

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 523**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2009 E 16179031 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3095912**

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

30 Prioridad:

**03.04.2008 US 41932 P**

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

**13.08.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 722 523 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición para el recubrimiento de papel de impresión

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere al uso de composiciones para la reducción de la tendencia a la formación de pelusa y polvo del papel de impresión durante la impresión.

**10 Antecedentes**

La formación de pelusa y la formación de polvo son expresiones usadas para definir la tendencia de una superficie de papel a desprender partículas sueltas y débilmente unidas y acumular estas en la mantilla durante la impresión offset.

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

20 El mecanismo de formación de pelusa no se comprende completamente y la resolución de los problemas relacionados con la formación de pelusa puede ser un proceso difícil. En general, el mecanismo de formación de pelusa se puede atribuir a la resistencia de unión entre las fibras en la superficie del papel. Es decir, la pelusa y el polvo se retiran de la superficie del papel cuando las fuerzas externas exceden las fuerzas que mantienen la hoja unida.

25 El desprendimiento de partículas es otro aspecto a tener en cuenta en relación con la capacidad de impresión del papel. El desprendimiento de partículas se refiere a la extracción de fibras o pequeñas agrupaciones de fibras. El desprendimiento de partículas, en casos extremos, puede provocar la deslaminación de la hoja, por lo que grandes áreas uniformes se elevan de la superficie del papel. El desprendimiento de partículas se produce cuando la resistencia a la división de la tinta y, por tanto, la tensión perpendicular a la superficie del papel excede la resistencia local de la superficie del papel en la salida de la línea de contacto entre los rodillos. El desprendimiento de partículas puede dar como resultado la formación de pelusa.

30 El material que se retira de la superficie del papel consiste, principalmente, en fibras fibriladas deficientemente, materiales celulares no fibrosos (tales como células de los radios, vasos, médula de bagazo, etc.), así como fragmentos, finos y desechos de fibras. Se sabe bien que las fibras gruesas y rígidas requieren una mayor entrada de energía durante el refinado con el fin de minimizar la formación de pelusa. Por tanto, la entrada de energía es probablemente uno de los parámetros más importantes que afectan a la formación de pelusa.

35 El encolado de superficie es un procedimiento conocido para aliviar la tendencia a la formación de pelusa del papel de periódico. Sin embargo, el problema de la formación de pelusa no puede considerarse únicamente como un problema relacionado con la fabricación de papel. Las variables de las prensas de impresión tienen una gran influencia en el rendimiento de la formación de pelusa del papel y deben controlarse cuidadosamente. Entre los factores importantes de la sala de prensa se incluyen el tamaño de edición, la configuración de la bobina a través de la prensa (ángulo de salida, etc.), las propiedades de la tinta (viscosidad y adherencia) y la solución humectante (cantidad y calidad). La formación de pelusa también puede ser causada por un equilibrio incorrecto de tinta/agua. A partir de estudios anteriores, se puede concluir que varias variables relacionadas con la prensa a menudo contribuyen a la formación de pelusa.

40 La formación de pelusa da lugar a un deterioro de la calidad de impresión hasta el punto en el que la prensa debe detenerse y limpiarse. Este proceso de limpieza es tanto pesado como costoso. Por lo tanto, la tendencia a la formación de pelusa del papel puede tener un fuerte efecto en la eficacia de la sala de prensa, en particular, en las operaciones de impresión de gran volumen, tales como la producción de periódicos. La tendencia continua hacia un mayor uso de la impresión offset en las operaciones de impresión multicolor de gran volumen ha convertido a la formación de pelusa en un problema económico considerable y una fuente de quejas frecuentes por parte de los clientes. En consecuencia, existe la necesidad de hojas de papel mejoradas con propensión reducida a la formación de pelusa y polvo y, de manera adicional, de composiciones para influir en dichas mejoras.

**Breve descripción de la invención**

45 De acuerdo con la invención definida en las reivindicaciones adjuntas, se hace uso de una composición que comprende celulosa microfibrilada (denominada en lo sucesivo en el presente documento CMF) y uno o más hidrocoloides de polisacáridos para reducir la propensión a la formación de pelusa y polvo de dicho papel durante la

impresión. El hidrocoloide de polisacárido puede ser cualquier almidón o goma. Las gomas que se usan de manera adecuada de acuerdo con la presente invención están ejemplificadas por el grupo que comprende goma de algarrobo, goma karaya, goma de xantano, goma arábica, goma ghatti, goma agar, pectina, goma tragacanto, alginatos, gomas de celulosa (por ejemplo, carboximetilcelulosa, alquilcelulosa, hidroxialquilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa), goma guar, goma de tamarindo y carragenano.

En una realización de la invención, el hidrocoloide de polisacárido es almidón. El almidón usado puede ser cualquier almidón disponible en el mercado, que comprende cualquier combinación de los dos polímeros de almidón amilasa y amilopectina. El almidón se puede usar en su forma nativa, aniónica o catiónica. El almidón puede modificarse usando cualquiera de los siguientes tratamientos; enzimas, tratamiento térmico, persulfato de amonio, peróxido, eterificación, esterificación, oxidación (por ejemplo, hipoclorito), hidrólisis ácida, dextrinosa, cationización, hidroxietilación, carboximetilación y acetilación. De manera adicional, otros hidrocoloides de polisacáridos seleccionados del grupo que consiste en guar, tamarindo, algarrobo, éter de celulosa karaya, xantano, pectina, alginatos, carragenina o agar pueden formar parte del aglutinante de la formulación de almidón.

La composición puede consistir exclusivamente en CMF e hidrocoloide(s) de polisacárido(s), tal como el almidón.

Las plantas ejemplares a partir de las que se puede obtener almidón comprenden patatas, mandioca, cebada, trigo, maíz, arroz, tapioca, arrurruz, sagú. Aunque se puede usar una diversidad de almidones diferentes, aquellos expertos en la materia reconocerán que las diferencias en el contenido de amilosa, la ramificación, el peso molecular y el contenido de lípido nativo entre diversas variedades de almidón darán como resultado diferentes propiedades químicas y físicas e influirán, por tanto, en las características del recubrimiento.

Los procesos para la fabricación de CMF se desvelan, por ejemplo, en el documento W02007/091942 y la solicitud de patente sueca SE 0800807-0.

Dicha celulosa microfibrilada (también denominada comúnmente nanocelulosa, celulosa nanofibrilada, nanofibras, microfibras) puede fabricarse a partir de cualquier fibra que contenga celulosa, que se puede encontrar en la pasta química, pasta mecánica, pasta termomecánica, pasta químico(termo)mecánica (CMP o CTMP en inglés). La pasta usada puede consistir en pasta de madera dura, madera blanda o una combinación de ambos tipos de madera. La pasta puede contener, por ejemplo, una mezcla de pino y abeto o una mezcla de abedul y abeto. Las pastas químicas que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen todos los tipos de pastas químicas a base de madera, tales como pastas de sulfito, Kraft y soda, blanqueadas, semiblanqueadas y sin blanquear y mezclas o combinaciones de éstas.

La pasta, durante la fabricación de CMF, puede tener cualquier consistencia, que varía desde una consistencia baja a una consistencia media hasta una consistencia alta. El origen de la fibra puede ser madera o cualquier otra planta que contenga celulosa. Normalmente, dichas fibras se tratan en suspensión con la ayuda de un dispositivo de trituración mecánico y dicho dispositivo puede ser, por ejemplo, un refinador, un fluidizador, un homogeneizador o un microfluidizador. También se puede realizar un tratamiento previo de las fibras antes del tratamiento en dicho dispositivo.

De las partes componentes de la composición, el hidrocoloide de polisacárido tiene una mejor capacidad que la CMF para penetrar en el papel durante el recubrimiento, mientras que la parte superior del recubrimiento consiste en CMF en mayor medida. La CMF como tal tiene problemas para penetrar en el papel, debido a su alta capacidad de retención de agua y a su tamaño de partícula. En consecuencia, existe un gran efecto sinérgico de la composición desvelada.

La ventaja de la composición de CMF y el hidrocoloide de polisacárido es triple: ofrece un recubrimiento que mantiene las partículas de formación de pelusa en su lugar, fija parcialmente las partículas internamente en la hoja y fija la capa de CMF a la hoja.

El hidrocoloide de polisacárido usado puede ser ramificado o no ramificado y puede ser nativo o modificado, tal como éteres no iónicos, modificados aniónicamente o catiónicos.

Al elegir la combinación de CMF e hidrocoloide de polisacárido, se presta atención a la reducción de la propensión a la aglomeración de la combinación. Esto se puede observar mediante el ajuste del pH o el contenido de sal de la combinación. El ajuste de dichas variables se encuentra perfectamente dentro de la competencia de la persona experta en la materia.

Una medida para reducir la propensión a la aglomeración es garantizar que la CMF y el hidrocoloide de polisacárido usados tengan sustancialmente la misma carga. Por ejemplo, la CMF aniónica se puede combinar con un hidrocoloide de polisacárido aniónico para minimizar la aglomeración.

En una realización de la invención, la composición que comprende CMF y el hidrocoloide de polisacárido comprende el 1-90 % en peso de CMF, comprendiendo el resto hidrocoloide de polisacárido. En otra realización de la invención,

dicha composición comprende el 2-50 % en peso de CMF, comprendiendo el resto hidrocoloide de polisacárido. En una realización más de la invención, la composición comprende el 3-25 % en peso de CMF, comprendiendo el resto hidrocoloide de polisacárido.

5 En otra realización, la composición comprende el 5-15 % en peso de CMF, comprendiendo el resto el hidrocoloide de polisacárido.

El % en peso, como se usa en el presente documento, se calcula basándose en el peso total de la composición o mezcla respectiva, a menos que se defina lo contrario.

10 Las composiciones de la invención son adecuadas tanto para aplicaciones de recubrimiento como de encolado de superficies.

15 Un papel puede recubrirse con la composición que comprende CMF y el hidrocoloide de polisacárido. Este papel ha reducido la propensión a la formación de pelusa, al mismo tiempo que conserva una capacidad de absorción de tinta aceptable. La capacidad de absorción de tinta puede estar en el mismo intervalo que la de un papel convencional sin recubrir.

20 Se puede proporcionar un papel recubierto que comprende una primera capa del hidrocoloide de polisacárido y una segunda capa de CMF. El número de capas se puede variar de acuerdo con las preferencias. La(s) capa(s) de hidrocoloide de polisacárido forma(n) una base, a la que la CMF está suficientemente unida. El hidrocoloide de polisacárido mejora la interfaz entre la(s) capa(s) de CMF y la superficie del papel. De este modo, se reduce la propensión a la formación de pelusa y polvo del papel final. La CMF se puede usar para, por ejemplo, reforzar las características de la superficie de, por ejemplo, la hoja de papel de periódico comercial.

25 La(s) capa(s) de hidrocoloide de polisacárido del papel recubierto en una realización comprende almidón elegido del grupo que consiste en almidón nativo ramificado o no ramificado, almidón aniónico y almidón catiónico, almidón peroxidado, almidón eterificado, almidón esterificado, almidón oxidado, almidón hidrolizado, almidón dextrinizado, almidón hidroxietilado y almidón acetilado, respectivamente. El almidón usado puede ser cualquier almidón disponible en el mercado, que comprende cualquier combinación de los dos polímeros de almidón amilasa y amilopeptina.

30 En otra realización de la invención, el hidrocoloide de polisacárido se elige del grupo que consiste en goma de algarrobo, goma karaya, goma de xantano, goma arábica, goma ghatti, pectina, tragacanto, alginatos, goma de celulosa, goma guar, goma de tamarindo.

35 En una realización, el papel recubierto tiene una cantidad de CMF en la región de 0,1 - 60 g/m<sup>2</sup> del producto de papel. En otra realización, el papel recubierto tiene una cantidad de CMF en la región de 0,5-40 g/m<sup>2</sup> del papel. En otra realización más, el papel recubierto tiene una cantidad de CMF en la región de 1-30 g/m<sup>2</sup> del papel. En otra realización más, el papel recubierto tiene una cantidad de CMF en la región de 3-20 g/m<sup>2</sup> del papel.

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

45 El papel recubierto con la composición que comprende CMF y almidón se puede usar como barrera.

En un aspecto de la invención, se proporciona un método para la reducción de la formación de pelusa y/o polvo de un papel, que comprende el recubrimiento de un papel con cualquier composición, como se describe en el presente documento.

50 El término "papel", como se usa en el presente documento, comprende cualquier papel, hoja de papel y cualquier otro producto a base de fibra de madera.

55 La presente invención se describirá, a continuación, con referencia a los dibujos adjuntos. Las realizaciones y los ejemplos se observarán simplemente como una ilustración del espíritu y el alcance de la presente invención y de ninguna manera como una limitación.

### Breve descripción de las figuras

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

La Figura 2 muestra la tendencia a la formación de pelusa de las hojas (con el 2 % de almidón C, tratamiento interno) que se trataron en superficie usando diferentes productos químicos en niveles de recubrimiento similares.

65 La Figura 3 muestra la tendencia a la formación de pelusa de las hojas (con el 5 % de almidón C, tratamiento

interno) que se trataron en superficie usando diferentes productos químicos en niveles de recubrimiento similares.

La Figura 4 muestra las imágenes en el disco de impresión al final de la velocidad de impresión = 3,18 m/s, por lo que las hojas de referencia se trataron sin ningún producto químico de superficie.

La Figura 5 muestra imágenes en el disco de impresión a una velocidad de impresión crítica de deslaminación = 4,64 m/s, por lo que las hojas de referencia se recubrieron con CMF a 2,1 g/m<sup>2</sup>.

La Figura 6 muestra la propensión a la formación de pelusa de las hojas de muestra para ensayo en blanco con diferentes tratamientos químicos al mismo nivel de adición (1 %).

La Figura 7 muestra la propensión a la formación de pelusa de las hojas de muestra para ensayo en blanco con diferentes tratamientos químicos al mismo nivel de adición (2 %).

La Figura 8 muestra el volumen de la gota de aceite en función del tiempo, por lo que se han realizado diferentes tratamientos químicos.

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

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

La Figura 11 muestra los resultados de la tendencia al levantamiento de fibras (FRT en inglés) del papel de periódico comercial con diferentes cantidades de tratamiento en superficie de CMF.

La Figura 12 muestra micrografías ESEM de superficies de hoja con diferentes recubrimientos.

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

## Descripción detallada de la invención

### Material

#### Materiales de pasta y papel

En los experimentos de formación de pelusa, se usó una pasta termomecánica (TMP) de abeto comercial (*Picea abies*) nunca secada de la fábrica de papel de Hallsta (Holmen Paper, Suecia). Por razones de conservación, la pasta se congeló y se descongeló. Después de descongelarse la pasta, el grado de refinado en el agua desionizada fue de 173 CSF (ISO 5267-2). El grado de refinado medido en el molino fue de 102 CSF. En otro conjunto de experimentos de formación de pelusa se usó un papel de periódico comercial (papel de periódico mejorado, gramaje = 60 g/m<sup>2</sup>, rugosidad de la superficie de Bendtsen = 150-230 ml/min) (fábrica de papel de Hallsta, Holmen Paper, Suecia). En la fabricación de CMF, se usó una pasta de disolución de madera blanda de sulfito comercial (Domsjö Dissolving Plus; Domsjö Fabriker AB, Suecia), del 60 % de abeto de Noruega (*Picea abies*) y el 40 % de pino escocés (*Pinus sylvestris*), con un contenido de hemicelulosa del 4,5 % (medido como solubilidad en NaOH al 18 %) y un contenido de lignina del 0,6 %. La pasta se lavó a fondo con agua desionizada y se usó en su forma nunca secada.

#### Productos químicos de tratamiento interno

##### Almidón catiónico (almidón C)

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

##### Poliacrilamida aniónica (PAM-A)

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

**Productos químicos para el tratamiento en superficie***Almidón aniónico (almidón A)*

5 En los tratamientos de encolado de superficie, se empleó un almidón de patata oxidado aniónico (Perlcoat 158, densidad de carga = 153,2  $\mu\text{eq/g}$ , Lyckeby Industrial AB, Suecia). Con el fin de gelatinizar el almidón A, el almidón A se mezcló con agua desionizada hasta una concentración de alrededor del 10 % en peso y se calentó después a 95 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos. El pH se ajustó a pH 8 antes de los experimentos de encolado.

10 *Celulosa microfibrilada (CMF)*

La pasta de madera blanda en disolución se carboximetiló primero hasta un GS de aproximadamente 0,1, después de un método descrito en otra parte (Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M. Lindström, T., Ankerfors, M., and Axnäs, K. Langmuir (2008), 24(3), 784-795). Posteriormente, la pasta se convirtió en una CMF pasando la pasta carboximetilada a una concentración del 2 % en peso una vez a través de un homogeneizador de alta presión (Microfluidizer M-110EH, Microfluidics Corp., EE.UU.) equipado con dos cámaras de diferentes tamaños (diámetro de 200  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$  conectados en serie) con 170 MPa como presión de operación. La CMF formada, que era un gel altamente viscoso, se diluyó con agua desionizada hasta el 0,56 % en peso y, después, se dispersó con un paso a través del homogeneizador de alta presión de la misma manera que antes.

20 *Formulaciones de CMF/almidón A*

Basándose en las concentraciones de CMF y almidón A, se prepararon mezclas de CMF y almidón A (50 %: 50 %, relación en masa) de la siguiente manera: una composición de CMF y almidón A se pasó una vez a través de un homogeneizador de alta presión (Microfluidizer

25 M-110EH, Microfluidics Corp., EE.UU.) equipado con dos cámaras de diferentes tamaños (diámetro de 200  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$  conectados en serie) con una presión de operación de 170 MPa. Después de eso, la composición se trató usando un baño de ultrasonidos (Branson Ultrasonic Cleaner 5510E-MT, Branson Ultrasonics Corp., EE.UU.) durante 10 minutos y, después, se colocó en una mesa vibratoria durante 40 minutos para retirar las burbujas de aire atrapadas en el gel.

30

**Métodos****Hojas de mano y tratamiento internos**

35 La pasta TMP liofilizada se descongeló y desintegró en caliente a 85-95 °C a 1.200 rpm durante 10 minutos con el fin de reducir el tiempo de espera de la pasta. En los tratamientos internos, la pasta se trató con el 1, 2 y 5 % de almidón C durante 10 minutos antes de formar la hoja. Cuando se usó el 5 % de almidón C, se usó el 0,1 % de PAM-A como adyuvante (agente formador de complejos) para asegurar una deposición de almidón C casi cuantitativa sobre el suministro de TMP. En este caso, la PAM-A se añadió 10 segundos después del almidón C y después se dejó 10 minutos antes de formar la hoja. Se usó agua del grifo y el pH se ajustó a pH = 8. Se fabricaron hojas con un peso base de  $100 \pm 2 \text{ g/m}^2$  en la anterior hoja de Formette Dynamique (CTP, Grenoble, Francia) (Sauret y col. 1969). Las hojas se prensaron entre sí con papeles secantes a  $8,1 \text{ kg/cm}^2$  durante 5,5 minutos, después los papeles secantes se reemplazaron por otros nuevos y la hoja se prensó a la misma presión durante 2 minutos más. El secado de las hojas se realizó frente a un secador de papel fotográfico satinado caliente.

45 **Tratamientos en superficie**

El encolado de superficie se realizó con un recubridor de referencia (recubridor KCC M202, RK Print-coat Instruments Ltd., Reino Unido) equipado con varillas de alambre enrollado. El encolado se realizó a una velocidad de la varilla móvil de aprox. 5 m/min. La operación de encolado de superficie se realizó en el lado superior solo en las hojas de Formette Dynamique y a lo largo de la dirección DM.

50

Las hojas se secaron previamente a temperatura ambiente hasta que desapareció la adherencia y, finalmente, se secaron frente un secador de papel fotográfico satinado caliente. Todas las hojas de encolado superficial se secaron durante el mismo tiempo. Se llevaron a cabo repetidas y paralelas operaciones de encolado de superficie. El peso base del papel fue de  $100 \text{ g/m}^2$ , mientras que el peso de recubrimiento se varió hasta  $5 \text{ g/m}^2$ . Los siguientes productos químicos fueron de encolado superficial: el almidón A, la CMF y la composición de almidón A/CMF del 50/50 % en peso. En los experimentos, se usaron al menos 3 niveles diferentes de encolado de superficie. Todas las muestras, incluyendo la fabricación de hojas de muestra para ensayo en blanco o de referencia, las hojas por tratamientos internos y las hojas por tratamientos en superficie, se prepararon de acuerdo con la matriz que se muestra en la Tabla 1.

60

Tabla 1: Matriz experimental

Tratamiento interno / Producto químico de recubrimiento	TMP (sin ningún producto químico)	TMP (1 % de almidón C + 0,1 % de PAM-A)	TMP (2 % de almidón C + 0,1 % de PAM-A)	TMP (5 % de almidón C + 0,1 % de PAM-A)
Referencia	*	*	*	*
Almidón A	*	*	*	*
CMF	*	*	*	*
Almidón A + CMF	*	*	*	*

### Calandrado

5

#### *Precalandrado*

10 Todas las hojas se precalandraron en una calandria de laboratorio de línea de contacto entre los rodillos blanda (DT Laboratory Caender, DT Paper Science Oy, Finlandia), a una presión de línea de 16 kN/m a una temperatura del rodillo de 22 °C durante una vez. Posteriormente, las hojas se calandraron dos veces en cada lado de las hojas, lo que dio una rugosidad de superficie de Bendtsen de alrededor de  $200 \pm 50$  ml/min (véase más adelante). Este es un valor normal para las hojas de papel de periódico comercial.

#### *Poscalandrado*

15 Las hojas de encolado superficial también se calandraron después del tratamiento de encolado de superficie. En primer lugar, las hojas de encolado superficial se acondicionaron de acuerdo con el método convencional SCAN-P 2:75 (comité escandinavo de ensayos en pasta, papel y cartón) durante al menos 48 horas. Las hojas se calandraron después una vez en la calandria de laboratorio de línea de contacto entre los rodillos blanda a una presión de línea de 12 kN/m a una temperatura del rodillo de 22 °C antes de que se realizaran más análisis de la superficie y ensayos de impresión.

20

### Análisis

#### *Gramaje y rugosidad superficial*

25 El gramaje y el peso de la capa de recubrimiento se determinaron de acuerdo con el método convencional SCAN-P 6:75 (comité escandinavo de ensayos en pasta, papel y cartón). El método de Bendtsen (ISO 8791-2) se usó para la determinación y el control de la rugosidad de la superficie.

30

#### *Tendencia a la formación de pelusa- Ensayo de desprendimiento de pelusas*

35 En este método, desarrollado en STFI-Packforsk AB, Suecia, se coloca una muestra de papel en un aparato de ensayo de imprimibilidad IGT y el disco de acero, que se hizo adherente con una película delgada de aceite de ensayo de desprendimiento de partículas se prensa contra el papel. Después, se realiza una impresión a una velocidad de aceleración. A continuación, el disco se fotografía con una cámara CCD en un estereomicroscopio. El disco está dividido en 20 segmentos, que corresponden a cada fotografía tomada por la cámara. Como la aceleración no es lineal, los cuatro primeros y los dos últimos segmentos del disco se quedaron fuera del análisis. Por tanto, las mediciones se realizan en los segmentos 5-18. Las fotografías de estos segmentos se analizan y se cuenta la cantidad de partículas presentes (partículas que se han retirado de la superficie de las hojas) (partículas/cm<sup>2</sup>). El resultado es una serie de partículas, que se han desprendido de la superficie a una velocidad específica. El recuento de partículas se realizó mediante un software de análisis de imágenes (Linting Large Part, STFI-Packforsk AB, Suecia). Este software distingue entre cuatro grupos diferentes de partículas en las imágenes: fibras, agrupaciones, partículas y partículas pequeñas. Los criterios para los grupos son:

40

- Fibra: la circunferencia del objeto es  $> 2$  mm y su rectangularidad es  $< 0,3$ , es decir, el objeto es largo.
- Agrupación: el área del objeto es  $> 0,3$  mm<sup>2</sup> o su circunferencia es  $> 2$  mm y su rectangularidad es  $> 0,3$ .
- Partícula: el área del objeto es de  $0,02-0,3$  mm<sup>2</sup>.
- Partícula pequeña: si no es ninguna de las anteriores, el objeto es una partícula pequeña.

45

50 Las mediciones del LPT (ensayo de desprendimiento de pelusa) en este trabajo se basaron en el método de

resistencia al desprendimiento de partículas IGT (ISO 3783) usando un aparato de ensayo de imprimibilidad IGT (IGT AIC 2-5, Reprotest b.v., Países Bajos). El disco de acero se hizo adherente usando  $13,7 \pm 1,1$  mg de aceite de ensayo de desprendimiento de partículas (aceite de ensayo de desprendimiento IGT (404.004.020) de viscosidad media, Paper Test Equipment, Suecia).

En lugar de detectar el inicio del desprendimiento de partículas en la tira de ensayo, las partículas desprendidas en el disco de impresión se detectaron usando una cámara CCD (Modelo ICD 700, Ikegami, Japón, resolución usada =  $15 \mu\text{m}/\text{píxel}$ ) conectada a un estereomicroscopio (modelo SZ-CTV, Olympus Sverige AB, Suecia). La velocidad máxima de impresión medida fue de 5,0 m/s.

El aparato de ensayo de levantamiento de fibras es un método desarrollado por STFI-Packforsk a principios de la década de 1990 (Hoc 2005). La tendencia al levantamiento de fibras (FRT) se define como la cantidad y el tamaño de las fibras que se levantan desde la superficie del papel, cuando el papel se humedece, se seca y, después, se transporta sobre un rodillo delgado. Este método proporciona información sobre cómo los enlaces entre las fibras de la superficie pueden resistir el levantamiento de la fibra inducido en húmedo. También resulta posible medir la formación de polvo en seco simplemente desactivando el procedimiento de humectación. El principio es que una muestra de papel se humedece con una determinada cantidad de agua y, después, se seca con un elemento de calentamiento por IR. Una cámara CCD registra continuamente la cantidad del levantamiento y la rugosidad de la fibra a medida que la muestra se dobla sobre un rodillo delgado.

### **Análisis de las imágenes grabadas en la humectación y secado**

Quando el papel está expuesto a la humedad y al calor, se pueden producir diferentes tipos de cambios estructurales en la superficie. La FRT evalúa la muestra sobre la base de dos tipos de cambios, denominados levantamiento de fibras largas y levantamiento de fibras cortas. Las fibras largas están unidas solo en un extremo y se extienden más de 0,1 mm por encima de la superficie, mientras que las fibras cortas están unidas a lo largo de la mayor parte de su longitud y no se extienden más de 0,1 mm por encima de la superficie. Son las fibras largas las que pueden causar problemas de formación de pelusa debido a sus extremos libres relativamente largos y se expresan como longitud total en milímetros.

Los cambios en la estructura de la superficie aparecen cuando la red de fibra del papel en la superficie entra en contacto con el agua y el calor. Estos cambios dan lugar a dos efectos separados, la rugosidad y el levantamiento de fibras. Ambos efectos pueden describirse mediante la medición de cuatro parámetros:

- LRC (componente de levantamiento largo) es un parámetro, que describe la extensión del levantamiento de fibra como la longitud total medida de todas las fibras que se levantan desde la superficie del papel después del tratamiento en superficie.
- SRA (área de levantamiento corta) es un parámetro, que describe el aumento de la rugosidad de la superficie (rugosidad) como la medida del área total de todas las partículas que se han elevado de la superficie del papel, pero que no pueden identificarse como fibras, ya que la altura de cada una de estas partículas es inferior a 0,1 mm.
- TRA (área de levantamiento total) es un parámetro, que se define como el área total de todas las fibras levantadas, incluyendo el área de todas las partículas que se han elevado de la superficie del papel, pero que no son fibras.
- Q (cantidad de fibra) es el número de fibras identificadas, es decir, las partículas cuya longitud es mayor que 0,1 mm. En este trabajo, las muestras se cortaron en tiras de 4,0 cm de ancho y al menos 10 cm de largo. El papel de copia habitual se pegó a los extremos de las tiras para que el ensayo fuera más eficaz en el material (la FRT necesitaba una muestra más larga que el área que realmente necesitaba para realizar el ensayo). La muestra se colocó en la FRT (FIBRO 1000, Fibro system AB, Suecia) y se ensayó en la dirección de la máquina (DM). La muestra se humedeció con  $6,0 \text{ g/m}^2$  de agua. Después de eso, el papel se secó usando un elemento de calentamiento por IR hasta que la superficie del papel tenía una temperatura de  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . La muestra se transportó después sobre el rodillo delgado y una cámara CCD registró el levantamiento de las fibras y la rugosidad. En total se analizaron 100 imágenes mediante el equipo. Se midieron tres muestras para ensayo por muestra de hoja.

### *Capacidad de absorción de aceite*

A fin de estimar la capacidad de absorción de tinta para las hojas, las mediciones del ángulo de contacto se realizaron usando un aparato de ensayo de ángulo dinámico (DAT 1100, Fibro system AB, Suecia). Las mediciones se realizaron dejando caer una gota de aceite de ricino (aceite de ricino USP, densidad =  $0,96 \text{ g/cm}^3$ , Sigma-Aldrich Inc., EE.UU.) en el lado superior de las hojas. El volumen de gota inicial fue de  $7,0 \mu\text{l}$  y se midió el cambio en el volumen de gota a lo largo del tiempo (intervalo de tiempo de 0-12 s), el diámetro de la base de la gota y el ángulo de contacto. En cada muestra de hoja, se midieron 8 tiras de papel paralelas (8 gotas/tira de papel) para obtener un valor promedio.

*Pistola de emisión de campo de microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM-FEG en inglés)* Se tomaron micrografías de ESEM de superficies de hojas y secciones transversales para estudiar la morfología de la superficie y la estructura de capas de las hojas. Las micrografías de ESEM se capturaron usando un ESEM modelo XL30 MEBA-PEC (pistola de emisión de campo de microscopio electrónico de barrido ambiental) de Philips, Países Bajos. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: voltaje de aceleración = 10 kV, DT = 9 mm (distancia de trabajo),

modo de bajo vacío con detector de BSE (electrones retrodispersados) y presión en la cámara de muestras = 0,1 kPa. Las micrografías de ESEM de las superficies del papel también se tomaron en modo de alto vacío usando un detector de SE (electrones secundarios) a la misma tensión de aceleración de 10 kV. La DT fue algo más corta, en torno a 8,5 mm. En el modo de alto vacío, las superficies de las hojas se recubrieron con una fina capa conductora de oro para evitar la carga. Las micrografías de ESEM de las secciones transversales, que proporcionan información en la dirección z sobre la estructura de la hoja, se obtuvieron de los papeles impregnados. Las muestras de papel se impregnaron en resina epoxi Spurr, se molieron y, después, se pulieron para obtener una superficie lisa.

## Resultados

### Análisis de la tendencia a la formación de pelusa

En comparación con el método convencional de resistencia al desprendimiento IGT, de acuerdo con el que se registra el inicio del desprendimiento en la tira de ensayo, las partículas levantadas en el disco de impresión se evaluaron con análisis de imagen con respecto a la clasificación de cobertura de área, de número y tamaño del método STFI-LPT. Además, El LPT describe la tendencia de un papel a desprender partículas en función de la velocidad de impresión. Por tanto, se cree que los resultados del LPT son una buena cuantificación de la tendencia a la formación de pelusa. A fin de simplificar el resultado del análisis, la cobertura del área de las partículas levantadas en los resultados del LPT en función de la velocidad de impresión se analiza a continuación.

### Tendencia a la formación de pelusa de las hojas con tratamientos de encolado internos

Las hojas de TMP se fabricaron con una hoja de referencia y con la adición de almidón C (1 %, 2 % y 5 % de almidón C + 0,1 % de PAM-A) al material húmedo. Se usó PAM-A como un co-aditivo con el fin de retener el almidón C extraño no adsorbido en el nivel de adición más alto. Básicamente, la retención del almidón C en las fibras fue cuantitativa. Los resultados del LPT de estas hojas de encolado interno se muestran en la Figura 1. Se observó claramente que, en la misma tendencia a la formación de pelusa, la velocidad de impresión podría aumentarse con la adición de almidón C. En otras palabras, la resistencia de la superficie de las láminas se incrementó mediante la adición de almidón C. Sin embargo, era necesario un exceso de más del 1 % de almidón C con el fin de mejorar significativamente la tendencia a la formación de pelusa de las hojas de TMP.

### Tendencia a la formación de pelusa de las hojas con diferentes tratamientos en superficie

En la Figura 2, una hoja de referencia (de encolado interno con el 2 % de almidón C) se encoló en superficie con almidón A, CMF y una mezcla de CMF con almidón A (50 %: 50 %, relación en masa), respectivamente, en un nivel de adición similar. A partir de la Figura 2, resulta evidente que el encolado en superficie tanto con almidón A como con CMF reduce de manera eficaz la tendencia a la formación de pelusa de las hojas. En segundo lugar, también se muestra que hay un efecto sinérgico de añadir tanto CMF como almidón A a la superficie de los papeles.

La Figura 3 muestra una serie de experimentos similares, en los que una hoja de referencia (de encolado interno con el 5 % de almidón C) se encoló en superficie usando almidón A, CMF y una mezcla de CMF con almidón A (50 %: 50 %, relación en masa) en niveles de adición similares. En esta serie de experimentos se realizó una observación importante. A pesar de la cobertura de la superficie del papel con una película de CMF continua, la hoja recubierta que usa CMF se deslaminó fácilmente cuando se excedía una determinada velocidad crítica de impresión. Cuando se examinó el disco de impresión (véanse las Figuras 7 y 8), se observó que el disco de impresión estaba más limpio antes de la deslaminación y que, cuando la hoja se deslaminó, se encontraron trozos de desechos (película más desechos). La CMF tiene una capacidad de retención de agua muy alta, por lo que no penetrará en la hoja y se formará una zona débil en la interfaz entre la película de CMF y la superficie del papel. Esto explica el papel sinérgico del uso de CMF y almidón A en conjunto. El almidón A simplemente mejorará la interfaz entre la película de CMF y la superficie del papel, disminuyendo considerablemente la propensión a la formación de pelusa de la hoja.

Después, se realizaron varias series de experimentos con diferentes niveles de adiciones de encolado internas y en superficie con CMF, almidón A y almidón C usando TMP. Con el fin de corregir niveles de adición ligeramente diferentes en los diversos experimentos, se usó un software (DataFit 7.0) para calcular los valores interpolados en los niveles de adición del 1, 2 y 5 %. Los resultados así obtenidos se muestran en las Figuras 9, 10 y 11. Por tanto, la Figura 6 muestra los efectos de la adición interna del 1 % de almidón C y la adición en superficie del 1 % de CMF, almidón A y una mezcla de CMF/almidón A (50/50 %). El efecto de la adición interna de almidón C fue nuevamente pequeño, mientras que tanto el almidón A como la CMF proporcionaron reducciones significativas en la tendencia a la formación de pelusa. La sinergia de añadir una mezcla de almidón A y CMF fue nuevamente evidente. La Figura 7 muestra los resultados con una adición del 2 % y los resultados son esencialmente similares a los de la Figura 8, pero la resistencia de la superficie de las hojas es, por supuesto, más fuerte.

### Los efectos del encolado interno y en superficie sobre la capacidad de absorción de aceite de las hojas de TMP

Un tratamiento en superficie de una hoja de papel de periódico puede poner en peligro la capacidad de absorción de

la tinta de la hoja, lo que da como resultado marchas de tinta y un secado lento de la tinta. Por lo tanto, las hojas tratadas se ensayaron con respecto a la capacidad de absorción del aceite después de los tratamientos de encolado interno o en superficie. En el ensayo de capacidad de absorción de aceite, el volumen de una gota de aceite en la superficie de una hoja de papel se registra en función del tiempo y los resultados típicos se muestran en la Figura 8. Los datos también se mostraron como una *disminución* de la gota de aceite en función del tiempo, como se muestra en la Figura 9. Tanto un tratamiento de encolado interno como un tratamiento en superficie dan como resultado una absorción de aceite ligeramente inferior. Los tratamientos en superficie dan como resultado una absorción retardada de tipo barrera, mientras que un tratamiento interno da como resultado una hoja más consolidada, lo que da como resultado un retraso en la capacidad de absorción del aceite. Sin embargo, en comparación con la hoja de muestra para ensayo en blanco, la tendencia decreciente de la absorción de aceite es limitada.

### Ensayo de aplicación en una hoja de papel de periódico comercial

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

La absorción de aceite también se investigó. Todos estos experimentos demuestran la eficacia de la CMF para reforzar las características de la superficie de una hoja de papel de periódico comercial.

### Tendencia al levantamiento de fibra del papel de periódico comercial usando tratamientos en superficie de CMF

El levantamiento de la fibra se define como la cantidad y el tamaño de las fibras que se levantan desde la superficie del papel cuando la hoja se humedece, se seca y, después, se transporta sobre un rodillo delgado. El papel de periódico comercial se trató en superficie con CMF y los resultados de FRT se muestran en la siguiente Figura 11. La Figura 11 muestra que el contenido de levantamiento de fibra larga (LRC) se redujo después del tratamiento en superficie de CMF. Sin embargo, el área de levantamiento de fibra corta (SRA) y el área de levantamiento de fibra total (TRA) disminuyeron en primer lugar, pero aumentaron cuando la cantidad de recubrimiento de CMF excedió un determinado punto.

### Análisis de ESEM

Los ejemplos de imágenes de ESEM de hojas recubiertas de almidón, CMF y CMF/almidón ilustran un aspecto de las superficies de las hojas (Figuras 16a-d) y las secciones transversales (Figuras 17a-d). Como se puede observar en la hoja de referencia antes del recubrimiento (Figura 12a), la superficie es bastante rugosa. El recubrimiento da como resultado una superficie más lisa (Figuras 16b-d). El recubrimiento de CMF da como resultado una superficie más lisa que el almidón-A. Esto probablemente es el resultado de una mejor formación de película para la CMF. Esta diferencia también se puede observar en las imágenes de sección transversal si la Figura 13b (almidón A) se compara con la Figura 13c (CMF). La CMF parece formar una película relativamente espesa que se coloca sobre la parte superior de la superficie de la hoja, mientras que el almidón A forma una película más delgada que también penetra en la hoja de una manera diferente. Como se ha desvelado anteriormente, la debilidad de la película de CMF es que parece estar menos fijada a la hoja, lo que provoca la deslaminación entre la capa de CMF y la hoja (véase la Figura 5). En cambio, la debilidad con el almidón A es que no es tan eficaz para disminuir la formación de pelusa. Esto podría deberse a la formación de película más deficiente mediante el almidón A observada en la Figura 13b. Mediante la combinación de almidón A y CMF, todavía es posible formar una película en la parte superior de la hoja (véase la Figura 13d). Esta película probablemente se compone principalmente de CMF. El almidón A, en cambio, puede penetrar en la hoja de una manera mejor. Sobre la base de los resultados de formación de pelusa mostrados anteriormente, se podría especular que una combinación de CMF y almidón A es beneficiosa, ya que ofrece la posibilidad de recubrir la hoja con una película que mantiene las partículas de formación de pelusa en su lugar, así como fijar parcialmente las partículas internamente en la hoja, así como el fijar la película de CMF a la hoja.

### Ventajas de la invención

La tendencia a la formación de pelusa del periódico se puede aliviar mediante tratamientos de encolado en superficie con CMF, almidón o una mezcla de los dos aditivos. En comparación con el tratamiento meramente interno con almidón C, el tratamiento en superficie es más eficaz para disminuir la tendencia a la formación de pelusa. El gel de CMF no penetra fácilmente en la hoja base debido a su alta capacidad de retención de agua. Por lo tanto, una hoja recubierta con CMF puede deslaminarse a velocidades de impresión más altas que una hoja recubierta con almidón A o CMF + almidón A. Se descubrió que hay una sinergia en el uso de una mezcla de CMF y almidón A, lo que disminuye la propensión a la formación de pelusa más que la aplicación de CMF o almidón A. El almidón A sirve para reforzar el límite de fase entre la MCF y la hoja base. También se descubrió que la tendencia de levantamiento de fibra larga disminuyó fuertemente con las aplicaciones en superficie de CMF. Se descubrió que la capacidad de

absorción del aceite disminuye de alguna manera al aumentar la cantidad de productos químicos de recubrimiento.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de una composición de recubrimiento que comprende celulosa microfibrilada (CMF) y uno o más hidrocoloideos de polisacáridos para reducir la formación de pelusa y/o la formación de polvo de un papel.
2. Uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición comprende el 1-90 % en peso de CMF, comprendiendo el resto hidrocoloide(s) de polisacárido(s).
- 10 3. Uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición comprende el 2-50 % en peso de CMF, comprendiendo el resto hidrocoloide(s) de polisacárido(s).
4. Uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición comprende el 3-25 % en peso de CMF, comprendiendo el resto hidrocoloide(s) de polisacárido(s).
- 15 5. Uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición comprende el 5-15 % en peso de CMF, comprendiendo el resto hidrocoloide(s) de polisacárido(s).
- 20 6. Uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el hidrocoloide de polisacárido es almidón.
7. Uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el almidón se elige del grupo que consiste en almidón nativo, almidón aniónico, almidón catiónico, almidón peroxidado, almidón eterificado, almidón esterificado, almidón oxidado, almidón hidrolizado, almidón dextrinizado, almidón hidroxietilado y almidón acetilado.
- 25 8. Uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el hidrocoloide de polisacárido se elige del grupo que consiste en goma de algarrobo, goma karaya, goma de xantano, goma arábica, goma ghatti, pectina, tragacanto, alginatos, goma de celulosa, goma guar, goma agar, carragenano y goma de tamarindo.
- 30

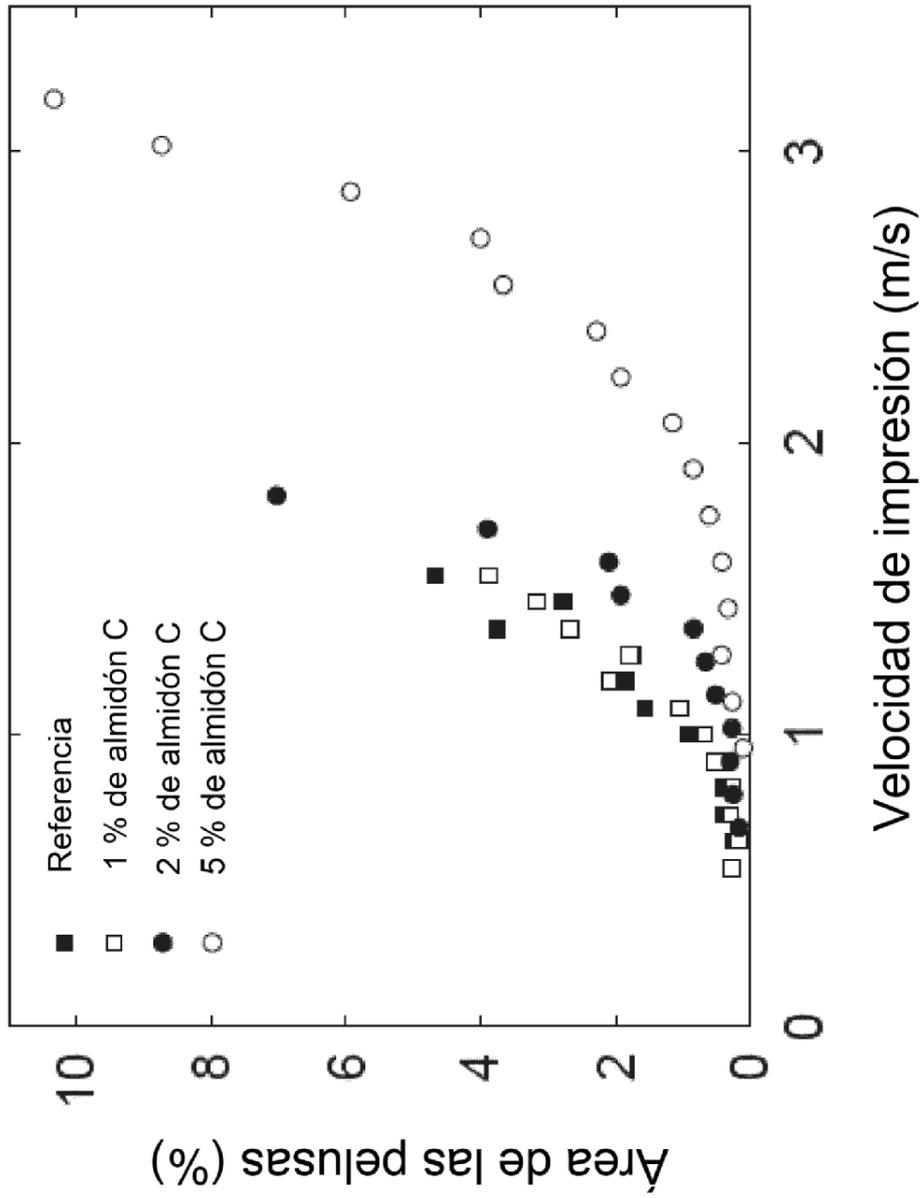


Fig. 1

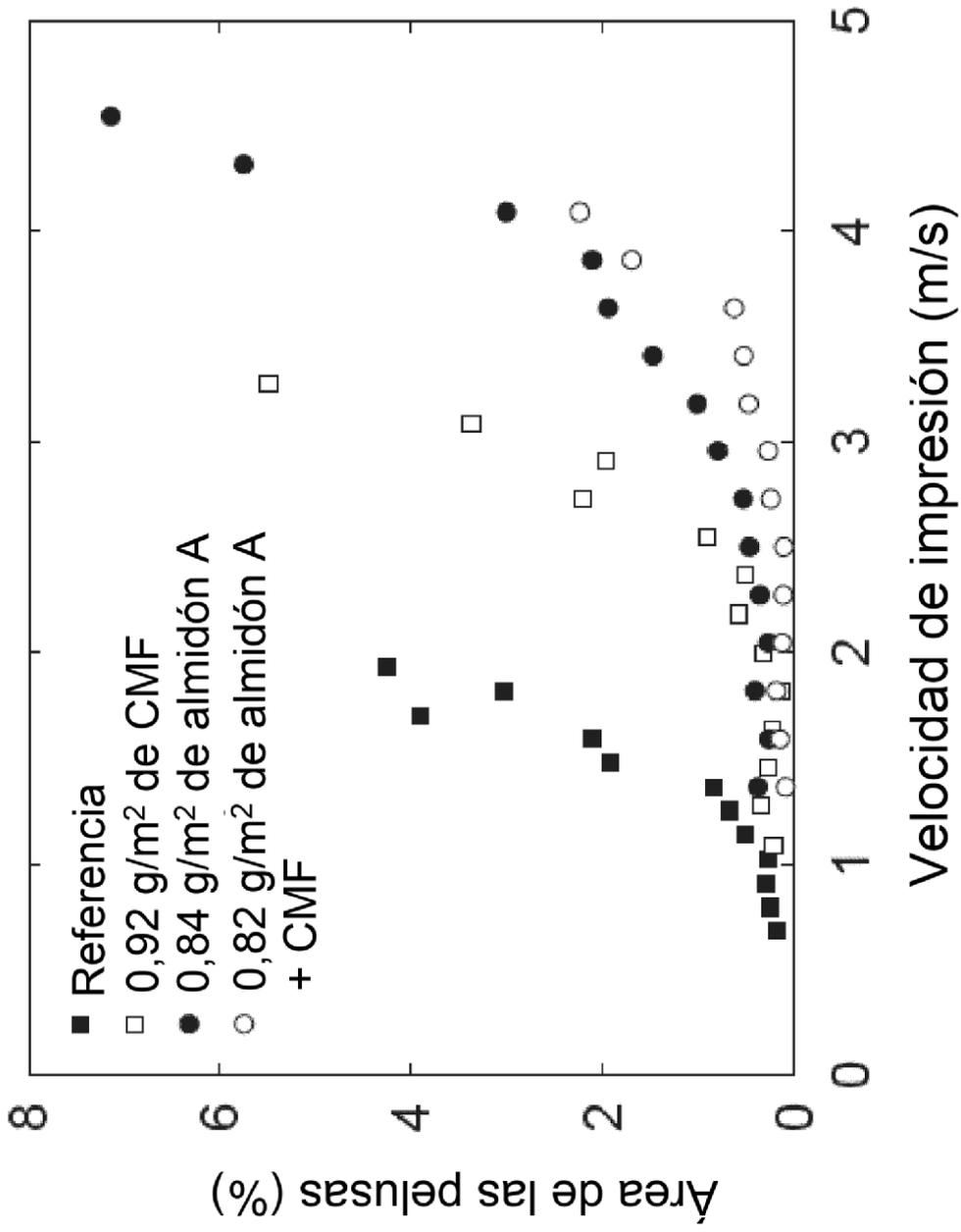


Fig. 2

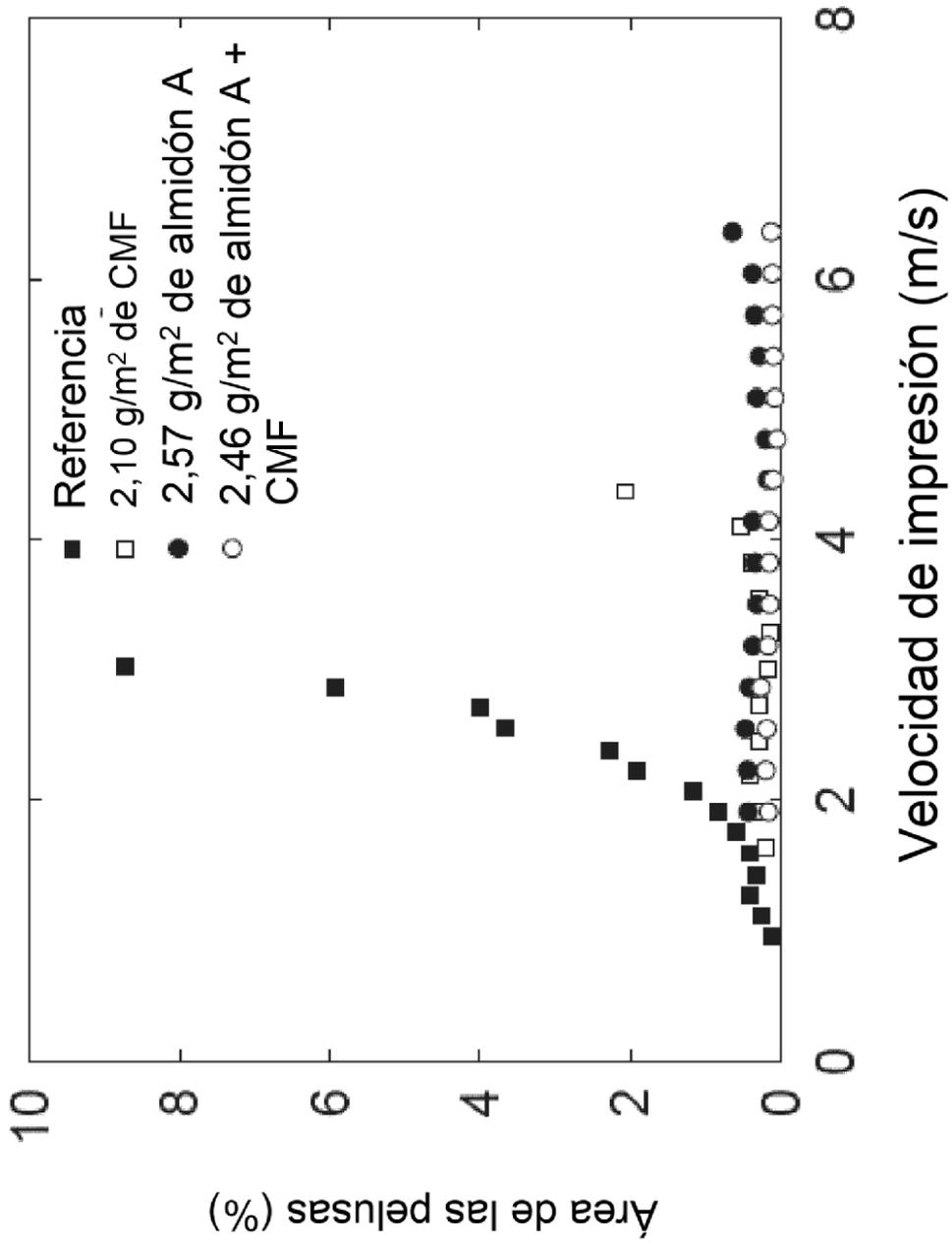


Fig. 3



Fig. 4

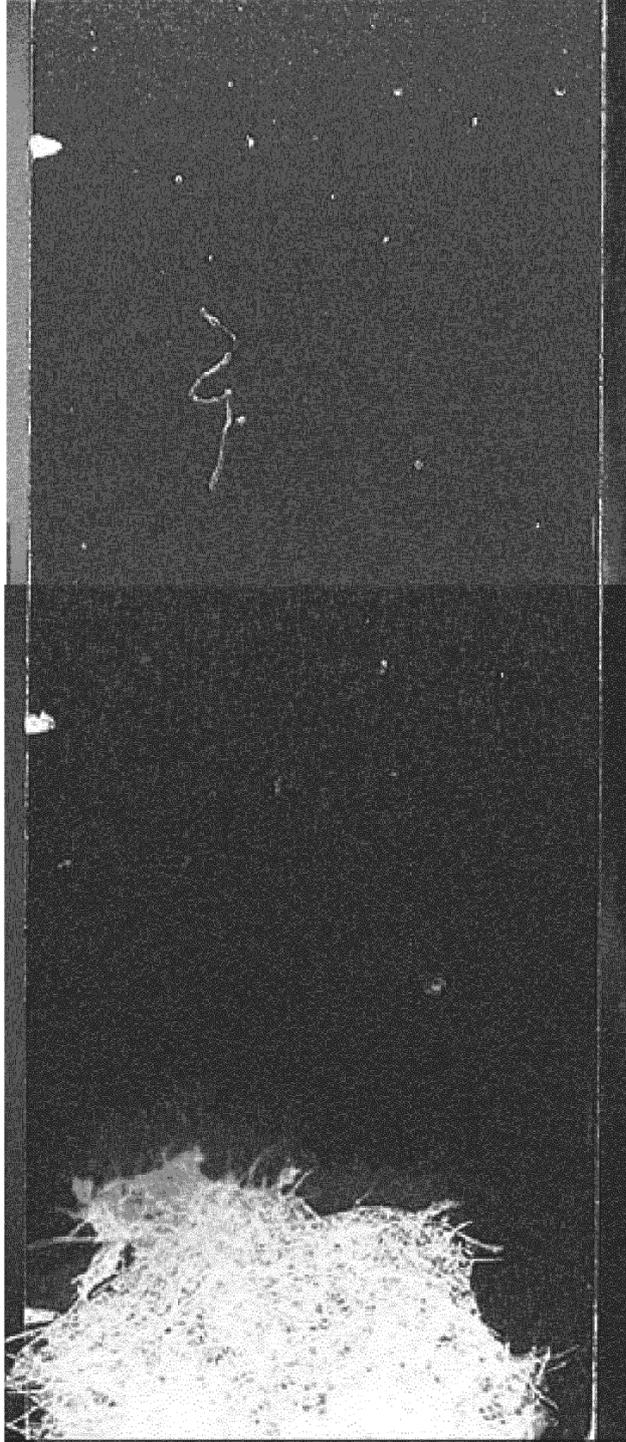


Fig. 5

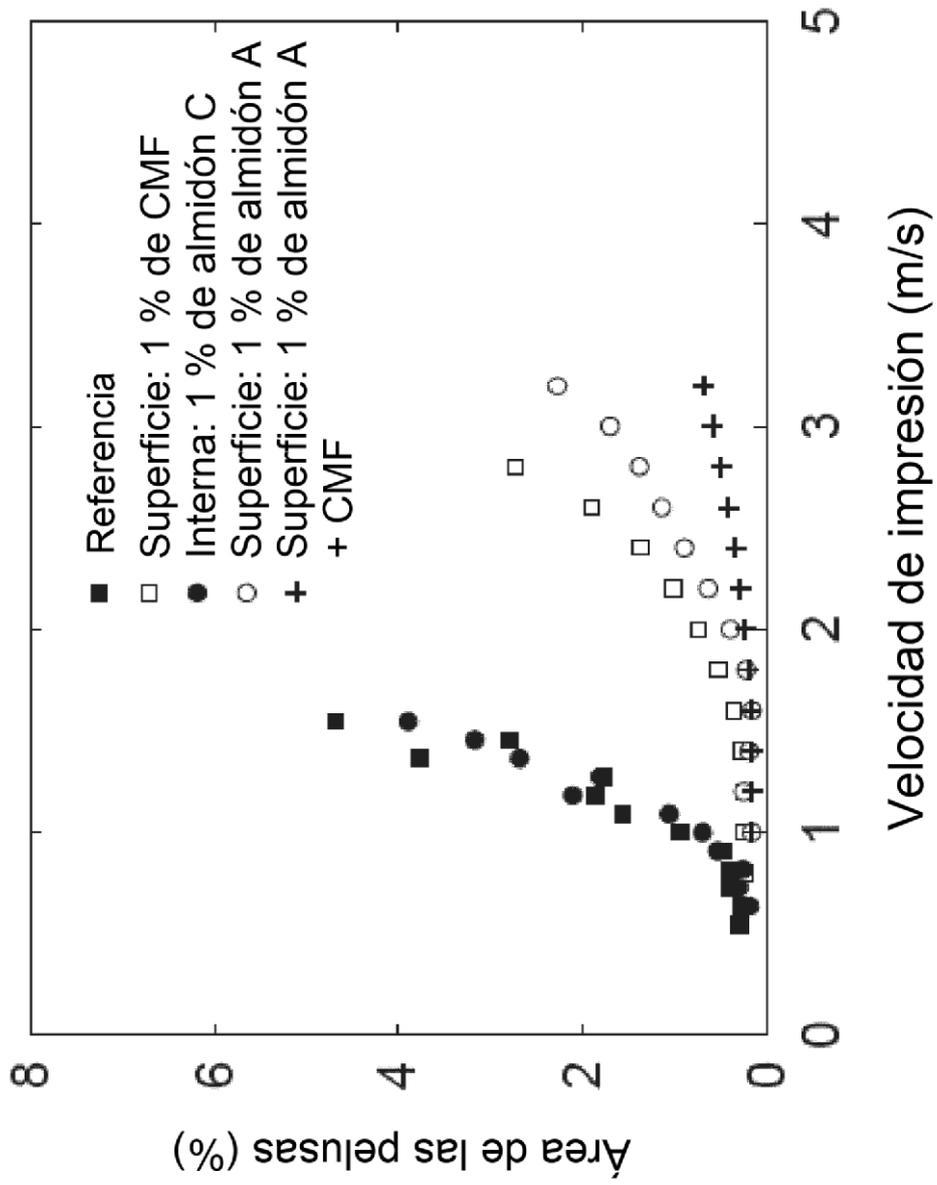


Fig. 6

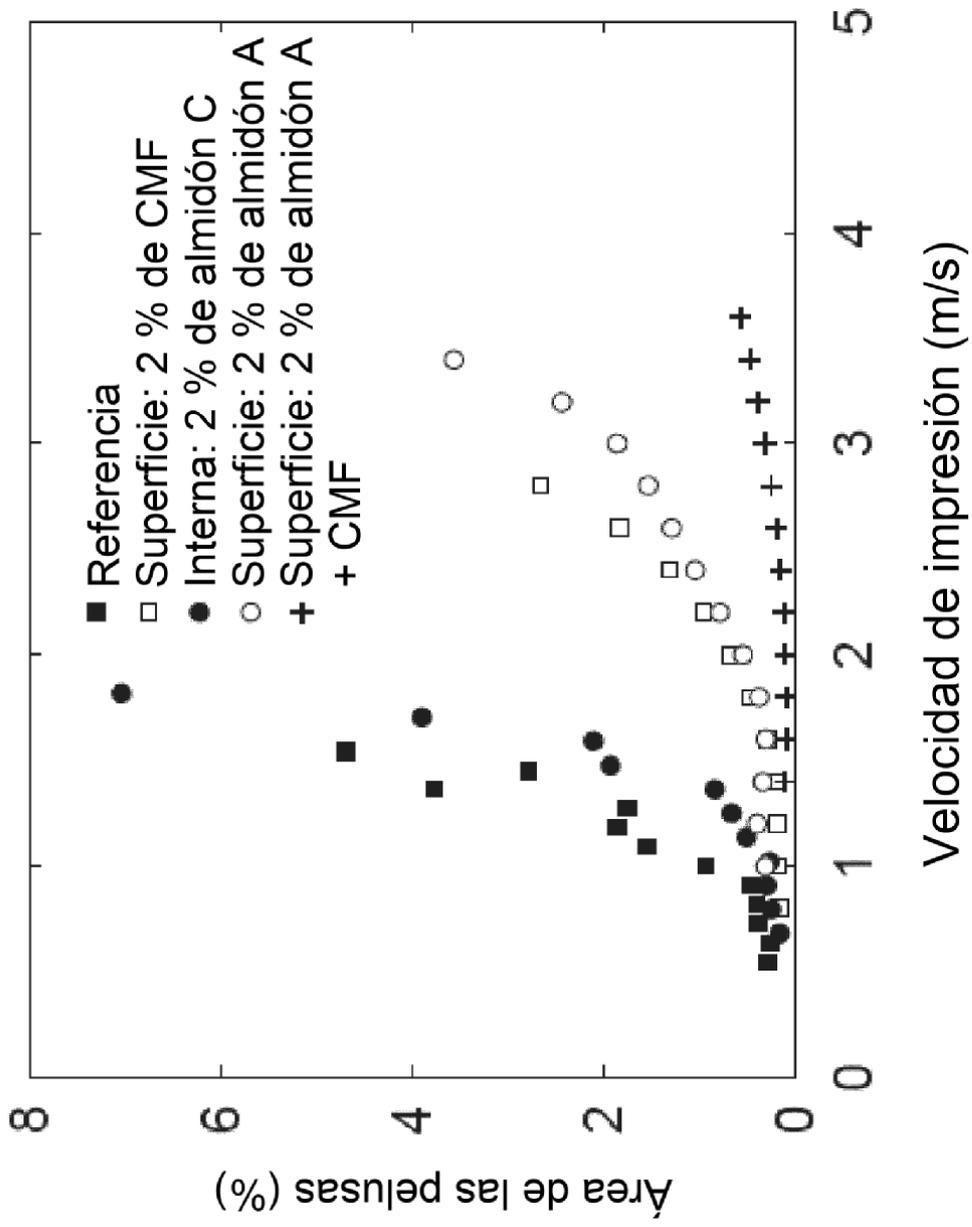


Fig. 7

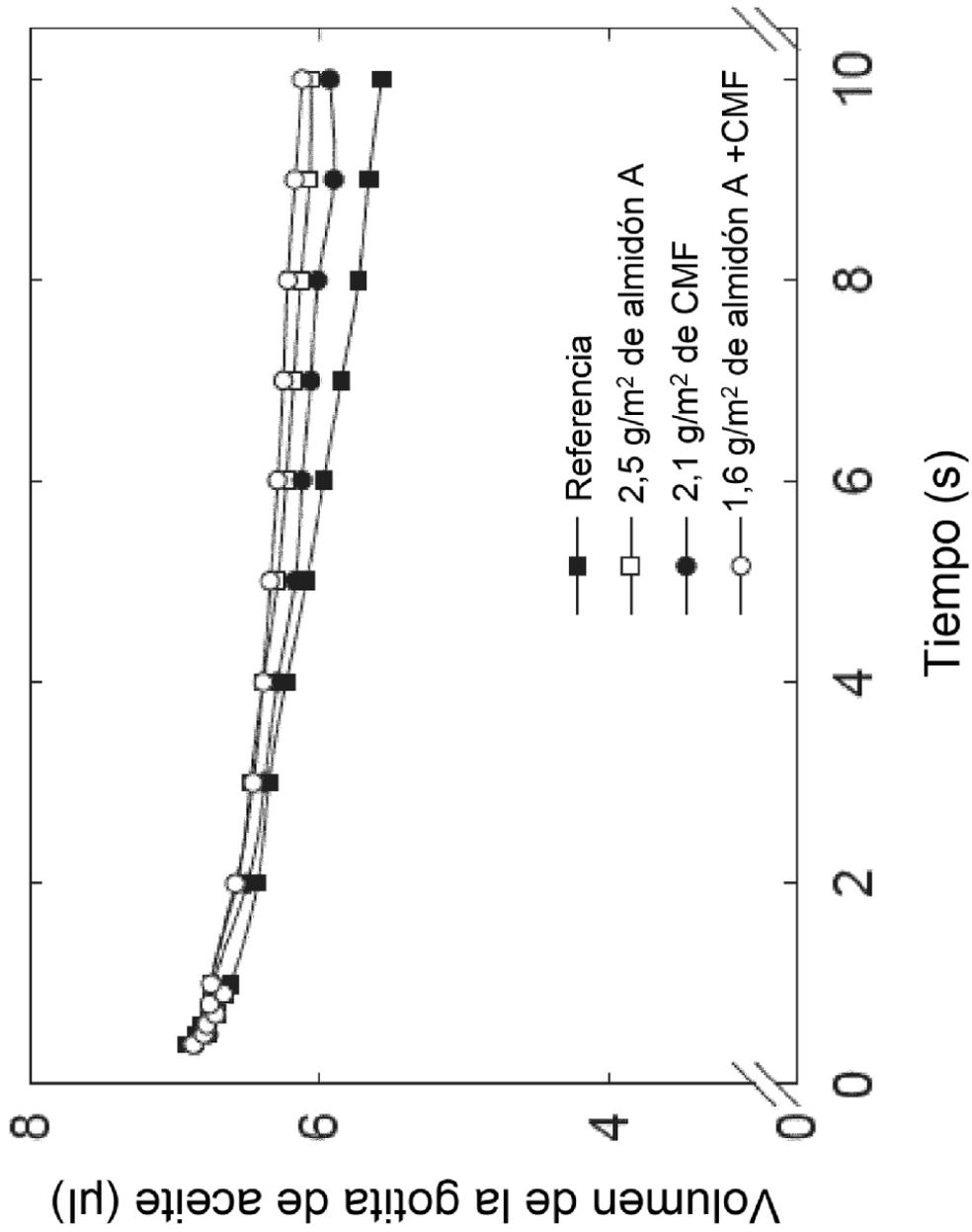


Fig. 8

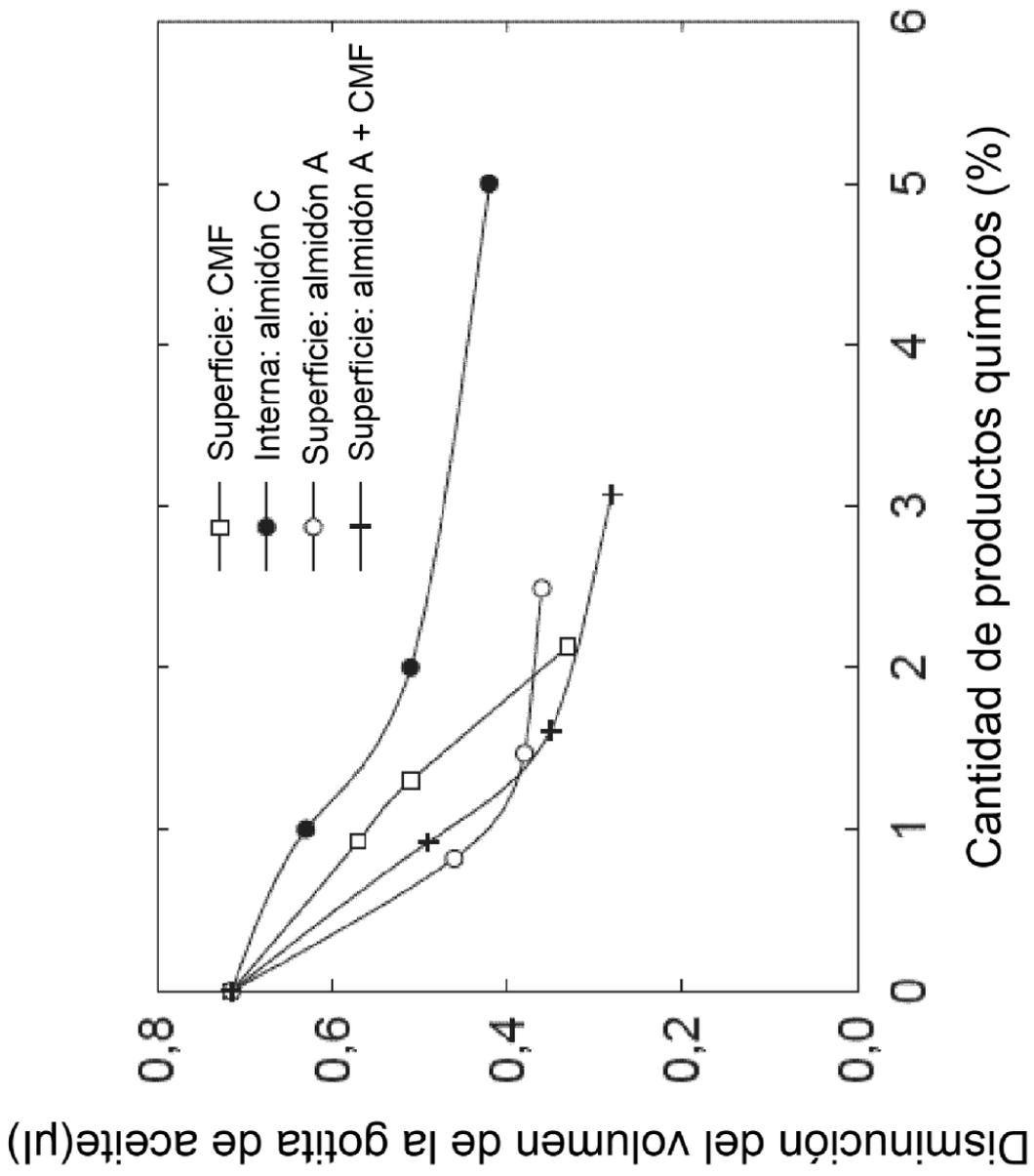


Fig. 9

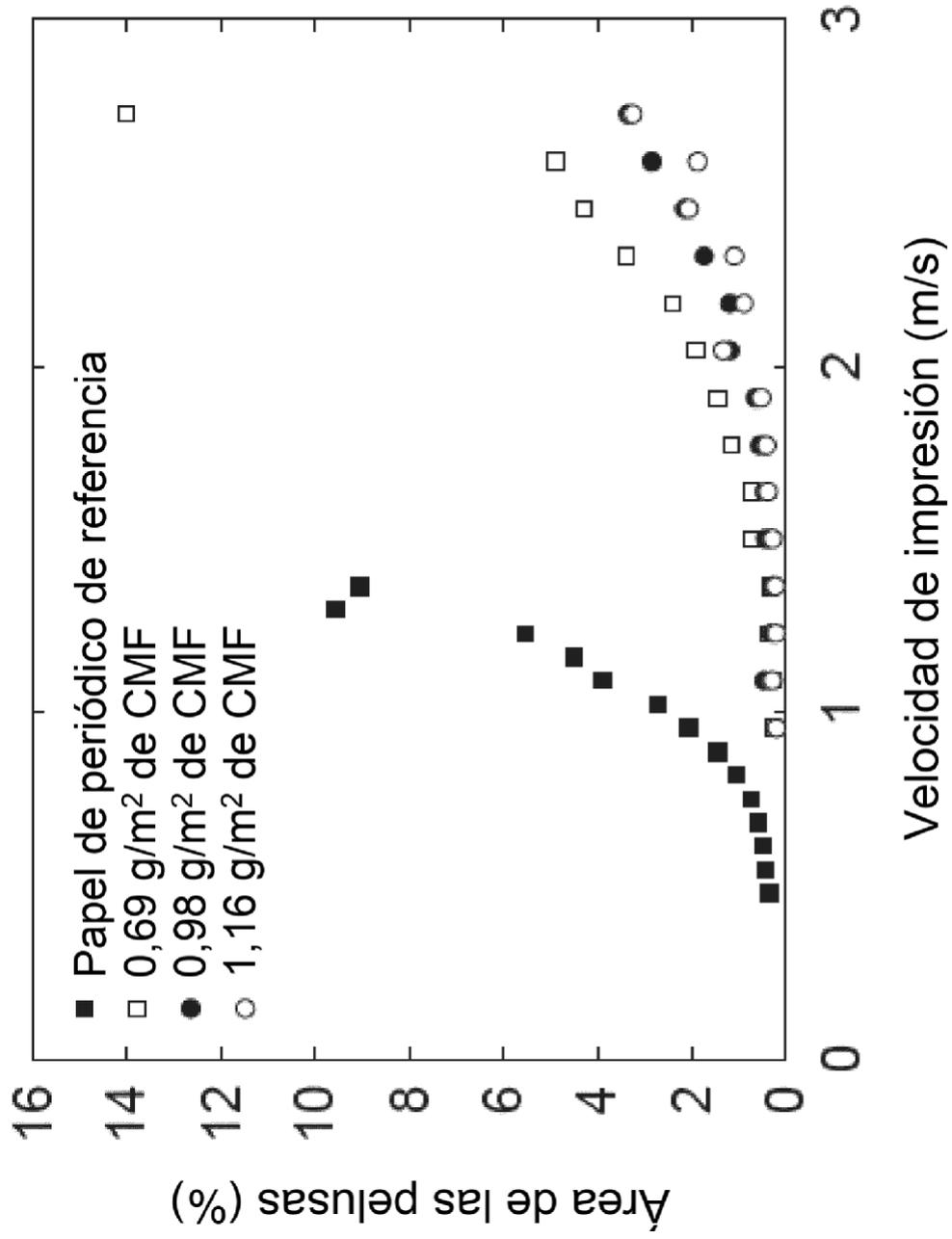


Fig. 10

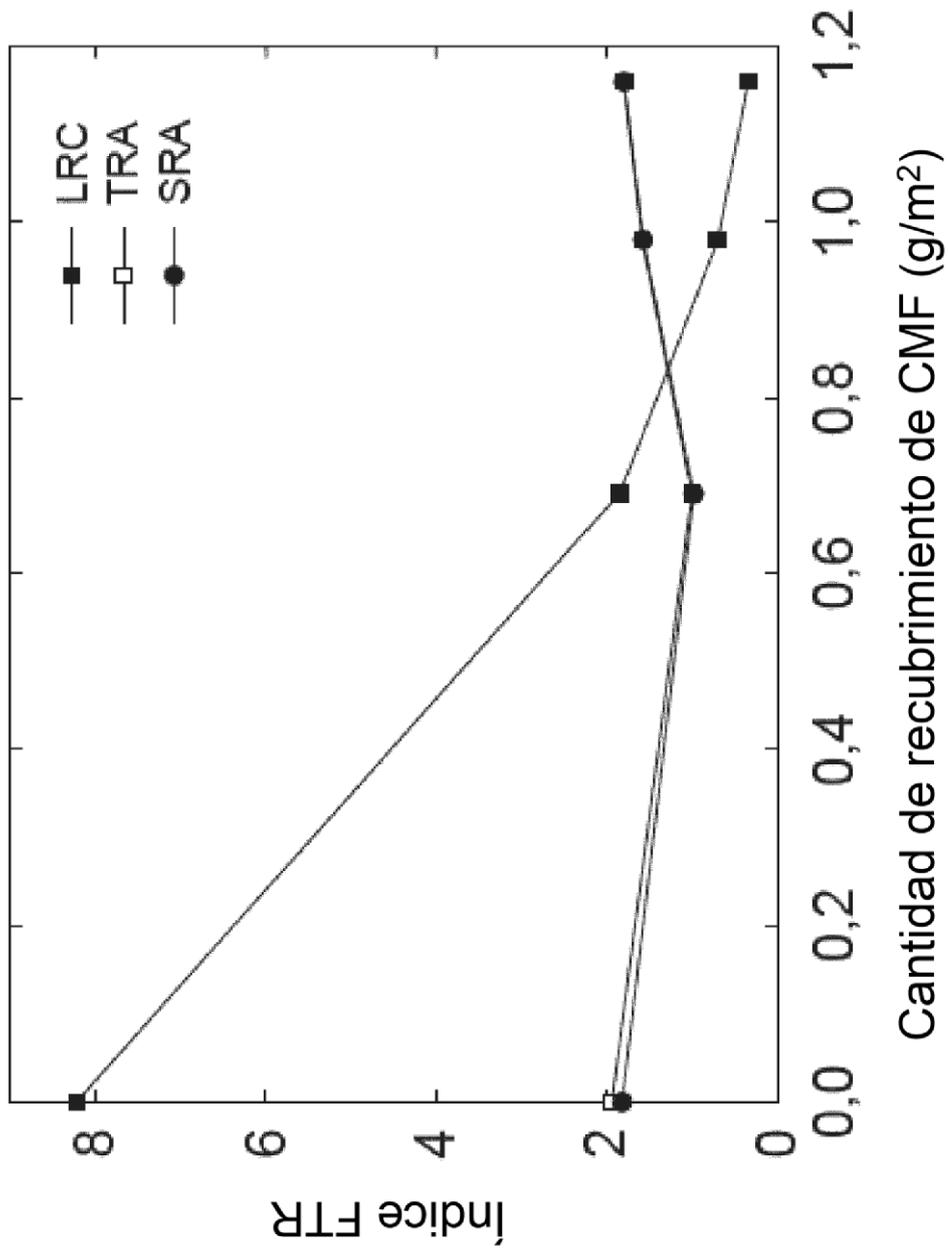
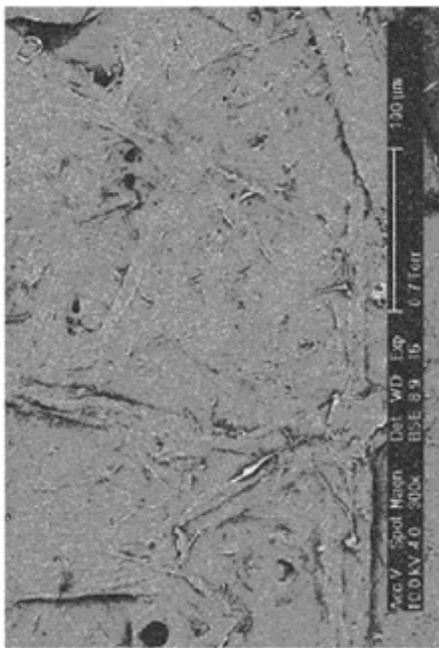
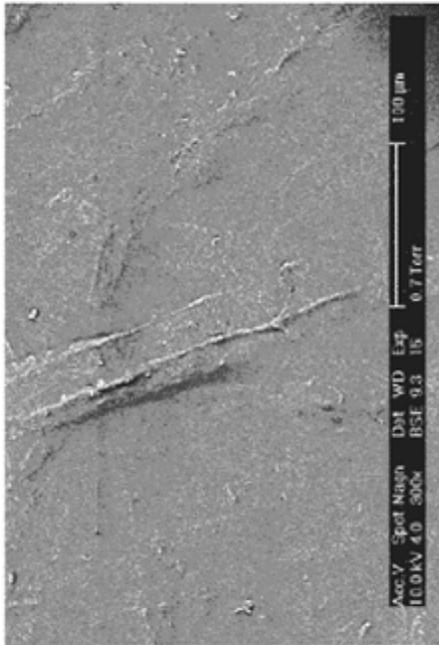


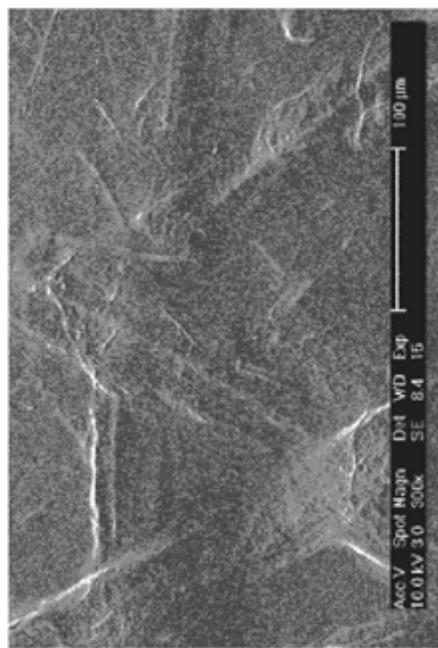
Fig. 11



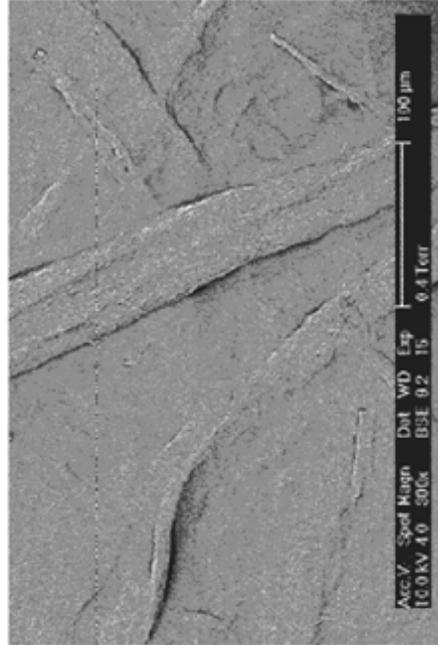
*a. Imagen BSE de una hoja de referencia*



*b. Imagen BSE de una hoja recubierta con 2,5 g/m<sup>2</sup> de almídon A*

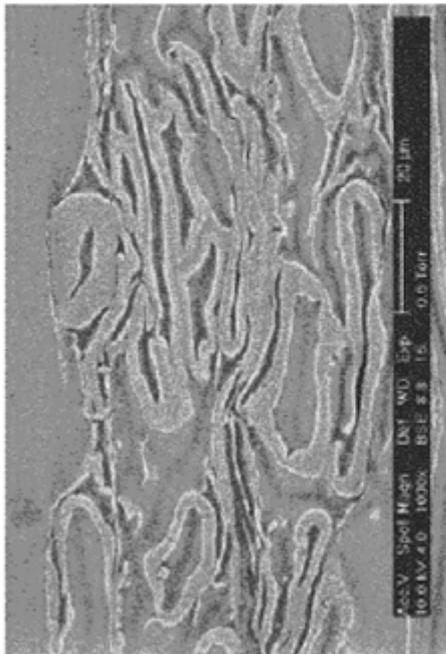


*c. Imagen BSE de una hoja recubierta con 2,1 g/m<sup>2</sup> de CMF*

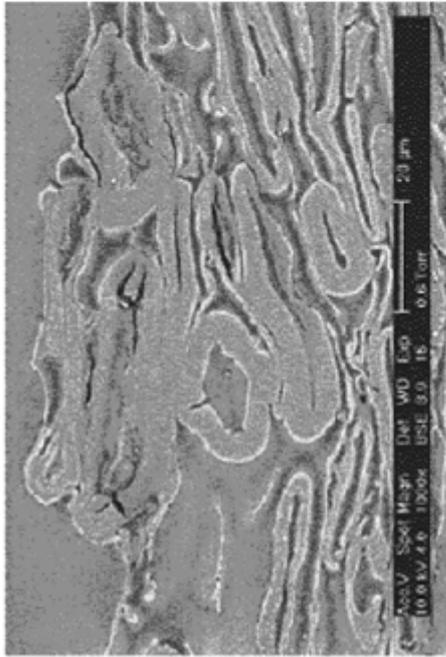


*d. Imagen BSE de una hoja recubierta con 3,1 g/m<sup>2</sup> de CMF + almídon A*

**Fig. 12**



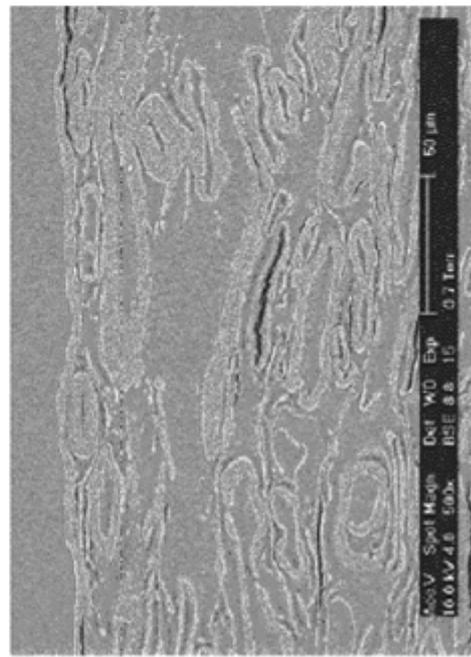
*a. BSE de una hoja de referencia*



*b. BSE de una hoja recubierta con 2,5 g/m<sup>2</sup> de almidón A*



*c. BSE de una hoja recubierta con 2,1 g/m<sup>2</sup> de CMF*



*d. BSE de una hoja recubierta con 3,1 g/m<sup>2</sup> de CMF + almidón A*

**Fig. 13**