C, y mejor superior a 40°C.

Estos polímeros se califican de "rígidos" en el ámbito de la presente invención.

45 Se entiende por "temperatura de transición vítrea" la temperatura por debajo de la cual el polímero es rígido. Cuando la temperatura aumenta, el polímero pasa por un estado de transición que permite a las cadenas macro-moleculares libres de los dominios amorfos deslizar las unas con respecto a las otras y el polímero se reblandece.

50 La medición de la temperatura de transición vítrea se puede efectuar por calorimetría diferencial de barrido ("Differential Scanning Calorimetry" en inglés, o "DSC").

Según un modo de realización particular de la invención, el o los polímeros pueden estar presentes en una proporción comprendida entre el 1% y el 40% en peso seco, en particular entre el 2% y el 25% en peso seco, y preferentemente entre el 2% y el 15% en peso seco, con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s).

55 En particular, el o los polímeros que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 23°C se seleccionan entre los poliacrílicos, los poliacrilatos, las poliacrilamidas, los poliestirenos, los poliuretanos, los polivinílicos, los polietilenos, y sus mezclas.

60 Según un modo de realización preferido, el o los polímeros que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 23°C se seleccionan entre los polímeros acrílicos (o poliacrílicos), es decir los homopolímeros o copolímeros que comprenden al menos un monómero acrílico, a saber los homopolímeros acrílicos o los copolímeros acrílicos.

A título de copolímeros acrílicos, se pueden citar en particular:

65

- los vinil-acrílicos, por ejemplo el producto Orgal VA-HP comercializado por la compañía Organik Kimya (Tg = +41°C)

5 - los estireno-acrílicos, por ejemplo el producto Acronal DS2416 comercializado por la compañía BASF (Tg = +38°C), y

- los poliuretano-acrílicos, por ejemplo el producto Joncryl U6336 comercializado por la compañía BASF (Tg = +40°C).

10 Preferentemente, el o los polímeros que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 23°C se seleccionan entre los homopolímeros acrílicos.

Tales polímeros están disponibles en dispersión aniónica, por ejemplo:

15 - en la sociedad Tanatex Chemicals, bajo la denominación Edolan AH (Tg = +36°C),

- en la sociedad Organik Kimya, bajo la denominación Orgal NA 302 (Tg = +26°C),

20 - en la sociedad Icap Sira, bajo la denominación Acrilem 7105 (Tg = +50°C), y

- en la sociedad BASF, bajo la denominación Acronal DS 2416 (Tg = +38°C).

El o los polímeros pueden ser no reticulables, reticulables con la ayuda de un reticulante externo o también auto-reticulables.

25 Según un modo de realización particular, el o los polímeros son auto-reticulables. Así, como se muestra a continuación en relación con la descripción del procedimiento, la etapa de secado puede llevar a una reticulación de los polímeros, en una etapa ulterior a la realización del procedimiento según la invención.

30 Según la invención, la dispersión aniónica del o de los polímeros es monofásica o multifásica. Una dispersión multifásica corresponde en particular a unas partículas núcleo-corteza ("core-shell") que comprende dos tipos de polímeros de los cuales al menos el más abundante (el núcleo) es un polímero rígido considerado según la invención. El o los otros polímeros pueden tener otra funcionalidad que la aportación de rigidez, pueden utilizarse especialmente como reticulante y/o aglutinante.

35 Agente de floculación

Una hoja de seguridad según la invención comprende además al menos una cantidad eficaz de un agente de floculación catiónica, denominado agente principal.

40 En el sentido de la presente invención, se entiende por "cantidad eficaz" la cantidad de agente de floculación catiónica ventajosamente necesaria para permitir a la dispersión aniónica del polímero flocular. Esta cantidad de agente de floculación catiónica se considera frente al o a los polímeros asociados y puede, en consecuencia, variar de un polímero a otro. A partir de sus conocimientos generales, el experto en la materia es apto para ajustar la cantidad de agente de floculación catiónica necesaria para permitir la floculación del o de los polímeros.

45 Preferentemente, el agente de floculación catiónica, denominado agente principal, está presente en una cantidad comprendida entre el 0,5% y el 5% en peso seco, en particular entre el 1% y el 3% en peso seco, con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s).

50 El agente de floculación catiónica, denominado agente principal, presente en la hoja de seguridad según la invención se selecciona entre los polímeros catiónicos solubles en agua, especialmente entre las poliacrilamidas, las polietileneiminas, las polivinilaminas y sus mezclas.

55 Según un modo de realización preferido de la invención, el agente de floculación catiónica, denominado agente principal, es una resina catiónica. En particular, esta resina es una resina poliamida-amina-epicloridrina, denominada resina PAAE.

60 Según otro modo de realización de la invención, el agente de floculación catiónica, denominado agente principal, se selecciona entre las poliacrilamidas, las polietileneiminas, las polivinilaminas y sus mezclas.

Según un modo particular de realización de la invención, la hoja de seguridad comprende, además del agente de floculación catiónica, denominado agente principal, descrito anteriormente, un agente de floculación catiónica anexa, denominada agente secundaria.

65

Tal agente de floculación catiónica secundaria está presente en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 0,5% en peso seco con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s).

5 De manera preferida, dicho agente de floculación catiónica, denominado agente secundario, se selecciona entre las poliacrilamidas, las polietileniminas, las polivinilaminas y sus mezclas.

Elemento de seguridad

10 Según un modo de realización de la invención, la hoja de seguridad comprende al menos un elemento de seguridad.

15 En particular, dicho elemento de seguridad se selecciona entre los dispositivos ópticamente variables (OVD), especialmente los elementos de efecto interferencial, en particular los elementos iridiscentes, los hologramas, los cristales líquidos y las estructuras multicapas interferenciales. Estos elementos de seguridad pueden depositarse sobre unos hilos de seguridad, unas láminas, unos parches, unas tablillas, unos pigmentos o fibras luminiscentes y/o magnéticos y/o metálicos, y sus combinaciones. A título de otro elemento de seguridad, se pueden citar también las filigranas.

20 Además, la hoja según la invención puede comprender un dispositivo RFID (dispositivo de identificación radio frecuencia).

Según otro modo de realización de la invención, la hoja de seguridad comprende al menos una zona desprovista de fibras al menos parcialmente, zona también denominada "ventana".

25 Según otro modo de realización, la hoja de seguridad según la invención comprende un hilo o una banda de seguridad incorporado(a), en particular total o parcialmente, en dicha hoja, y preferentemente que aparece en al menos una ventana.

Cargas minerales

30 Según un modo de realización de la invención, la hoja de seguridad comprende unas cargas minerales en una cantidad del 1% al 10%, en peso seco con respecto al peso seco total de la composición de la hoja.

35 En particular, dichas cargas minerales están presentes en una proporción comprendida entre el 1% y el 5% en peso seco con respecto al peso seco total de la composición de la hoja.

Estas cargas se seleccionan, por ejemplo, entre el carbonato de calcio, el kaolín, el dióxido de titanio o sus mezclas.

Otras cargas y adyuvantes

40 La hoja de seguridad según la invención puede además comprender unas cargas y adyuvantes habitualmente utilizados en el campo del papel.

Se trata en particular de cargas sintéticas, de agentes de retención y/o de agentes de resistencia al estado húmedo.

45 Según el modo de realización particular expuesto anteriormente relativo a la utilización de una composición fibrosa que presenta una carga negativa superficial poco importante, especialmente en el caso de una composición fibrosa que comprende unas fibras de algodón, la hoja de seguridad según la invención comprende además carboximetilcelulosa (CMC).

50 Tratamiento suplementario

55 Según otro modo de realización de la invención, la hoja de seguridad puede comprender además un tratamiento suplementario, especialmente una impregnación, una capa de preparación de revestimiento superficial externo, un recubrimiento o un estucado. Puede tratarse de un tratamiento externo.

Estas capas de preparación de revestimiento superficial, aplicadas sobre al menos una cara de una hoja, son bien conocidas por el experto en la materia y permiten, por ejemplo para una capa a base de alcohol polivinílico, mejorar las propiedades de resistencia al doble-pliegue y a la tracción de la hoja.

60 Según otro ejemplo, la hoja de seguridad según la invención puede comprender una capa de preparación de revestimiento superficial destinada a reforzar sus propiedades de durabilidad, tal como por ejemplo una capa cuya composición se describe en la solicitud EP 1 319 104 y que comprende un ligando elastómero transparente o translúcido, tal como un poliuretano, y una sílice coloidal.

65 Así, según un modo de realización particular, la hoja de seguridad según la invención comprende además una capa de preparación de revestimiento superficial externo, preferentemente a base de un alcohol polivinílico, de un

polímero acrílico o de un ligando elastómero transparente o translúcido, tal como un poliuretano, y eventualmente una sílice coloidal.

Procedimiento de fabricación

5 La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de la hoja de seguridad descrita anteriormente.

Según la invención, el procedimiento de fabricación consiste en formar dicha hoja por vía húmeda a partir de una suspensión acuosa que comprende al menos:

- 10 - unas fibras,
- 15 - una dispersión aniónica de al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, y
- una cantidad eficaz de un agente de floculación catiónica, dicho agente principal, y después escurrir, prensar y secar dicha hoja.

20 Según la invención, dichas fibras, dicha dispersión aniónica de al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea superior a 23°C y dicho agente de floculación catiónica, son ventajosamente mezclados en masa.

25 En particular, dichos agregados de polímero(s) se forman por la puesta en contacto de la dispersión aniónica de polímero(s) con las fibras y el agente de floculación.

Dicho de otra manera, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una hoja de seguridad resistente al arrugamiento y al pliegue marcado que comprende al menos las etapas:

- 30 (i) de poner en contacto una dispersión aniónica de al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, con unas fibras y una cantidad eficaz de un agente de floculación catiónica para formar unos agregados de polímero(s) distribuidos sobre dichas fibras, después
- (ii) de escurrido, de prensado y de secado.

35 Según un modo de realización de la invención, dicha suspensión acuosa comprende además un agente de floculación catiónica anexo, denominado agente secundario, en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 0,5% en peso seco con respecto al peso seco total en fibras y polímeros.

40 El procedimiento de la invención permite, gracias a la utilización de polímero(s) que presentan una Tg particular y de agente(s) de floculación, hacer flocular el o los polímero(s) sobre las fibras y obtener una hoja de seguridad muy rígida que presenta unas propiedades de resistencia al arrugamiento y a la suciedad particularmente elevadas.

45 Según la invención, la dispersión aniónica del o de los polímeros que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 23°C y el agente de floculación catiónica, denominado agente principal, se mezclan en masa en la suspensión fibrosa antes del escurrido.

Este procedimiento se distingue claramente de un procedimiento de estucado.

50 Así, según un modo de realización particular de la invención, dicha suspensión acuosa se obtiene a partir de una mezcla de fibras y de dicho agente de floculación catiónica, denominado agente principal, al cual se añade dicha dispersión aniónica de polímero(s) y eventualmente dicho agente de floculación catiónica, denominado agente secundario, antes de proceder a la formación de dicha hoja.

55 Este modo de realización presenta la ventaja de poner en contacto el o los polímeros y el agente de floculación a fin de facilitar la floculación.

60 Este modo de realización presenta también la ventaja de poder aplicarse a suspensiones acuosas de fibras "estándar" utilizadas para la fabricación de las hojas de seguridad ya que comprenden unos agentes de resistencia al estado húmedo que pueden también utilizarse como agentes de floculación principales en el ámbito de la presente invención.

Según un caso particular del procedimiento, se añade dicha dispersión aniónica de polímero(s) antes de dicho agente de floculación denominado agente secundario.

65 Según un modo de realización de la invención, una reticulación puede tener lugar después de la floculación. Así, los polímeros, una vez floculados, pueden reticular, bajo el efecto de la alta temperatura dedicada al secado.

Según un modo de realización de la invención, el procedimiento de fabricación de la hoja de seguridad comprende una etapa en la que al menos una cara de dicha hoja, después del escurrido de dicha suspensión está recubierta de una capa de preparación de revestimiento superficial.

5 Esta capa de preparación de revestimiento superficial puede permitir, por ejemplo, mejorar las propiedades de resistencia al plegado marcado y/o a la tracción o también las propiedades de durabilidad de dicha hoja, como se ha descrito anteriormente.

10 La invención se refiere también a un documento de seguridad que comprende la hoja de seguridad objeto de la invención, o tal como se obtiene por el procedimiento objeto de la invención, descrito anteriormente.

15 En particular, la invención se refiere a un medio de pago, tal como un billete de banco, una tarjeta de pago, un cheque o un bono de comida, un documento de identidad, tal como una tarjeta de identidad, una visa, un pasaporte o un permiso de conducir, una tarjeta, especialmente de acceso, un billete de lotería, un título de transporte o también un billete de entrada a manifestaciones culturales o deportivas, una tarjeta de fidelidad, una tarjeta de prestación, un abono, una tarjeta para jugar o para coleccionar, un bono de compra o un vale.

20 Se trata preferentemente de un billete de banco. Una de las especificidades de los billetes de banco es, en efecto, estar sometido a unos arrugamientos y pliegues marcados, y deber conservar su rigidez así como una buena resistencia al arrugamiento y a los pliegues a pesar de los efectos de la circulación a fin de minimizar los rechazos de los dispositivos automatizados y máquinas automáticas de clasificación. Un billete de banco presenta generalmente un grosor comprendido entre 70 µm y 170 µm, por ejemplo de 100 µm.

25 Caracterización de la hoja de seguridad

1. Medición del gramaje

30 Las mediciones de gramaje se pueden efectuar según la norma ISO 536.

2. Medición del grosor

Las mediciones de grosor se pueden efectuar según la norma ISO 534.

35 3. Resistencia a la suciedad

A fin de evaluar la resistencia a la suciedad de la hoja de seguridad, se pueden evaluar unos índices de suciedades IS.

40 Preparación de las composiciones

Se preparan tres composiciones, para efectuar las mediciones.

45 La primera composición, denominada composición de sudor artificial A, se prepara a partir de las proporciones ponderales indicadas en la tabla 1 siguiente:

Tabla 1

Compuesto	Peso (g)
Agua destilada	500
NaCl	5
Ácido láctico	5
Urea	0,5
Clorhidrato de histidina	0,5
Agua	Csp 1000

50 La segunda composición, denominada composición coloreada pulverulenta B, se prepara a partir de las proporciones ponderales indicadas en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2

Compuesto	Peso (g)
Óxido de hierro amarillo comercializado por la compañía Lanxess bajo la denominación Bayferrox® 420	0,833
Óxido de hierro marrón comercializado por la compañía Lanxess bajo la denominación Bayferrox® 610	0,833
Negro de carbono comercializado por la compañía BASF bajo la denominación Noir Microlithe C-K	0,083

Vermiculita 2D comercializada por la compañía EFISOL	248,25
--	--------

Los compuestos de la tabla 2 se mezclan utilizando un mezclador Turbula durante 30 minutos, en una botella de plástico con seis grandes bolas de cerámicas de 20 mm de diámetro.

- 5 La tercera composición, denominada composición grasa C, se prepara a partir de las proporciones ponderales indicadas en la tabla 3 siguiente:

Tabla 3

Compuesto	Peso (g)
Lanolina comercializada por la compañía Lanolines de la Tossée bajo la denominación Lanoline Lanor TEC	200
Alcohol tridecílico etoxilado comercializado por la compañía Nopco bajo la denominación Disponil® TD 0785	20

10 La mezcla de los dos compuestos de la tabla 3 se pone a homogeneizar hasta que la lanolina funde. Se añaden después 28 g de agua bajo agitación, después 16 g de éter etoxilado de alcohol behénico (comercializado por la compañía Nopco, bajo la denominación Eumulgin® BA 10). El conjunto se mezcla hasta obtener una preparación homogénea.

15 La mezcla se deja después enfriar hasta temperatura ambiente, después se añade 24 g de agua mezclando durante 15 minutos. Se añaden también 190 g de agua, incorporándola muy lentamente al principio.

20 Se obtiene una emulsión al 42% de lanolina.

Prueba de resistencia a la suciedad en fase acuosa

Cada muestra se arruga previamente 4 veces con un aparato de arrugamiento IGT.

25 Las muestras (75 mm x 140 mm) se montan en cuñas de madera (60 mm x 35 mm x 35 mm), alrededor de las cuales se mantienen con tres caras expuestas.

30 Se disponen 90 ml de composición A, 10 g de composición B, 20 g de composición C y 25 bolas de cerámicas de 20 mm de diámetro máximo en un recipiente de plástico de 2 l. Las bolas de cerámicas pueden ser unas bolas de alúmina, no deben pesar menos de 300 g. Se acondicionan antes del uso colocándolas en la mezcladora Turbula con una crema abrasiva y un poco de agua durante 1 hora y 30 minutos.

35 La mezcla se agita y después se introducen las cuatro cuñas de madera, secas, sobre las cuales las muestras se han colocado. El frasco se cierra y después se agita con la ayuda de una mezcladora Turbula a 67 rpm durante 20 minutos.

Las muestras se aclaran después con agua de grifo, después se secan utilizando dos papeles absorbentes. Después, se colocan en el horno a 60°C durante 3 minutos.

40 Las muestras se calandran después una tras otra con un paso por lado, a 15 bares de presión, a velocidad mínima.

Los índices de suciedades IS se evalúan después, gracias a la fórmula:

$$I_s = \frac{(B_1 - B_0) + (J_1 - J_0)}{2}$$

45 en la que:

- B₁ es la blancura medida sobre las muestras después de la prueba,

50 - B₀ es la blancura antes del ensayo,

- J₁ es el grado de amarillamiento después del ensayo, y

- J₀ es el grado de amarillamiento antes del ensayo.

55

La blancura es un valor medio de tres mediciones según la norma NF ISO 2470-2 6167 y el grado de amarillamiento es un valor medio de tres mediciones, bien conocidas por el experto en la materia (mediciones efectuadas con el aparato Datacolor Elrepho 3000 de la compañía Lorentzen & Wettre).

5 4. Medición de la rigidez

A fin de evaluar la resistencia a la flexión (en Newton), y especialmente la rigidez, las mediciones pueden efectuarse según la norma ISO 2493-1, especialmente con un rigidímetro Taber (modelo 150-B) o también con un rigidímetro Franck (modelo 58565). El índice de resistencia a la flexión ($N \cdot m^6 / Kg^3$) se determina teniendo en cuenta el gramaje del papel.

Según este método, las hojas según la invención presentan ventajosamente una ganancia de rigidez de al menos un 15%, incluso de al menos un 20%, con respecto a la rigidez de una hoja que comprende un 100% de fibras de algodón.

15 5. Resistencia al doble pliegue (pliegue Shopper)

Las mediciones de resistencia al doble pliegue se pueden efectuar según la norma ISO 5626.

20 6. Resistencia a la rotura

Las mediciones de resistencia a la rotura se pueden efectuar según la norma ISO 1974. El índice de rotura se obtiene dividiendo la resistencia a la rotura por el gramaje.

25 7. Resistencia a la tracción al estado seco

A fin de evaluar la resistencia a la tracción, especialmente la longitud de rotura, al estado seco, se puede medir la longitud a la cual las hojas se rompen bajo el efecto de su propio peso, según la norma ISO 1924-2.

30 8. Resistencia a la tracción al estado húmedo

A fin de evaluar la resistencia a la tracción, especialmente la longitud de rotura, al estado húmedo, se puede medir la longitud a la cual las hojas se rompen bajo el efecto de su propio peso según la norma NF Q03-056.

35 9. Porosidad y resistencia al arrugamiento

Prueba de arrugamiento

A fin de evaluar la resistencia al arrugamiento de la hoja de seguridad, se pueden efectuar unas mediciones de la porosidad BENDTSEN antes y después de su arrugamiento.

En efecto, la operación de arrugamiento provoca, debido a pliegues formados, una alteración más o menos pronunciada de la superficie del papel, lo que conduce a un aumento de su porosidad y por lo tanto de su fragilidad. Comparando el valor de la porosidad del papel antes y después del arrugamiento, se puede por lo tanto evaluar la resistencia al arrugamiento de este último. Cuando menos marcado sea el aumento de la porosidad entre la hoja inicial y la hoja arrugada, menos resistente será el papel al arrugamiento. El objetivo es por lo tanto obtener unos valores de porosidad después del arrugamiento los más bajos posibles.

La prueba de arrugamiento permite por lo tanto determinar la resistencia al arrugamiento de los papeles tales como los papeles de billetes de banco y los papeles de embalaje.

El aparato utilizado corresponde al descrito por National Bureau Of Standards (Carson, F.T. Shaw, M.B. Wearing quality of experimental currency type papers, J. Research NBS 36, 256-257 (1946) RP 1701).

55 El aparato comprende:

a) un dispositivo para hacer enrollar la pieza de ensayo de papel en un cilindro. Este dispositivo está constituido de un manguito con abertura en el interior del cual se coloca una horquilla móvil de dos dientes.

60 b) un tubo del cual uno de los extremos está provisto de una tapa móvil.

c) un guía cilindro que desliza al interior del tubo.

65 d) un guía cilindro que permite mantener al interior y en posición vertical el pistón cuya base inferior descansa sobre el extremo de una palanca. La guía cilíndrica está diseñada de tal manera que el tubo pueda deslizarse entre esta guía y el pistón.

e) una palanca montada sobre un pivote.

f) un peso al extremo del brazo largo de la palanca, opuesto al del brazo corto que soporta el pistón.

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

10 Las diferentes piezas cilíndricas: guía, tubo, pistón, deben poder deslizarse libremente y especialmente deslizarse bajo su peso.

El tubo y el pistón están colocado en la guía, por lo tanto el pistón debe caer o elevarse según se eleve o se baje el peso en el extremo de la palanca.

15 Muestreo y acondicionamiento

20 El muestreo y el acondicionamiento de las piezas de ensayo se realizan según las normas NFQ 03-009 y NFQ 03-010. En un objetivo particular, las piezas de ensayo pueden medirse tal cual. Dado que la pieza de ensayo se manipula constantemente, es necesario, para evitar cambios de humedad con el operario, que este último lleve unos guantes de un material barrera a la humedad, durante la preparación de las piezas de ensayo y la ejecución de la prueba.

Preparación de las piezas de ensayo

25 Se cortaron unas piezas de ensayo de 67 mm de lado utilizando una plantilla. El sentido marcha se localiza sobre cada pieza de ensayo.

Modo de realización

30 Al alinearse la distancia de la horquilla y las dos ranuras, se introduce la pieza de ensayo según el sentido de marcha hasta su mitad, después se hace rodar por rotación de la horquilla.

35 El tubo, tapa cerrada, se desliza entonces en continuidad con el manguito y la pieza de ensayo se hace rodar y se transfiere por un movimiento de ida y vuelta de la horquilla.

40 El tubo, sostenido por la tapa con una mano, se coloca entonces en posición vertical sobre el pistón. El arrugamiento se efectúa presionando sobre la tapa hasta que el extremo del brazo largo de la palanca se eleve por encima de su posición de reposo. Es importante que la presión ejercida sea suficiente para levantar el peso, pero no demasiado fuerte ni demasiado rápida para que la palanca haga tope. Un medio de controlar el esfuerzo es utilizar las dos manos la una sobre la otra para apoyar sobre la tapa.

45 La tapa se abre y la pieza de ensayo está arrugada en forma de pequeño acordeón, y se saca del tubo. La misma se vuelve a poner plana efectuando con la mano unos estiramientos prudentes: actuar demasiado bruscamente podría producir, en el lado, cortes que llevarían a la rotura de la pieza de ensayo.

La pieza de ensayo enderezada se presenta de nuevo para rodamiento delante de la ranura del manguito pero girada 90° con respecto a la primera introducción; y se repite el ciclo completo.

50 Se efectúan así ocho ciclos, con una rotación cada vez de 90° , y dándole la vuelta a la pieza de ensayo después de la cuarta vez.

55 Se puede esperar en particular un cierto tiempo entre cada ciclo, por ejemplo treinta minutos, para permitir al material auto-reparador reestructurarse. Esto permite acercarse a las condiciones de circulación reales que busca reproducir la prueba de resistencia al arrugamiento. En efecto, durante la circulación de los soportes de información, las tensiones se aplican de manera repetida pero episódicamente.

Medición de la resistencia al arrugamiento

60 La permeabilidad al aire de cada muestra se mide antes y después del arrugamiento con la ayuda de un porosímetro BENDTSEN según la norma ISO 5636-3.

65 La medición debe realizarse en las mismas condiciones antes y después del arrugamiento, por lo tanto es necesario en los dos casos retirar el tope del cabezal del medidor de porosidad si el recorrido normal es insuficiente para poder deslizar la muestra arrugada.

Después del arrugamiento, la porosidad se mide de la siguiente manera: cada pieza de ensayo se pone de pie hasta que esté razonablemente plana. Esto puede ser fácilmente realizado sosteniendo entre el pulgar y el índice la pieza de ensayo por dos lados y después estirándola en tres o cuatro sitios. Esta operación se repite por los dos otros lados; realizar esta operación en total cuatro veces es generalmente suficiente para obtener una probeta suficientemente plana.

A fin de formar sobre la pieza de ensayo una superficie circular cuya planeidad sea tal que las fugas superficiales sean despreciables frente a la medición de porosidad, cada pieza de ensayo se introduce entre las mordazas del dispositivo de ariete de un medidor de resistencia a presiones internas y se aplica durante dos segundos una presión suficiente para marcar el papel. La porosidad se mide asegurando que el cabezal del medidor de porosidad BENDTSEN esté centrado sobre la superficie presionada por el medidor de resistencia a presiones internas.

Repetibilidad

El número de piezas de ensayo a ensayar va en función del muestreo estudiado. La reproducibilidad del ensayo es tal que una pieza de ensayo por hoja-muestra es suficiente.

Resultados

Según este método, la porosidad de las hojas según la invención después del arrugamiento puede variar de 1 a 20 ml/min, en particular de 1 a 12 ml/min.

En toda la descripción, incluyendo las reivindicaciones, la expresión “que comprende un” debe entenderse como sinónima de “que comprende al menos un” salvo que se especifique lo contrario.

Las expresiones “comprendido entre...y...”, “que va de...a...” y “que varía desde... hasta...” pretenden significar que los límites están incluidos, salvo que se mencione lo contrario.

En el texto, las expresiones “superior a...” e “inferior a...” pretenden significar que los límites no están incluidos, salvo que se indique lo contrario.

La invención se ilustra más en detalle por los ejemplos presentados a continuación, a título ilustrativo y no limitativo del campo de la invención.

Ejemplos

Las hojas A a F, y 1 a 3 sometidas a ensayo a continuación se prepararon según el procedimiento de fabricación del papel habitual, es decir especialmente por escurrido, prensado y después secado de suspensiones acuosas cuyas composiciones en peso seco se dan en las tablas 1 a 3 siguientes.

La cantidad de resina poliamida-amina-epicloridrina (resina PAAE), se fija al 2,5% en peso seco con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s).

No se realiza ninguna etapa de floculación en los ejemplos comparativos A, D, E y F. La resina PAAE tiene así un papel de agente de resistencia en estado húmedo en los ejemplos comparativos A, D, E y F.

Se realiza una etapa de floculación en los ejemplos B, C y 1 a 3. Así, en los ejemplos B, C y 1 a 3, la resina PAAE tiene un papel de agente de floculación catiónica y también de resistencia en estado húmedo.

Tres tipos de fibras celulósicas se realizaron. Se trata de fibras de algodón de diferentes procedencias y/o a diferentes grados de refinado.

Dichas hojas sufren después, según una práctica habitual en el campo del papel, una preparación de revestimiento superficial externo, como se ha descrito anteriormente, depositada a razón de 5 g/m²/cara. Dicha preparación de revestimiento superficial se realiza por impregnación.

Así, las hojas A a C se impregnan de una capa a base de alcohol polivinílico (PVA). Las hojas D y E y 1 a 3 se impregnan de una capa a base de un alcohol polivinílico (PVA). En cuanto a la hoja C, ésta se impregna de una capa a base de un polímero acrílico que posee una Tg de 38°C.

Las hojas E, F y 3 poseen, antes de la preparación de revestimiento superficial, un gramaje de 85 g/m².

Las hojas A a F, y 1 a 3 así obtenidas, que corresponden respectivamente a los ejemplos comparativos A a F y a los ejemplos 1 a 3 según la invención, se han sometido a los ensayos descritos anteriormente.

Resultados:

Tabla 1: 1ª serie

Ejemplos	Gramaje (g/m ²) (después de la preparación de revestimiento superficial)	Grosor (µm) (después de la preparación de revestimiento superficial)	Rigidez Franck (N)	Índice de rigidez Franck (N.m ⁶ /kg ³)
Ejemplo comparativo A : 100% Fibras celulósicas 1 + preparación de revestimiento superficial externo PVA	96,5	114	0,0678	75,4
Ejemplo comparativo B : 10% dispersión de copolímero de estireno butadieno carboxilado (Tg = -25°C) + 90% Fibras celulósicas 1 + preparación de revestimiento superficial externo PVA	102,3	117	0,0611	57,1
Ejemplo comparativo C : 10% dispersión de poliuretano-poliéster (Elongación a la rotura = 600%) (Tg = -50°C) + 90% Fibras celulósicas 1 + preparación de revestimiento superficial externo PVA	103,9	120	0,0596	53,1

5 El ejemplo comparativo A se refiere a un papel estándar, que no ha sufrido tratamiento.

El ejemplo comparativo B se refiere a una hoja obtenida según el procedimiento tal como se describe en el documento WO 2008/152299.

10 El ejemplo comparativo C se refiere a una hoja obtenida según el procedimiento tal como se describe en el documento WO 2014/083527.

Interpretación de los resultados:

15 Como lo muestra la tabla 1 de los resultados, con respecto a una hoja que comprende 100% de fibras celulósicas (ejemplo comparativo A), las hojas de los ejemplos B y C, que se basan también en técnicas de floculación pero que comprenden unos polímeros no conformes a la invención, presentan una disminución de su rigidez.

Tabla 2: 2ª serie

20

Ejemplos	Gramaje (g/m ²) (después de la preparación de revestimiento superficial)	Grosor (µm) (después de la preparación de revestimiento superficial)	Índice de suciedad	Rigidez Franck (N)	Índice de rigidez Franck (N.m ⁶ /kg ³)
Ejemplo comparativo D: 100% Fibras celulósicas 2 + preparación de revestimiento superficial externo PVA	90,4	102	18,7	0,0289	39,1
Ejemplo 1 según la invención:	91,0	104	14,2	0,0353	46,8

10% Dispersión de polímero acrílico (Tg = 50°C) Acrilem 7105 (compañía Icap Sira) + 90% Fibras celulósicas 2 + preparación de revestimiento superficial externo PVA					
Ejemplo 2 según la invención:	91,6	103	13,7	0,0353	46,0
10% Dispersión de polímero acrílico (Tg = 36°C) Edolan AH (compañía Tanatex Chemicals) + 90% Fibras celulósicas 2 + preparación de revestimiento superficial externo PVA					

Interpretación de los resultados:

5 Como lo muestra la tabla 2 de los resultados, las hojas de los ejemplos 1 y 2 según la invención presentan una clara ganancia de rigidez con respecto a la hoja del ejemplo comparativo D.

Además, las hojas de los ejemplos 1 y 2 presentan una mejora del índice de suciedad de 4 a 5 puntos.

10 Así, con respecto a una composición fibrosa dada, los ensayos han permitido demostrar la mejora de la rigidez y de la resistencia a la suciedad por la utilización de polímero conforme a la invención.

Tabla 3: 3ª serie

Ejemplos	Depósito (capa) (g/m ²)	Longitud de rotura seca (m)	Longitud de rotura húmeda (m)	Índice de rotura (mN.m ² /g)	Pliegue Shopper (Doble pliegue)	Porosidad (Resistencia al arrugamiento) (ml/min)		Rigidez Franck SM (sentido de la marcha)	Rigidez Franck ST (sentido (transversal))
						Antes del arrugamiento	Después del arrugamiento		
Ejemplo comparativo E: 100% Fibras celulósicas 3 + preparación de revestimiento superficial externo PVA	1,5	7155	3604	7,74	2100	27	350	42,2	27,9
Ejemplo 3 según la invención: 10% dispersión de polímero acrílico (Tg = 36 °C) Edolan AH (compañía Tanatex Chemicals) + 90% fibras celulósicas 3 + preparación de revestimiento superficial externo PVA	1,5	8619	4253	7,8	2069	18	226	54,6	32,7

15 Interpretación de los resultados:

Como lo muestra la tabla 3 de los resultados, la hoja del ejemplo 3 según la invención presenta una rigidez muy superior a la del ejemplo comparativo E, presentando al mismo tiempo unos valores de resistencia a la tracción, a la rotura y al doble pliegue comparables a los del ejemplo comparativo E, lo que muestra que la utilización de los polímeros según la invención no degrada las propiedades de resistencia a la tracción, a la rotura y al doble pliegue.

5 Así, con respecto a una composición fibrosa dada, los ensayos han permitido demostrar la mejora de la rigidez por la utilización de una dispersión de polímero conforme a la invención.

10 Tabla 4: 4ª serie

Ejemplos	Depósito (capa) (g/m ²)	Longitud de rotura seca (m)	Longitud de rotura húmeda (m)	Índice de rotura (mN.m ² /g)	Pliegue Shopper (Doble pliegue)	Rigidez Franck SM (sentido de la marcha)	Rigidez Franck ST (sentido transversal)
Ejemplo comparativo F : 100 % Fibras celulósicas 3 + preparación de revestimiento superficial externo polímero acrílico	6	7594	4210	7,70	1950	40,1	25,3
Ejemplo 3 selon l'invention: 10% dispersión de polímero acrílico (Tg = 38 °C) Edolan AH (compañía Tanatex Chemicals) + 90% fibras celulósicas 3 + preparación de revestimiento superficial externo PVA	1,5	8619	4253	7,8	2069	54,6	32,7

Interpretación de los resultados:

15 La comparación del ejemplo F con el ejemplo 3 permite mostrar que la preparación de revestimiento superficial de un polímero acrílico rígido no mejora la rigidez del sustrato, y esto a pesar de la importante cantidad de polímero aportada (6 g/m² frente a 1,5 g/m² de PVA)

REIVINDICACIONES

1. Hoja de seguridad resistente al arrugamiento y al pliegue marcado que comprende al menos:

- 5 - unas fibras,
- unos agregados de polímero(s) que presentan una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, en una proporción comprendida entre el 1% y el 40% en peso seco, con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s), y
- 10 - un agente de floculación catiónica, en una proporción comprendida entre el 0,5% y el 5% en peso seco, con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s).

15 2. Hoja de seguridad según la reivindicación 1, caracterizada por que el o los polímeros presentan una temperatura de transición vítrea superior a 35°C, preferentemente superior a 40°C.

20 3. Hoja de seguridad según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la proporción en polímeros está comprendida entre el 2% y el 25% en peso seco, y preferentemente entre el 2% y el 15% en peso seco, con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s).

25 4. Hoja de seguridad según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los polímeros se seleccionan entre los polímeros acrílicos, los poliacrilatos, las poliacrilamidas, los poliestirenos, los poliuretanos, los polivinílicos, los polietilenos, y sus mezclas, preferentemente se seleccionan entre los polímeros acrílicos, y más preferiblemente se seleccionan entre los homopolímeros acrílicos.

5. Hoja de seguridad según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la proporción de agente de floculación catiónica está comprendida entre el 1% y el 3% en peso seco, con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s).

30 6. Hoja de seguridad según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el agente de floculación catiónica se selecciona entre los polímeros catiónicos solubles en agua, especialmente entre las poliacrilamidas, las polietileniminas, las polivinilaminas y sus mezclas, preferentemente una resina catiónica, y mejor una resina poliamida-amina-epicloridrina.

35 7. Hoja de seguridad según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dichas fibras comprenden unas fibras celulósicas, en particular unas fibras de algodón y preferentemente unas fibras de algodón previamente anionizadas por unos polímeros aptos para aumentar la carga negativa de superficie de las fibras tales como unos polímeros aniónicos solubles en agua y que presentan una afinidad con la celulosa, especialmente seleccionados entre unos derivados celulósicos como la carboximetilcelulosa (CMC), estando dichas fibras celulósicas preferentemente presentes en una proporción superior al 60% en peso seco con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s), en particular en una proporción superior al 70%.

45 8. Hoja de seguridad según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dichas fibras comprenden unas fibras sintéticas, en particular seleccionadas entre las fibras de poliamida y/o las fibras de poliéster, estando dichas fibras sintéticas preferentemente presentes en una cantidad comprendida entre el 5% y el 30% con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s), y mejor entre el 10% y el 15%.

50 9. Hoja de seguridad según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dicha hoja comprende un agente de floculación catiónica anexa, denominado agente secundario, seleccionado entre las poliacrilamidas, las polietileniminas, las polivinilaminas, y sus mezclas, en una cantidad que puede estar comprendida entre el 0,1% y el 0,5% en peso seco con respecto al peso seco total en fibras y polímero(s).

55 10. Hoja de seguridad según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dicha hoja comprende al menos un elemento de seguridad, en particular seleccionado entre las filigranas o los dispositivos ópticamente variables (OVD), especialmente los elementos de efecto interferencial, en particular los elementos iridiscentes, los hologramas, los cristales líquidos y las estructuras multicapas interferenciales, pudiendo dichos dispositivos ópticamente variables depositarse sobre los hilos de seguridad, unas láminas, unos parches, unas tablillas, unos pigmentos o fibras luminiscentes y/o magnéticas y/o metálicas, y sus combinaciones y/o comprende un dispositivo RFID.

60 11. Hoja de seguridad según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dicha hoja comprende una capa de preparación de revestimiento superficial externo, preferentemente a base de un alcohol polivinílico, de un polímero acrílico o de un aglutinante elastómero transparente o translúcido, tal como un poliuretano y una sílice coloidal.

65

12. Procedimiento de fabricación de una hoja de seguridad tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que consiste en formar dicha hoja por vía húmeda a partir de una suspensión acuosa que comprende al menos:

5 - unas fibras,

- una dispersión aniónica de al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, y

10 - una cantidad eficaz de un agente de floculación catiónica, después escurrir, prensar y secar dicha hoja.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que dichas fibras, dicha dispersión aniónica de al menos un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea superior a 23°C y dicho agente de floculación catiónica, se mezclan en masa.

15 14. Documento de seguridad, caracterizado por que comprende una hoja de seguridad tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 u obtenida según el procedimiento definido según una de las reivindicaciones 12 a 13, siendo dicho documento de seguridad preferentemente un medio de pago, tal como un billete de banco, una tarjeta de pago, un cheque o un bono de comida, un documento de identidad, tal como una
20 tarjeta de identidad, una visa, un pasaporte o un permiso de conducir, una tarjeta, especialmente de acceso, un billete de lotería, un título de transporte o también un billete de entrada a manifestaciones culturales o deportivas, una tarjeta de fidelidad, una tarjeta de prestación, un abono, una tarjeta para jugar o para coleccionar, un bono de compra o un vale, y más preferiblemente es un billete de banco.