

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 251**

51 Int. Cl.:

D21H 11/12 (2006.01)
D21H 17/24 (2006.01)
D21H 17/55 (2006.01)
D21H 17/56 (2006.01)
D21H 21/20 (2006.01)
D21H 17/26 (2006.01)
D21H 21/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2021** **PCT/EP2021/068269**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2022** **WO22003139**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2021** **E 21737689 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 4176121**

54 Título: **Composición fibrosa para una lámina de papel, en particular de seguridad**

30 Prioridad:

02.07.2020 FR 2007003

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2025

73 Titular/es:

OBERTHUR FIDUCIAIRE SAS (100.00%)
7 avenue de Messine
75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

ROSSET, HENRI

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 997 251 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

Composición fibrosa para una lámina de papel, en particular de seguridad

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de los papeles, en particular de seguridad y en particular el de los billetes de banco, producidos a partir de composiciones fibrosas celulósicas y que deben presentar un alto nivel de resistencia mecánica en estado húmedo.

10 **Técnica anterior**

Las fibras celulósicas de algodón se utilizan habitualmente para la producción de billetes debido a que confieren a estos billetes muy buenas prestaciones mecánicas, en particular una alta resistencia al desgarro y al plegado.

Por otro lado, el nivel de estrés mecánico que sufren los billetes en ambientes muy húmedos, en particular durante su circulación pero también cuando entran en contacto accidental con una gran cantidad de agua, por ejemplo en una lavadora, ha llevado a los bancos centrales a imponer un nivel mínimo de resistencia mecánica en estado húmedo (REH). Este nivel de REH generalmente se evalúa comprobando la resistencia a la tracción del papel tal cual y después de remojarlo en agua en condiciones estandarizadas.

Por lo tanto, con respecto a otros papeles tratados con REH tales como papeles de filtro, papel higiénico, papeles absorbentes, etc., el nivel de resistencia a la humedad impuesto a los sustratos de papel para billetes de banco se ve exacerbado.

Ya se han propuesto varios medios, principalmente químicos, para proporcionar un REH satisfactorio. Así, las resinas de melamina formaldehído se han utilizado ampliamente en vista de su rendimiento. Sin embargo, dado el nivel de nocividad del formaldehído presente en estas resinas, actualmente se ha abandonado su uso. Actualmente, los agentes preferidos son por lo tanto resinas de tipo poliamida poliamina epiclorhidrina, también conocidas como PAAE, termoreticulables, de las que existen diferentes generaciones en función de las aplicaciones y usos.

La reactividad de estas resinas de poliamida poliamina epiclorhidrina (PAAE) se proporciona por la función azetidinio (N+). Ahora bien, esta función sólo tiene reactividad con respecto a las funciones carboxílicas que precisamente están poco presentes en las fibras de algodón, material de base del papel considerado para la fabricación de billetes de banco. En efecto, la alfa-celulosa, que constituye 85 a 90 % en peso de las fibras de algodón, carece de funciones carboxílicas. Por lo tanto, para permitir la fijación de las resinas de epiclorhidrina (PAAE) a las fibras de algodón, conviene utilizar un agente de fijación carboxilado intermedio que sirva de especie de puente entre las fibras de algodón y las resinas REH. A título representativo de estos agentes fijadores se pueden citar en particular las gomas guar o los derivados de celulosa modificados tales como la carboximetilcelulosa (CMC). La reacción química tiene lugar entre las funciones carboxilo y la función azetidinio en un ambiente húmedo y en presencia de las fibras de algodón consideradas para la fabricación de láminas. La lámina así formada y secada para permitir la reticulación de la resina inmovilizada está entonces provista ventajosamente de una red tridimensional relativamente resistente en estado húmedo.

Sin embargo, este método está limitado en términos del potencial para fijar las resinas de epiclorhidrina (PAAE) a las fibras mediante el agente de fijación. En efecto, las funciones carboxílicas no están portadas por las fibras mismas, sino por un polímero en suspensión en agua, la fijación de las resinas de epiclorhidrina (PAAE) depende de las especificidades del agente de fijación y de su retención en el colchón fibroso en formación. En realidad, esta química requiere un trabajo de optimización, a menudo empírico, para encontrar el equilibrio adecuado y evitar tener un residuo demasiado alto de resina de epiclorhidrina (PAAE) no fijada.

La presente invención tiene precisamente como objetivo aumentar el potencial de unión y fijación de este tipo de resina a una red fibrosa celulósica y así conseguir un mayor nivel de resistencia mecánica, tanto en estado húmedo como seco, y con ventajosamente un residuo significativamente reducido de resina epiclorhidrina (PAAE) no fijada.

La presente invención también pretende reducir la huella ecológica de los documentos de seguridad.

Presentación de la invención

Así, según uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a una composición fibrosa, en particular útil para la preparación de una lámina de papel, en particular de seguridad, que comprende al menos

- un material fibroso celulósico a base de fibras de algodón y desprovisto de fibras de madera, y
- un agente de resistencia en estado húmedo reactivo con respecto a funciones carboxílicas,

teniendo además dicho material fibroso celulósico fibras celulósicas, denominadas fibras de hemicelulosa, que tienen un contenido de hemicelulosa de al menos 18 % en peso con respecto al peso total de dichas fibras de hemicelulosa, y un contenido de hemicelulosa de al menos 0,7 % en peso con respecto al peso total de dicho material fibroso celulósico.

Contra todo pronóstico, los inventores han constatado en efecto que la combinación de fibras celulósicas específicas con fibras convencionales de algodón resulta particularmente beneficiosa para mejorar las propiedades mecánicas en estado húmedo del papel correspondiente y tratado con un agente de resistencia en estado húmedo y en particular una resina de epíclorhidrina (PAAE). Contra todo pronóstico, la longitud de rotura de tal papel, tanto en estado húmedo como en estado seco, resulta también ventajosamente aumentada. Estos beneficios se ilustran particularmente en los ejemplos que siguen.

Según una primera variante, la composición según la invención puede presentarse en forma húmeda, en particular en forma de una suspensión acuosa de fibras.

Según una segunda variante, la composición según la invención puede presentarse en forma seca, en particular en forma de un sustrato fibroso, en particular de tipo papel.

Según una variante preferida, el material fibroso celulósico contiene, como fuente de hemicelulosa, fibras seleccionadas entre las fibras de sisal, las fibras de kenaf, y sus mezclas, y preferentemente al menos fibras de sisal.

Las fibras de sisal son ventajosas en varios sentidos.

Como se ilustra en los ejemplos a continuación, permiten aumentar las propiedades de resistencia mecánica, en particular la resistencia al desgarro o a la tracción, de un papel tratado con un agente de resistencia en estado húmedo y en particular una resina de epíclorhidrina (PAAE).

Según una variante preferida, una composición fibrosa según la invención comprende además al menos un agente de fijación carboxilado intermedio.

Una composición fibrosa según la invención es muy particularmente interesante para la fabricación de láminas de papel, en particular papel de seguridad, más particularmente billetes de banco, que tienen altos niveles de resistencia en estado húmedo y de longitud de rotura.

Así, la presente invención también se refiere al uso de una composición fibrosa según la invención para preparar una lámina de papel, en particular de seguridad.

Según otro de sus aspectos, la invención se refiere a una lámina de papel resistente al estado húmedo que comprende una composición fibrosa según la invención. En particular, también se refiere a una lámina de seguridad resistente en el estado húmedo que comprende una composición fibrosa según la invención.

Según otro de sus aspectos, la invención se refiere a un documento de seguridad y/o de valor que comprende una lámina de papel según la invención.

Breve descripción de los dibujos

La [Fig. 1] representa la longitud de rotura en estado seco para cuatro composiciones según la invención que comprenden 20 % en peso de fibras de sisal con respecto al peso de material fibroso (B, D, E y F) y una composición fuera de la invención en la que el material fibroso está compuesto únicamente por fibras de algodón (G).

La [Fig. 2] representa la longitud de rotura en estado húmedo para cuatro composiciones según la invención que comprenden 20 % en peso de fibras de sisal con respecto al peso de material fibroso (B, D, E y F) y una composición fuera de la invención en la que el material fibroso está compuesto únicamente por fibras de algodón (G).

Descripción detallada

composición fibrosa

La presente invención tiene como primer objeto una composición fibrosa, en particular útil para la preparación de una lámina de papel, en particular de seguridad, que comprende al menos

- un material fibroso celulósico a base de fibras de algodón y desprovisto de fibras de madera, y

- un agente de resistencia en estado húmedo reactivo con respecto a funciones carboxílicas,

teniendo además dicho material fibroso celulósico fibras celulósicas, denominadas fibras de hemicelulosa, que tienen un contenido de hemicelulosa de al menos 18 % en peso con respecto al peso total de dichas fibras de hemicelulosa, y un contenido de hemicelulosa de al menos 0,7 % en peso con respecto al peso total de dicho material fibroso celulósico.

Las composiciones celulósicas según la invención tienen las características ventajosas de presentar, cuando están en forma seca y en estado de lámina, una longitud de rotura mejorada, más particularmente en un ambiente húmedo.

Tienen también la particularidad de estar ventajosamente exentas de fibras de madera.

Material fibroso celulósico

Como se ha especificado anteriormente, la composición fibrosa según la invención comprende al menos un material fibroso que comprende fibras celulósicas, preferentemente naturales. Según una realización, el material fibroso celulósico según la invención está formado únicamente por fibras celulósicas naturales.

El material fibroso según la invención tiene la originalidad de tener un contenido en peso de hemicelulosa de al menos 0,7 % con respecto a su peso total y de comprender muy particularmente fibras de hemicelulosa. En efecto, los inventores han constatado que este tipo específico de celulosa resulta capaz de interactuar directamente con un agente de resistencia en el estado húmedo dotado de funciones reactivas con respecto a las funciones carboxílicas libres. Según una variante preferida, estas funciones reactivas son funciones de azetidinio y el agente de resistencia en el estado húmedo se elige entre las resinas de epíclorhidrina (PAAE).

La presencia de una cantidad ajustada de hemicelulosa en el material fibroso permite ventajosamente inmovilizar una cantidad incrementada de agente de resistencia en estado húmedo y por lo tanto aumentar significativamente las propiedades mecánicas sin alterar las propiedades de resistencia a la humedad de los materiales fibrosos correspondientes. Esta predisposición, obtenida según la invención, del material fibroso a inmovilizar directamente por sí mismo un agente de resistencia en estado húmedo es también ventajosa desde el punto de vista económico. Así, se observa con un material fibroso según la invención una reducción significativa de la cantidad de agente de resistencia en estado húmedo residual, es decir que no han interactuado, con respecto a un material fibroso desprovisto de hemicelulosa. Asimismo, esta reactividad del material fibroso frente a un agente de resistencia en el estado húmedo según la invención, permite considerar una cantidad menor de agente de fijación carboxilado, que convencionalmente se requiere para inmovilizar un agente de fijación en estado húmedo sobre un material fibroso que no está conforme con la invención.

Según una variante particular, el contenido en hemicelulosa del material fibroso celulósico varía de 0,7 % a 4 %, y preferentemente de 1 % a 4 %, en peso de hemicelulosa con respecto al peso total del material fibroso celulósico.

La hemicelulosa necesaria en el material fibroso celulósico según la invención se encuentra allí al menos parcialmente en forma de fibras denominadas fibras de hemicelulosa.

Más particularmente y en el sentido de la invención, las fibras de hemicelulosa son fibras celulósicas que tienen un contenido de hemicelulosa de al menos 18 % en peso con respecto a su peso total o preferentemente al menos 21 % en peso con respecto a su peso total.

Las fibras de hemicelulosa adecuadas para la invención pueden seleccionarse en particular entre las fibras de esparto, kenaf, yute, lino, sisal, kapok, y sus mezclas.

En particular, las fibras de hemicelulosa se seleccionan entre las fibras de sisal, las fibras de kenaf, las fibras de yute, las fibras de kapok, y sus mezclas.

En particular, las fibras de hemicelulosa se seleccionan entre las fibras de sisal, las fibras de kenaf, las fibras de yute, y sus mezclas, y preferentemente entre las fibras de sisal, las fibras de kenaf, y sus mezclas.

Las fibras de kenaf se caracterizan particularmente por un contenido en peso de alfa-celulosa que oscila de 31 % a 39 %, y un contenido de hemicelulosa que oscila de 21 % a 23 % con respecto a su peso total. por lo tanto, son particularmente adecuadas para su uso en el material fibroso celulósico.

Las fibras de kapok se caracterizan particularmente por un contenido en peso de alfa-celulosa que oscila de 35 a 64 %, y un contenido en hemicelulosa que oscila de 22 y a 26 % con respecto a su peso total. por lo tanto, son particularmente adecuadas para su uso en el material fibroso celulósico.

En cuanto a las fibras de sisal, éstas tienen ventajosamente un contenido en peso de hemicelulosa que oscila de 21 % a 24 % con respecto a su peso total, para un contenido en peso de alfa-celulosa que oscila de 43 % a 56 % con respecto a su peso total. Además de este contenido particularmente elevado en hemicelulosa, que las hace especialmente interesantes como fuente de hemicelulosa en el marco de la invención, las fibras de sisal presentan también otras ventajas.

En primer lugar, las fibras de sisal tienen una similitud morfológica con las fibras de algodón. Por lo tanto, son particularmente adecuadas para sustituir las fibras de algodón sin pérdida de rendimiento para láminas de papel, en particular de seguridad formadas con tal composición.

Tienen también la ventaja de ser más finas y por lo tanto permiten alcanzar una mayor densidad de fibras por unidad de volumen y un aumento de la superficie de unión e interacción con las resinas REH.

Las fibras de sisal permiten por lo tanto una doble interacción positiva, fisicoquímica y morfológica, con las resinas utilizadas como agente de resistencia en estado húmedo.

Por último, las fibras de sisal también resultan muy ventajosas por su baja huella medioambiental. En efecto, el cultivo del sisal requiere poca agua, fertilizantes o productos fitosanitarios, y sus residuos pueden reciclarse (biogás, ingredientes farmacéuticos, material de construcción, fertilizantes, alimentos para animales). Además, las fibras de sisal están especialmente disponibles como materia prima local en países como Brasil, Tanzania, Kenia, Madagascar e incluso China.

Como ejemplos de fibras de sisal se pueden citar las fibras de sisal comercializadas por SWM, o también las fibras CELAVE C ECF, CELAVE E TCF o CELAVE D TCF comercializadas por la compañía CELESA.

Según una variante preferida, el material fibroso considerado en las composiciones según la invención comprende, como fibras de hemicelulosa, al menos fibras de sisal, o incluso únicamente fibras de sisal, derivando estas fibras de sisal en particular de una pasta de sisal blanqueada.

Además de las fibras de hemicelulosa, el material fibroso de la invención contiene al menos fibras de algodón.

En efecto, las fibras de algodón son fibras eficaces en términos de rendimiento de resistencia mecánica, particularmente resistencia al estallido y resistencia al desgarró.

En particular, el material fibroso celulósico comprende al menos 50 %, preferiblemente al menos 80 % y más preferiblemente de 80 % a 95 % en peso de fibras de algodón con respecto a su peso total.

Por ejemplo, las fibras de algodón se pueden seleccionar de entre fibras de tipo "*combers*", de tipo "*linters*", o sus mezclas. Las fibras de tipo "*combers*" son fibras largas obtenidas mediante peinadoras. Las fibras de tipo "*linters*" son fibras de celulosa provenientes de los pelos cortos de la flor del algodón. Según una realización particular, el material fibroso celulósico comprende fibras de algodón en forma de una mezcla de fibras de tipo "*combers*" y/o de tipo "*linters*", por ejemplo en una relación en peso comprendida entre 40/60 y 60/40, en particular en una relación en peso de 50/50.

Por supuesto, el material fibroso según la invención puede contener, además de fibras de algodón y fibras de hemicelulosa, fibras adicionales seleccionadas en particular entre las fibras de bambú, de abacá, y sus mezclas.

Las fibras que constituyen el material fibroso de la invención pueden derivarse de pastas blanqueadas, semiblanqueadas o no blanqueadas, en particular blanqueadas.

Agente de resistencia en estado húmedo

Como se especificó anteriormente, una composición según la invención comprende además al menos un agente de resistencia en el estado húmedo.

Este tipo de agente es decisivo para aumentar las propiedades mecánicas en el estado húmedo del papel.

Estos agentes son generalmente polímeros termoendurecibles que se añaden cuando el papel aún está húmedo y que se reticulan en el papel durante el secado.

Los agentes de resistencia en el estado húmedo adecuados para la invención son compuestos que tienen una o más funciones reactivas con respecto a las funciones carboxílicas proporcionadas en el material fibroso por las fibras celulósicas de hemicelulosa. Ventajosamente, estas funciones reactivas son funciones de azetidinio.

Preferiblemente, el agente de resistencia comprende al menos o incluso consiste en una o más resinas seleccionadas entre las resinas basadas en poliamida poliamina epiclorhidrina (PAAE).

El agente de resistencia, preferiblemente una resina de poliamida poliamina epiclorhidrina, que ha interactuado con las funciones carboxílicas de la hemicelulosa y por lo tanto está inmovilizado a nivel del material fibroso, sufre una reticulación durante el secado a temperatura de la composición según la invención, que genera cohesión entre las fibras, reforzando así significativamente las propiedades mecánicas en estado seco o húmedo de la composición seca mediante el desarrollo de enlaces orgánicos resistentes, y en particular su resistencia en términos de longitud de rotura.

Como ilustran los ejemplos que aparecen a continuación, esta mejora de las propiedades mecánicas se correlaciona también ventajosamente con una reducción importante de la cantidad de agente de resistencia libre, es decir de resina libre, después de la reticulación. Esta característica da como resultado la manifestación de un potencial zeta y una menor demanda iónica por parte del material fibroso tratado. Estos dos parámetros pueden medirse en particular utilizando los métodos de medida descritos en los ejemplos siguientes. En particular, la demanda iónica se mide mediante titulación utilizando un electrolito: una cantidad específica de filtrado se neutraliza mediante un electrolito y, en el punto de neutralización, la cantidad de electrolito utilizada representa el valor de la demanda iónica.

Claramente, la presencia de fibras de hemicelulosa permite inmovilizar una cantidad aumentada de agente de resistencia y por lo tanto reducir el porcentaje de agente de resistencia no inmovilizado. Este efecto es beneficioso de varias maneras. En efecto, cuando el agente de resistencia no está inmovilizado, y por lo tanto permanece en forma libre en el material fibroso final, es, por un lado, ineficaz para aumentar la resistencia mecánica de este material y, por otro lado, constituye una contaminación iónica residual en el medio y también una pérdida de material.

En particular, una composición fibrosa según la invención puede contener de 1 % a 10 % en peso seco, preferiblemente de 1 % a 5 % en peso seco, y más preferiblemente de 1,5 % a 4 % en peso de agente o agentes de resistencia en estado húmedo con respecto al peso seco de las fibras.

Otros compuestos

Según una variante preferida, la composición fibrosa de la invención comprende además al menos un agente de fijación carboxilado intermedio.

Tal agente contribuye también a la cohesión de la composición fibrosa.

En particular, el agente de fijación se elige entre los polímeros que comprenden funciones carboxílicas. Preferiblemente, se selecciona entre las gomas guar, los derivados celulósicos, y sus mezclas, en particular entre los derivados celulósicos carboxilados. Según una realización preferida, el agente de fijación comprende al menos una carboximetilcelulosa (CMC), o incluso consiste en una o más carboximetilcelulosas.

Ventajosamente, el contenido de agente de fijación intermedio en la composición fibrosa que comprende hemicelulosa según la invención puede reducirse con respecto a una composición fibrosa cuyo material fibroso comprende menos de 0,7 % en peso de hemicelulosa.

Una composición fibrosa según la invención puede comprender además al menos una carga, en particular mineral.

Más precisamente, estas cargas están destinadas en particular a aumentar la opacidad, la blancura y/o la imprimibilidad de dicho sustrato fibroso.

La carga se puede seleccionar entre cargas minerales, en particular carbonato cálcico, caolín, dióxido de titanio, talco, sílices, alúminas hidratadas, silicatos de aluminio, y sus mezclas, y/o entre cargas orgánicas, en particular cargas o pigmentos plásticos. Preferiblemente, la composición fibrosa comprende al menos dióxido de titanio.

También se pueden utilizar en una composición fibrosa según la invención aditivos o adyuvantes comúnmente utilizados en el campo de la fabricación de papel.

Entre los aditivos se pueden citar, por ejemplo, pigmentos y colorantes, agentes antimicrobianos, antiespumantes, de retención, en particular de retención de cargas, o incluso trazadores.

Una composición fibrosa según la invención puede comprender además fibras sintéticas. La presencia de fibras sintéticas, mezcladas con fibras celulósicas, en la composición fibrosa puede permitir mejorar las propiedades de resistencia al desgarro y al plegado de dicho sustrato.

Como se ha especificado anteriormente, una composición fibrosa puede estar en forma húmeda, en particular en forma de una suspensión acuosa. Tal composición fibrosa se puede usar en un procedimiento para preparar un sustrato, usado habitualmente en el campo de la fabricación de papel, en particular en un procedimiento de fabricación de papel.

También puede estar en forma seca. En particular, la composición fibrosa también puede estar en forma de un sustrato fibroso de tipo papel, preferiblemente de tipo papel de banco. Por ejemplo, un sustrato fibroso, en particular de tipo papel, se puede realizar a partir de la composición fibrosa en forma de una suspensión acuosa, en particular mediante escurrido, prensado y secado. Por supuesto, se pueden implementar etapas adicionales según las propiedades deseadas del sustrato fibroso.

Según otro modo de realización particular, una composición fibrosa seca según la invención también puede estar asociada a un tratamiento superficial de tipo antiincrustante, en particular hidrófobo y/u oleofóbico, adaptado al uso al que se dedica el material de papel correspondiente. Por ejemplo, un material de papel conforme a la invención puede tratarse en superficie para formar papeles laminados o peliculados, por ejemplo, los considerados para el envasado de alimentos, y/o puede proporcionarse un tratamiento antiincrustante mediante impregnación, revestimiento y/o recubrimiento y/o barnizado. En una variante y/o en combinación, una composición fibrosa seca según la invención también se puede combinar con un tratamiento de superficie antimicrobiano, en particular antibacteriano, antifúngico, antiviral y/o antilevadadura, por ejemplo mediante impregnación, revestimiento, recubrimiento y/o barnizado.

Aplicaciones

La presente invención también se refiere al uso de una composición fibrosa tal como se describe anteriormente para preparar una lámina de papel, en particular de seguridad. La lámina de papel, en particular papel de seguridad, puede prepararse en particular mediante transformación, en particular mediante corte, impresión y/o barnizado, del sustrato fibroso mencionado anteriormente.

También se refiere a una lámina de papel resistente al estado húmedo que comprende una composición fibrosa como se describe anteriormente. Esta lámina de papel puede caracterizarse en particular por que forma una lámina de seguridad.

En particular, la lámina de papel según la invención comprende, en masa, al menos:

- de 40 % a 96 % en peso seco de fibras, en particular celulósicas, con respecto al peso seco de dicho sustrato,
- de 1 % a 20 % en peso seco con respecto al peso seco de fibras, de al menos un polímero aniónico que tiene una temperatura de transición vítrea superior a -40 °C, en particular carboxilado, y
- de 0,5 % a 5 % en peso seco de al menos un agente precipitante catiónico, con respecto al peso seco de fibras.

Como se desprende de los ejemplos siguientes, la combinación según la invención resulta particularmente ventajosa a nivel del papel así formado ya que las hemicelulosas requeridas según la invención presentan grupos carboxilo que intervendrán durante la floculación y permitirán así obtener una red (polímero o polímeros, fibras de hemicelulosa y fibras de algodón) con cohesión mejorada.

Para los fines de la presente invención, un polímero aniónico es un polímero que porta cargas negativas. Puede derivarse de la funcionalización aniónica de los polímeros denominados neutros ya que no están cargados.

Los polímeros aniónicos que convienen para la invención tienen una temperatura de transición vítrea superior a -40 °C.

Se entiende por "temperatura de transición vítrea" la temperatura por debajo de la cual el polímero es rígido. Cuando aumenta la temperatura, el polímero pasa por un estado de transición que permite que las cadenas macromoleculares se deslicen entre sí y el polímero se ablanda.

Según una realización invención, este polímero aniónico es un polímero que tiene funciones carboxiladas.

Preferiblemente, tal polímero se obtiene por homopolimerización de al menos un monómero, o copolimerización de al menos dos monómeros seleccionados entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el acrilonitrilo, el acrilato de alquilo, el metacrilato de alquilo, la acrilamida, la metacrilamida, la N-metilacrilamida, el estireno y el butadieno.

Preferiblemente, el polímero aniónico se escoge entre homo- y copolímeros acrílicos, los homo- y copolímeros acrílicos, los copolímeros carboxilados de estireno-butadieno, y mezclas de los mismos.

Como copolímeros acrílicos, se pueden citar en particular:

- los polímeros vinil-acrílicos,
- los polímeros estireno-acrílicos, y

- los poliuretano-acrílicos.

En particular, dicho polímero es un copolímero de estireno-butadieno carboxilado. Tales copolímeros están disponibles, por ejemplo, de la compañía Dow Chemical Company con diferentes temperaturas de transición vítrea.

Según otra realización, este polímero aniónico puede estar también no carboxilado.

A título representativo de estas otras formas de polímeros aniónicos se pueden citar las formas aniónicas de poliacrilamidas y copolímeros de poliestireno, como en particular los copolímeros de estireno-butadieno.

Según una variante de realización, el polímero aniónico tiene una Tg superior a 23°C.

En particular, el o los polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea superior a 23°C se escogen entre poliacrílicos, poliacrilatos, poliacrilamidas, formas aniónicas de poliestirenos, polivinilos, polietilenos, poliuretanos, y sus mezclas.

Según una realización preferida, el o los polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea superior a 23 °C se escogen entre los polímeros acrílicos (o poliacrílicos), es decir, homopolímeros o copolímeros que comprenden al menos un monómero acrílico, es decir los homopolímeros acrílicos o los copolímeros acrílicos.

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

- los -vinil-acrílicos, como por ejemplo el producto Orgal VA-HP comercializado por la compañía Organik Kimya (Tg = +41 °C),
- los estireno-acrílicos, como por ejemplo el producto Acronal DS2416 comercializado por la compañía BASF (Tg = +38 °C), y
- los poliuretano-acrílicos, como por ejemplo el producto Joncryl U6336 comercializado por la compañía BASF (Tg = +40 °C).

Preferiblemente, el o los polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea superior a 23 °C se escogen entre los homopolímeros acrílicos.

Tales polímeros están disponibles en dispersión aniónica, por ejemplo:

- de la compañía Tanatex Chemicals, con la denominación Edolan AH (Tg = +36 °C),
- de la compañía Organik Kimya, con la denominación Orgal NA 302 (Tg = +26°C),
- de la compañía Icap Sira, con la denominación Acrilem 7105 (Tg = +50 °C), y
- de la compañía BASF, con la denominación Acronal DS 2416 (Tg = +38 °C).

El o los polímeros aniónicos pueden ser no reticulables, reticulables mediante un reticulante externo o incluso autorreticulables.

Como poliuretano aniónico, se pueden citar en particular las formas aniónicas de poliuretano-poliésteres, poliuretano-poliéteres, y poliuretano-policarbonatos, y sus mezclas. Tales polímeros están disponibles, por ejemplo, de la compañía Bayer, con la denominación Impranil DLC® (alargamiento de ruptura = 600 %; Tg = -34 °C).

El o los polímeros aniónicos se usan generalmente a razón de 1 % a 20 % en peso seco, preferiblemente de 1 % a 10 % en peso seco, y más preferiblemente de 3 % a 8 % en peso seco de polímero o polímeros aniónicos, con respecto al peso seco de las fibras.

Una lámina de papel según la invención puede comprender además una cantidad eficaz de al menos un agente de precipitación catiónico. Este agente precipitante catiónico, al modificar la carga electrostática de las fibras de celulosa aniónica, permite, entre otras cosas, la fijación de las partículas del o de los polímeros aniónicos sobre las fibras.

Preferiblemente, el agente precipitante catiónico se escoge entre los policloruros de aluminio, los polímeros catiónicos solubles en agua, en particular entre los almidones catiónicos, las poliamidas, las poliacrilamidas, las polietileniminas, las polivinilaminas, y sus mezclas.

5 Preferiblemente, el agente precipitante catiónico comprende al menos una resina catiónica.

Según una realización ventajosa, cabe señalar que los compuestos considerados según la invención como agentes de resistencia en el estado húmedo son susceptibles de disponer también de esta capacidad de precipitar dicho polímero aniónico en la superficie de las fibras. Este es particularmente el caso de las resinas de poliamida-poliamina-epiclorhidrina, denominadas resinas PAAE, que son muy particularmente adecuadas para la invención como agente de resistencia en el estado húmedo. En esta realización, tal compuesto puede proporcionar ambas funciones siempre que su cantidad se ajuste a su eficacia.

15 Generalmente, la cantidad de agente precipitante catiónico se ajusta para permitir que casi la totalidad, preferiblemente la totalidad, del polímero aniónico precipite en la superficie de las fibras. Varía en particular de 0,5 % a 5 % en peso seco, en particular de 0,8 % a 3,5 % en peso seco con respecto al peso seco de las fibras.

Finalmente, una lámina de papel puede comprender, además de la composición fibrosa, al menos un elemento de seguridad. Este elemento de seguridad permite en particular la autenticación de dicha lámina.

20 En particular, dicho elemento de seguridad se escoge entre los dispositivos visuales, en particular los dispositivos ópticamente variables, denominados OVD, los hologramas, los dispositivos lenticulares, los elementos con efecto de interferencia, en particular los elementos iridiscentes, los cristales líquidos, los pigmentos de efecto orientables magnéticamente, y las estructuras multicapa de interferencia. Estos dispositivos ópticamente variables pueden estar presentes en hilos de seguridad integrados en el sustrato fibroso, o en tiras o parches fijados o impresos en el sustrato fibroso.

Como otro elemento de seguridad visual también se pueden citar las filigranas realizadas durante el método de fabricación del sustrato fibroso.

30 En particular, dicho elemento de seguridad se escoge entre los elementos denominados luminiscentes, que pueden revelarse bajo UV o bajo IR, pudiendo estos elementos luminiscentes presentarse en forma de partículas, sonda de fibra óptica, tablillas, hilo de seguridad integrado al menos parcialmente en el sustrato fibroso, tiras o parches fijados o impresos sobre el sustrato fibroso.

35 En particular, dicho elemento de seguridad se escoge entre elementos detectables automáticamente, en particular óptica o magnéticamente, estando integrados estos elementos detectables comúnmente denominados marcadores o etiquetas en el sustrato fibroso o en elementos de seguridad visuales o luminiscentes.

40 Una lámina de papel, en particular de seguridad según la invención también puede comprender un dispositivo de identificación por radiofrecuencia, denominado RFID, que proporciona también una función de identificación y de trazabilidad a la lámina de papel, en particular de seguridad.

45 La presente invención también se refiere a un documento de seguridad y/o de valor que comprende una lámina de papel según la invención.

Por ejemplo, el documento de seguridad y/o de valor es un medio de pago, como por ejemplo un billete de banco, una tarjeta de pago, un cheque o un tique de restaurante, un documento de identidad, tal como una tarjeta de identidad, un visado, un pasaporte o un permiso de conducción, una tarjeta, en particular de acceso, un boleto de lotería, un tique de transporte o incluso un boleto de entrada a eventos culturales o deportivos, una tarjeta de fidelidad, una tarjeta de servicio, una tarjeta de abono, una tarjeta de juego o a coleccionar, un vale o un bono.

50 Por ejemplo, un billete de banco es a la vez un documento de seguridad, ya que incluye elementos de seguridad, y un documento de valor en el sentido de que representa un valor, a diferencia de un tique que puede tener un valor, en particular de cambio, sin ser seguro. En cuanto a una tarjeta de acceso, puede ser segura pero no tener ningún valor, especialmente valor de cambio.

Preferiblemente, el documento de seguridad y/o de valor según la invención es un billete de banco.

60 En particular, el documento de seguridad y/o de valor según la invención es un billete de banco que comprende un barniz, en particular un barniz de sobreimpresión.

Ejemplos

65 **Materiales y métodos de medida**

Se utilizaron las siguientes materias primas:

- Fibras de algodón de peinadoras (también denominadas tipo *comber*) y tipo "*linter first cut*";
- Fibras de sisal comercializadas por CELESA con las denominaciones CELAVE C ECF, CELAVE E TCF y CELAVE D ECF o comercializadas por SWM Papeteries de Saint-Girons;
- Resina de tipo poliamida poliamina epiclorhidrina (PAAE);
- Carboximetilcelulosa (CMC) cuyo grado de sustitución está comprendido entre 0,65 y 0,90;
- Dióxido de titanio (TiO₂) de tipo anatasa;
- Alcohol polivinílico (PVA) de grado 28 (4 % de viscosidad) / 99 (grado de hidrólisis);
- Un insolubilizante de tipo poliamida poliamina epiclorhidrina catiónico.

1. Potencial zeta

El Potencial Zeta se mide con un dispositivo "System Zeta Potential", modelo Mütek SZP-06 de la compañía BTG.

2. Demanda iónica

La demanda iónica se mide con un dispositivo «Particle charge detector», modelo Mütek PCD-05 de la compañía BTG.

3. Resistencia a la tracción en seco

A fin de evaluar la resistencia a la tracción en estado seco, en particular la longitud de rotura en estado seco (o "longitud de rotura en seco"), se puede medir la longitud a la que las láminas se rompen bajo el efecto de su propio peso según la norma ISO 1924-2.

4. Resistencia a la tracción en el estado húmedo

A fin de evaluar la resistencia a la tracción en estado húmedo, en particular la longitud de rotura en estado húmedo (o "longitud de rotura en húmedo"), se puede medir la longitud a la que las láminas se rompen bajo el efecto de su propio peso según la norma ISO 3781.

5. Resistencia en el estado húmedo

La resistencia en el estado húmedo (REH) se define como la relación entre la longitud de rotura en estado húmedo y la longitud de rotura en estado seco según la siguiente fórmula:

[Mat. 1]

$$REH = \frac{\text{Longitud de rotura en estado húmedo}}{\text{Longitud de rotura en estado seco}}$$

6. Resistencia al estallido en estado seco

La resistencia al estallido en estado seco (o "estallido en seco") se puede medir según la norma ISO 2758.

El índice de estallido en estado seco (o "índice de estallido en seco") es el cociente de la resistencia al estallido en estado seco, en kilopascales, por el gramaje del papel determinado conforme a la norma ISO 536.

7. Resistencia al estallido en estado húmedo

La resistencia al estallido en estado húmedo (o "estallido en húmedo") se puede medir según la norma ISO 3689.

El índice de estallido en estado húmedo (o "índice de estallido en húmedo") es el cociente de la resistencia al estallido en estado húmedo, en kilopascales, por el gramaje del papel determinado conforme a la norma ISO 536.

Ejemplo 1: preparación de un sustrato fibroso de tipo papel a partir de composiciones según la invención y una composición no conforme a la invención

Las fibras de algodón se refinan en primer lugar hasta alcanzar un grado de refinación de 65 °SR (grados Schopper-Riegler), después se mezclan con las fibras de sisal, en el caso de los ensayos según la invención, para formar una suspensión de fibras en agua a una concentración de 1g/l. Alternativamente, las fibras de sisal también se pueden refinar antes de mezclarlas con las fibras de algodón, y/o las fibras de algodón y sisal se pueden refinar como una mezcla. Después, se añaden sucesivamente a la suspensión de fibras dióxido de titanio (TiO₂), carboximetilcelulosa (CMC) y resina PAAE.

Después de la homogeneización, los sustratos fibrosos de tipo papel se preparan según el procedimiento habitual de fabricación de papel, es decir, en particular, escurriendo, prensando durante 2 min a 7 bares y después secando durante 20 min a 90 °C con un papel secante húmedo de las suspensiones acuosas cuyas composiciones A a F según la invención y G fuera de la invención se dan en la Tabla 1 a continuación, con los contenidos expresados en peso seco con respecto al peso total de las fibras.

[Tabla 1]

	Comber	Linter first cut	Sisal	PAAE	CMC	TiO ₂
A	45 %	45 %	10 % (Celave C)	2,5 %	0,7 %	5 %
B	40 %	40 %	20 % (Celave C)	2,5 %	0,7 %	5 %
C	35 %	35 %	30 % (Celave C)	2,5 %	0,7 %	5 %
D	40 %	40 %	20 % (Celave D)	2,5 %	0,7 %	5 %
E	40 %	40 %	20 % (Celave E)	2,5 %	0,7 %	5 %
F	40 %	40 %	20 % (SWM)	2,5 %	0,7 %	5 %
G (control)	50 %	50 %	0 %	2,5 %	0,7 %	5 %

Ejemplo 2: potencial zeta

El potencial zeta de la superficie de las fibras se mide para todas las composiciones A a G del Ejemplo 1 después de mezclar todos los componentes en la disolución acuosa. Los resultados se dan en la siguiente Tabla 2.

Los potenciales zeta de las pastas de algodón y sisal en el estado puro también se miden y son similares.

[Tabla 2]

	A	B	C	D	E	F	G
Potencial Zeta (mV)	-3,5	-5,3	-6,5	-2,0	-8,2	-6,3	+5,1

Para todas las composiciones que comprenden fibras de sisal (A a F), se mide un potencial zeta negativo, lo que refleja el hecho de que ya no se tiene resina PAAE, con carga positiva, libre sino que todo está fijado sobre las fibras. Por el contrario, para la composición G fuera de la invención, el potencial zeta es positivo. Este fenómeno se confirma mediante los ensayos A a C que muestran que el potencial zeta disminuye cuando aumenta el contenido de fibra de sisal. Por lo tanto, existe bien una mayor interacción de la resina PAAE con las fibras de sisal con respecto a las fibras de algodón.

Ejemplo 3: longitud de rotura

La longitud de rotura se mide en estado seco y en estado húmedo para todos los sustratos fibrosos de la composición A a G del ejemplo 1. Los resultados se dan en la Tabla 3 a continuación y en las figuras 1 y 2.

[Tabla 3]

	A	B	C	D	E	F	G
Longitud de rotura en estado seco (m)	8073	7695	7861	7936	7862	8023	7384
Longitud de rotura en estado húmedo (m)	3192	3374	3280	3367	3596	3492	3159

Las longitudes de rotura, tanto en estado seco como en estado húmedo, de las composiciones que comprenden fibras de sisal (A a F) son superiores a la longitud de rotura del ensayo fuera de la invención (G). Este resultado es válido para las diferentes fibras de sisal, pero también para los diferentes contenidos de fibra de sisal. Así, las propiedades mecánicas de los sustratos fibrosos se mejoran tanto en estado seco como en estado húmedo añadiendo fibras de sisal.

Ejemplo 4: preparación de un papel revestido a partir de composiciones según la invención y de una composición no conforme a la invención

Se preparan dos composiciones fibrosas y sustratos fibrosos según el método descrito en el ejemplo 1 para las composiciones de la Tabla 4 siguiente, según la invención (H) y fuera de la invención (I).

[Tabla 4]

	Comber	Linter first cut	Sisal	PAAE	CMC	TiO ₂
H	42,5 %	42,5 %	15 % (Celave D)	2,5 %	0,7 %	5 %
I	50 %	50 %	0 %	2,5 %	0,7 %	5 %

Los sustratos fibrosos obtenidos se someten después a un revestimiento en una prensa encoladora («size-press» en inglés) con una composición acuosa que comprende 4 % de PVA y 1 % de insolubilizante, para obtener un papel revestido («sizedpaper» en inglés), seguido de un secado de 20 minutos a 90 °C.

Ejemplo 5: potencial zeta

La mezcla de fibras de algodón comber/linter 50/50 y las fibras de sisal Celave D tienen un potencial zeta de -14,7 mV y -17 mV respectivamente, medido en suspensión acuosa a concentración idéntica. Por lo tanto, los potenciales zeta de los diferentes tipos de fibras son del mismo orden de potencial.

Se mide el potencial zeta (PZ) de la superficie de las fibras para las composiciones H y I del ejemplo 4 para las sucesivas adiciones de dióxido de titanio, CMC y resina PAAE a la mezcla de fibras de algodón y, en su caso, sisal, en suspensión acuosa a idéntica concentración. El PZ final es el PZ de la composición después de la adición de resina PAAE y antes de la formación de la lámina.

Los resultados se dan en la siguiente Tabla 5.

[Tabla 5]

	PZ suspensión de fibra	PZ después de añadir TiO ₂	PZ después de añadir CMC	PZ final
H	-19,5 mV	-20,6 mV	-38,6 mV	-2,8 mV
I	-14,7 mV	-15,5 mV	-47,7 mV	+14,4 mV

Por lo tanto, el potencial zeta casi no se modifica cuando se añade TiO₂, después disminuye mucho como se esperaba cuando se añade CMC.

Como ya se observó en el ejemplo 2, la adición de resina PAAE modifica sin embargo el potencial zeta de manera distinta entre la composición según la invención y la composición fuera de la invención. Para la composición H, el potencial zeta permanece negativo, cercano a cero, lo que significa que la composición ya no comprende resina libre y la mayoría de los sitios negativos están en interacción con la resina. Por el contrario, en el caso del ejemplo I comparativo, el potencial zeta es ampliamente positivo, lo que significa la presencia de resina libre en la composición. Finalmente, el potencial zeta final se aproxima sustancialmente a cero, pero sigue siendo ampliamente positivo en el ejemplo comparativo I y ligeramente negativo para el ejemplo H según la invención. Por lo tanto, la resina PAAE no está en exceso en el ejemplo H.

Ejemplo 6: propiedades mecánicas

Las longitudes de rotura y estallido se miden para los papeles revestidos obtenidos con las diferentes composiciones del ejemplo 4 y se dan en la Tabla 6.

[Tabla 6]

	Longitud de rotura en seco	Longitud de rotura en húmedo	Índice de estallido en seco	Índice de estallido en húmedo
H	7120 m	3667 m	4,28 kPa.m ² /g	3,44 kPa.m ² /g
I	6217 m	3267 m	4,19 kPa.m ² /g	3,18 kPa.m ² /g

Todas las propiedades de longitud de rotura y estallido están mejoradas, tanto en estado seco como en estado húmedo, mediante la adición de fibras de sisal, como en el ensayo H según la invención, con respecto al ensayo I fuera de la invención sin fibras de sisal.

Así, la composición según la invención que comprende las fibras de hemicelulosa, en particular fibras de sisal, permite obtener una ganancia de resistencia, y en particular de resistencia en húmedo.

Ejemplo 7: preparación de un sustrato fibroso de tipo papel a partir de composiciones según la invención y una composición no conforme a la invención

Se preparan dos composiciones fibrosas según el método descrito en el ejemplo 1, una con 5 % del material fibroso formado a partir de fibras de sisal Celave C (ensayo J según la invención) y la otra con 100 % del material fibroso formado por fibras de algodón (ensayo K fuera de la invención), manteniéndose el resto idéntico entre las dos composiciones. En los dos casos, las fibras de algodón se forman a partir de una mezcla comber/linter 50/50, y los contenidos de PAAE, CMC y TiO₂ son los mismos que para las composiciones presentadas anteriormente.

Ejemplo 8: potencial zeta

Se mide el potencial zeta para las diferentes composiciones del ejemplo 7:

- en la pasta inicial, es decir en la suspensión de fibras, antes de añadir la resina PAAE, CMC y TiO₂, y
- sobre la composición final, es decir, después de añadir la resina PAAE, CMC y TiO₂, y antes de la formación de la lámina.

[Tabla 7]

	PZ Suspensión de fibra (mV)	PZ final (mV)	Demanda iónica final (µequivalente/l)
J	-13,3	+16,1	+16
K	-10,6	+33,1	+69

Así, incluso para un contenido de fibras de sisal de 5 % en el material fibroso, estas fibras ricas en hemicelulosa permiten reducir el potencial zeta final de las fibras celulósicas. Permiten así reducir la demanda iónica final, es decir la carga catiónica residual ligada a la resina PAAE libre y no fijada, en un factor de 4, lo que refleja una fijación mucho mejor de la resina en las fibras.

Ejemplo 9: preparación de un sustrato fibroso de tipo papel a partir de composiciones según la invención y una composición no conforme a la invención

Se preparan cinco composiciones fibrosas y sustratos fibrosos según el método descrito en el ejemplo 1 para las composiciones de la Tabla 8 siguiente, según la invención (L, M y N) y fuera de la invención (O y P), haciendo variar el contenido de resina y el contenido de CMC.

[Tabla 8]

	Comber	Linter first eut	Sisal	PAAE	CMC	TiO ₂
L	45 %	45 %	10 % (Celave C)	1,8 %	0,3 %	3 %
M	45 %	45 %	10 % (Celave C)	1,6 %	0,3 %	3 %
N	45 %	45 %	10 % (Celave C)	1,8 %	0,15 %	3 %
O	50 %	50 %	0 %	1,8 %	0,3 %	3 %
P	50 %	50 %	0 %	1,8 %	0,15 %	3 %

Ejemplo 10: demanda iónica

La demanda iónica final se mide para las composiciones del ejemplo 9 después de la adición de resina PAAE y antes de la formación de la lámina. Los resultados se dan en la siguiente Tabla 9.

[Tabla 9]

	L	M	N	O	P
Demanda iónica final (µequ/l)	9	6	24,5	32,2	51,5

A medida que disminuye el contenido de resina, la demanda iónica también disminuye ya que se añaden menos cargas positivas al sistema. Por el contrario, cuando el contenido de CMC disminuye, la demanda iónica aumenta ya que hay menos funciones carboxílicas presentes para ligar la resina.

Además, la comparación de los ensayos L y O, o de los ensayos N y P, confirman que la demanda iónica final se reduce sistemáticamente por la presencia de fibras de sisal, lo que confirma bien la interacción y la fijación de la resina PAAE en las fibras ricas en hemicelulosa.

5 Ejemplo 11: propiedades mecánicas

Se miden las longitudes de rotura en seco y en húmedo, y se calcula la resistencia en el estado húmedo a partir de estos dos valores según la fórmula 1 para los sustratos fibrosos obtenidos en el ejemplo 9.

10 [Tabla 10]

	M	O
Longitud de rotura en seco (m)	5683	5749
Longitud de rotura en húmedo (m)	2606	2611
Resistencia en el estado húmedo (REH, %)	45,9	45,4

La comparación de los ensayos O y M muestra que las composiciones según la invención permiten reducir el contenido de agente de resistencia en estado húmedo, debido a la presencia de fibras de sisal, manteniendo al mismo tiempo un REH y una longitud de rotura en húmedo equivalente.

15

[Tabla 11]

	N	P
Longitud de rotura en seco (m)	5449	5152
Longitud de rotura en húmedo (m)	2428	2008
Resistencia en el estado húmedo (REH, %)	44,6	39,0

20

La comparación de los ensayos de N y P muestra que las composiciones según la invención, que comprenden fibras de sisal, permiten mejorar la REH para contenidos reducidos de CMC. Más precisamente, la reducción del contenido de CMC con respecto a las fibras induce una reducción de 6,4 % en la resistencia en el estado húmedo (REH) (ensayos O y P), mientras que la reducción es sólo de 0,8 % de REH para una composición que comprende fibras de sisal (ensayo N con respecto a O).

25

En conclusión de los ejemplos, la fijación de la resina PAAE sobre las fibras de sisal ricas en hemicelulosa, demostrada por las medidas de la demanda iónica, permite mejorar las propiedades mecánicas del sustrato fibroso, en particular en estado húmedo, en las composiciones según la invención. Además, la presencia de fibras de sisal permite reducir los contenidos de resina y/o de CMC con una pérdida mínima de rendimiento, o incluso sin pérdida de rendimiento.

30

Ejemplo 12: preparación en una máquina piloto de un sustrato fibroso de tipo papel a partir de composiciones según la invención que comprenden un polímero aniónico

Se preparan tres materiales fibrosos que comprenden únicamente fibras de algodón (relación en peso comber/linter de 50/50) y fibras de sisal con proporciones de fibra de sisal de 5 %, 15 % y 20 % respectivamente.

35

Las composiciones fibrosas se forman añadiendo a cada uno de estos materiales fibrosos, puestos en suspensión en agua,

40

- 4 % en peso seco con respecto al peso seco de las fibras, de al menos un polímero aniónico carboxilado que tiene una temperatura de transición vítrea superior a -40 °C,
- 2,5 % en peso seco de una resina de poliamida-poliamina-epiclorhidrina, denominada resina PAAE, con respecto al peso seco de las fibras,
- 0,7 % en peso seco de CMC con respecto al peso seco de fibras, y
- 5 % en peso seco de TiO₂ con respecto al peso seco de las fibras.

45

A continuación, se preparan diferentes sustratos fibrosos en una máquina papelera de prueba (denominada máquina piloto) a partir de las tres composiciones fibrosas así obtenidas.

50

Los sustratos fibrosos formados se impregnan entonces en una prensa encoladora con una composición acuosa que comprende 4 % de PVA y 1 % de insolubilizante, para obtener un papel revestido ("sized paper" en inglés) seguido de 20 min de secado a 90°C.

- 5 Las resistencias en el estado húmedo de los diferentes sustratos se dan en la siguiente tabla.

[Tabla 12]

Sustrato fibroso	12a	12b	12c
Contenido fibrosos seco de fibras de sisal (%)	5	15	20
Resistencia en el estado húmedo (REH, %)	36	37	39

Además, se ha constatado una buena cohesión a nivel de los tres sustratos fibrosos.

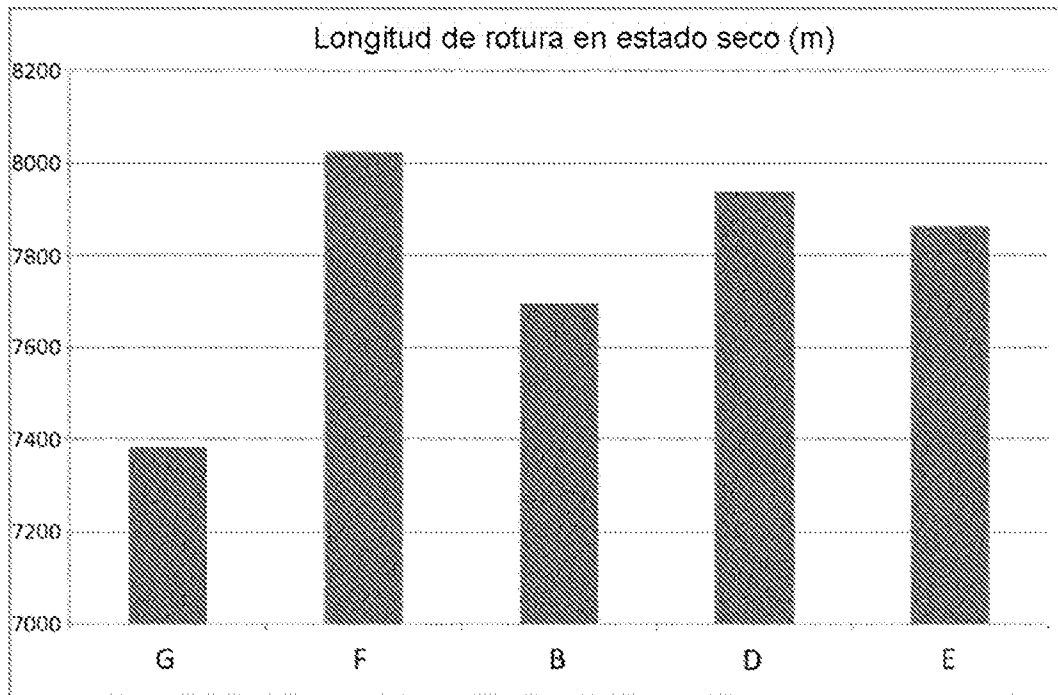
REIVINDICACIONES

1. Composición fibrosa útil para la preparación de una lámina de papel, en particular de seguridad, que comprende al menos
5 - un material fibroso celulósico a base de fibras de algodón y desprovisto de fibras de madera, y
- un agente de resistencia en estado húmedo reactivo con respecto a funciones carboxílicas,
teniendo además dicho material fibroso celulósico fibras celulósicas, denominadas fibras de hemicelulosa, que tienen
un contenido de hemicelulosa de al menos 18 % en peso con respecto al peso total de dichas fibras de hemicelulosa,
y un contenido de hemicelulosa de al menos 0,7 % en peso con respecto al peso total de dicho material fibroso
10 celulósico.
2. Composición fibrosa según la reivindicación anterior, en la que el contenido de hemicelulosa de dicho material
fibroso de celulosa varía de 0,7 % a 4 %, y preferiblemente de 1 % a 4 %, en peso de hemicelulosa con respecto al
15 peso total del material fibroso celulósico.
3. Composición fibrosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho material fibroso
celulósico comprende al menos 50 %, preferiblemente al menos 80 %, y más preferiblemente de 80 % a 95 %, en
peso de fibras de algodón con respecto a su peso total.
- 20 4. Composición fibrosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las fibras de hemicelulosa
tienen un contenido de hemicelulosa de al menos 21 % en peso con respecto a su peso total.
5. Composición fibrosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho material fibroso
celulósico contiene, como fuente de hemicelulosa, fibras seleccionadas entre fibras de sisal, fibras de kenaf, fibras de
25 yute, fibras de kapok, y sus mezclas, preferentemente entre fibras de sisal, fibras de kenaf, y sus mezclas, y más
preferiblemente comprende al menos fibras de sisal, en particular de pulpa de sisal blanqueada.
6. Composición fibrosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un
agente de fijación carboxilado intermedio.
- 30 7. Composición fibrosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de resistencia
comprende al menos una o más resinas seleccionadas entre las resinas a base de poliamida poliamina epiclorhidrina
(PAAE).
- 35 8. Composición fibrosa según una cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en la que el agente de fijación se selecciona
entre los polímeros que comprenden funciones carboxílicas, en particular las gomas guar, los derivados celulósicos, y
sus mezclas, en particular entre los derivados celulósicos carboxilados, y más particularmente comprende al menos
un carboximetilcelulosa (CMC).
- 40 9. Composición fibrosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos
una carga seleccionada entre las cargas minerales, en particular carbonato de calcio, caolín, dióxido de titanio, talco,
sílices, alúminas hidratadas, silicatos de aluminio, y sus mezclas, y/o entre cargas orgánicas, en particular cargas o
pigmentos plásticos, y en particular comprende al menos dióxido de titanio.
- 45 10. Composición fibrosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que se presenta
en forma de un sustrato fibroso de tipo papel, preferentemente de tipo papel de banco.
11. Uso de una composición fibrosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para preparar una lámina
de papel, en particular de seguridad.
- 50 12. Lámina de papel resistente a la humedad que comprende una composición fibrosa según una cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 10.
13. Lámina de papel según la reivindicación anterior, caracterizada por que comprende en masa al menos:
55 - de 40 % a 96 % en peso seco de fibras, en particular celulósicas, con respecto al peso seco de dicho sustrato,
- de 1 % a 20 % en peso seco con respecto al peso seco de fibras, de al menos un polímero aniónico que tiene una
temperatura de transición vítrea superior a -40°C, en particular carboxilado, y
- de 0,5 % al 5 % en peso seco de al menos un agente precipitante catiónico, con respecto al peso seco de fibras.
- 60 14. Lámina de papel según la reivindicación 12 o 13, caracterizada por que comprende, además de la composición
fibrosa, al menos un elemento de seguridad.
15. Documento de seguridad y/o de valor que comprende una lámina de papel según una de las reivindicaciones 12
a 14,
65 siendo dicho documento en particular medio de pago, como por ejemplo un billete de banco, una tarjeta de pago, un
cheque o un tique de restaurante, un documento de identidad, tal como una tarjeta de identidad, un visado, un

pasaporte o un permiso de conducción, una tarjeta, en particular de acceso, un boleto de lotería, un tique de transporte o incluso un boleto de entrada a eventos culturales o deportivos, una tarjeta de fidelidad, una tarjeta de servicio, una tarjeta de abono, una tarjeta de juego o a coleccionar, un vale o un bono, preferiblemente dicho documento es un billete de banco, más particularmente un billete de banco que comprende un barniz, en particular un barniz de sobreimpresión.

5

[Fig 1]



[Fig 2]

