

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 515 890**

51 Int. Cl.:

D21H 23/50 (2006.01)

B05D 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2006 E 06708930 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 1851382**

54 Título: **Procedimiento de imprimación y revestimiento**

30 Prioridad:

25.02.2005 FI 20050225

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

30.10.2014

73 Titular/es:

**STORA ENSO OYJ (100.0%)
KANAVARANTA 1
00160 HELSINKI, FI**

72 Inventor/es:

**BACKFOLK, KAJ;
HEISKANEN, ISTO;
NEVALAINEN, KIMMO;
PENTTINEN, TAPANI;
PELTOLA, MINNA y
HARLIN, ALI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 515 890 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

Procedimiento de imprimación y revestimiento

La invención se refiere a un método para imprimir un sustrato poniendo en contacto el sustrato con un imprimador alimentado desde una fuente de imprimador y depositando el imprimador sobre el sustrato. Como una realización específica, la invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento de un sustrato poniendo en contacto el sustrato con un imprimador alimentado desde una fuente de imprimador, depositando el imprimador sobre el sustrato, y revistiendo el sustrato imprimado con una sustancia de revestimiento.

Hay varios métodos para mejorar la adherencia entre un sustrato y su revestimiento. Estos métodos pueden ser tratamiento superficial, arrugamiento mecánico, separación de capas límite débiles, minimización de tensiones, activadores de la adherencia, uso de interacciones ácido-base adecuadas, así como la provisión de termodinámica favorable y el uso de humectación. Las técnicas de tratamiento típicas incluyen el uso de sustancias químicas tales como imprimadores y disolventes, el uso de calor y llama, métodos mecánicos, plasma, tratamiento corona y radiación. Cada técnica puede tener varios efectos que mejoran la adherencia.

Un método importante para mejorar la adherencia entre un sustrato y su revestimiento es la imprimación. Imprimación significa el tratamiento de un sustrato con un imprimador. Un imprimador significa un revestimiento precabado aplicado a superficies que se han de pintar o acabar de otro modo. Ver McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms, 6th Ed., p. 1668 y 1669.

Imprimadores típicos son sustancias orgánicas adhesivas que son solubles en agua y/o un disolvente orgánico y se usan para tratar la superficie del sustrato con el fin de mejorar su adherencia o unión al revestimiento. En la tabla siguiente se indican imprimadores típicos y su adherencia y características de funcionamiento.

Tabla 1: Propiedades de imprimadores típicos

Tipo de imprimador	Características de adherencia			Características de funcionamiento		
	Papel	Metal	Película de plástico	Resistencia al calor	Resistencia a la humedad	Resistencia química
Goma laca	Mala	Excelente	Mala	Mala	Mala	Mala
Titanato orgánico	Buena	Buena	Buena	Suficiente	Suficiente	Suficiente
Poliuretano	Muy buena	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Poli(etilenimina)	Muy buena	Buena	Excelente	Excelente	Mala	Mala
Etileno acido acrílico	Excelente	Excelente	Suficiente	Suficiente	Excelente	Buena
Poli(cloruro de vinilideno)	Excelente	Suficiente	Excelente	Buena	Muy buena	Suficiente

La imprimación tradicional tiene lugar por técnicas convencionales de aplicación de disoluciones. La aplicación de un imprimador promueve la adherencia entre el sustrato y el revestimiento aumentando la energía libre (humectabilidad) de las superficies, induciendo reacciones químicas entre ellos, y eliminando de ellos impurezas debilitadoras de unión.

Sin embargo, la imprimación tradicional tiene el inconveniente de que es difícil conseguir el peso exacto de revestimiento adecuado para el imprimador específico a usar. Para todos los imprimadores es importante el depósito uniforme. Este es especialmente el caso de las superficies irregulares, cuyos sitios menos disponibles se alcanzan mal por técnicas de imprimación convencionales.

El documento 97/35929 A1 describe un método de aplicación electrostática de una composición polimérica imprimadora para formar un revestimiento sobre un sustrato, que puede ser papel. Más que a los medios de depósito la referencia se refiere generalmente a nuevas composiciones adecuadas para aplicación electrostática.

El documento US 3.549.403 enseña la dispersión electrostática de un polímero finamente dividido, tal como polvo de poli(etileno), sobre una superficie de papel. El papel revestido se somete después a laminación por compresión en caliente para formar un revestimiento de película adherente unido al papel.

El documento EP 0482513 A2 describe la aplicación electrostática de una composición imprimadora para revestimientos sobre un sustrato de baja conductividad, principalmente plásticos aunque el papel se menciona de pasada. La composición comprende un aglutinante y un material carbonoso fibroso, que consiste en fibras

prefabricadas, por ejemplo fibrillas de carbón cilíndricas o huecas, no fibras formadas en el proceso de depósito electrostático. Finalmente el revestimiento se funde por calentamiento.

5 Los inconvenientes de la imprimación tradicional se han superado ahora por un nuevo método para imprimir un sustrato poniendo en contacto el sustrato con un imprimador alimentado desde una fuente de imprimador y depositando el imprimador sobre el sustrato. El método se caracteriza esencialmente según la reivindicación 1.

Por depósito se entiende la aplicación de cualquier material a un sustrato. Por electrostáticamente se entiende algo perteneciente a la electricidad en reposo, tal como una carga eléctrica sobre un objeto. Ver McGraw-Hill, Dictionary of Scientific and Technical Terms, 6th Ed., p. 707.

10 Se conocen per se métodos de revestimiento electrostático. Sin embargo, los inventores descubrieron que estos métodos son especialmente adecuados para objetivos de imprimación. Por medio de revestimiento electrostático se puede conseguir fácilmente el peso exacto de revestimiento adecuado para cualquier tipo específico de imprimador. Además, los sitios menos disponibles sobre superficies de sustrato irregulares se alcanzan convenientemente por las técnicas de imprimación electrostática. Por tanto, una mayor parte de la superficie del sustrato tendrá adherencia mejorada inducida por el imprimador.

15 Como un método de revestimiento electrostático, el electrohilado, típicamente bajo campo oc, usa un campo eléctrico de alto voltaje. Se forman fibras sólidas a partir de una masa fundida o disolución polimérica, que se suministra a través de una boquilla a escala milimétrica. Las fibras resultantes se recogen en una placa de toma de tierra o de carga opuesta. Con electrohilado se pueden producir fibras a partir de polímeros individuales así como de mezclas de polímeros.

20 Se puede usar electrohilado para producir fibras continuas ultrafinas, cuyos diámetros varían de nanómetros a unos pocos micrómetros. El diámetro pequeño proporciona tamaño de poro pequeño, alta porosidad y gran superficie específica, y una alta relación de longitud a diámetro. Los productos resultantes están normalmente en forma de tela no tejida. Este tamaño pequeño y forma no tejida hace útiles a las fibras electrohiladas en una variedad de aplicaciones.

25 En un proceso de hilado, diversos parámetros afectan a las fibras resultantes obtenidas. Estos parámetros se pueden clasificar en tres tipos principales, que son parámetros de la disolución, de proceso y ambientales. Las propiedades de la disolución incluyen concentración, viscosidad, tensión superficial, conductividad, y peso molecular, distribución de pesos moleculares y arquitectura del polímero. Los parámetros de proceso son el campo eléctrico, la distancia de la boquilla al colector, y la velocidad de alimentación. Las propiedades ambientales incluyen temperatura, humedad y velocidad del aire en la cámara de hilado. Las condiciones más adecuadas de electrohilado para imprimación se discuten con más detalle más adelante.

30 En lo que sigue se describen las características técnicas más importantes de la invención. El proceso reivindicado se refiere a la imprimación electrostática de un sustrato. Preferiblemente el sustrato a imprimir es un material sólido, tal como madera, papel, o un material compuesto. Un tipo preferido de sustrato es la celulosa o madera que contiene < 300g/m² de grado no revestido o revestido producida por medio de procesos húmedos de papel normales. Lo más preferiblemente, el material sólido es papel. Por papel se entiende cualquier hoja fieltada o apelmazada que contiene como una parte esencial fibras de celulosa.

35 Aquí "un sustrato de papel o cartón" se refiere a un precursor de papel o a papel acabado, banda u hoja de cartón o aglomerado, o sus productos, tales como rollo, tubo, envase, recipiente, plato, soporte, bandeja, etc. En tales sustratos la base contiene una capa base que comprende una banda de celulosa o una banda de fibra celulósica, con lo que dicha capa base puede estar provista de revestimientos tales como revestimiento polimérico. Estos sustratos también incluyen papel base para impregnación o papel impregnado en donde el producto final puede ser por ejemplo productos laminares impregnados de resina fenólica, melamínica y/u otro polímero y sus productos finales. El sustrato de papel o cartón de la invención puede estar formado por dos o varias capas o láminas de los
45 mismos o diferentes materiales procesados conjuntamente.

En el electrohilado, al menos una parte del imprimador está en forma de fibras dispersas en la fase gaseosa. Las fibras se pueden formar a partir de imprimador fundido o, preferiblemente, gotitas de una disolución imprimadora en un disolvente. Cuando se forman las fibras imprimadoras por electrohilado, el diámetro medio de las fibras está comprendido entre 0,05 y 5,0 μm, preferiblemente entre 0,1 y 0,5 μm.

50 La imprimación electrostática reivindicada puede ser también una mezcla de electropulverización y electrohilado, en donde se forman sobre el sustrato tanto gotitas sólidas como fibras sólidas.

55 Cuando se usa depósito electrostático a partir de una disolución, el contenido de material imprimador de la disolución está comprendido preferiblemente entre 5 y 50% en peso, lo más preferiblemente entre 20 y 45% en peso. La disolución está comprendida preferiblemente entre 40 y 400 cP, lo más preferiblemente entre 50 y 200 cP. El disolvente se selecciona de acuerdo con el imprimador aplicado, considerando también que su volatilidad debe ser suficientemente baja para una buena productividad y su conductividad debe ser adecuada para el proceso electrostático. Disolventes preferidos son agua y sistemas de agua/alcohol.

- Como se ha dicho anteriormente en relación con la descripción general de la invención, el material imprimador puede ser un polímero natural, un polialcohol, un compuesto organometálico, y/o un polímero sintético. Normalmente, el material imprimador es un polímero sintético (homo- o copolímero). Según una realización conveniente de la invención reivindicada, el polímero sintético es un copolímero acrílico, que lo más preferiblemente está en forma de una emulsión acuosa. Entonces el espesor del material depositado es normalmente 0,002-0,05 g/m², preferiblemente 0,006-0,02, y lo más preferiblemente aproximadamente 0,01 g/m². Según otra realización conveniente de la invención, el imprimador es dietanol aminoetano (DEAE), preferiblemente en medio acuoso. Entonces el espesor preferido del material depositado es 0,02-0,5 g/m², más preferiblemente 0,06-0,2, y lo más preferiblemente aproximadamente 0,1 g/m².
- Lo más preferiblemente, la disolución imprimadora contiene también un aditivo para modificar la morfología de las partículas del imprimador sobre el sustrato. Un aditivo preferido es un polímero soluble en el disolvente y compatible con el imprimador, que tiene un peso molecular suficientemente alto para estabilizar el proceso. Preferiblemente, el aditivo polimérico ha de ser adecuado para el proceso electrostático también. Ejemplos de polímeros adecuados como aditivos en el procedimiento electrostático reivindicado son entre otros poli(alcohol vinílico), poli(óxido de etileno), y resinas acrílicas.
- La imprimación electrostática de la presente invención se realiza preferiblemente por medio de un aparato adecuado para electrohilado. Consiste en una campana de humos con interferencia minimizada, en la que están dispuestas una construcción que comprende una placa metálica para soportar el sustrato y una sección de alimentación. Una fuente de tensión está acoplada a la placa metálica y a la sección de alimentación. La fuerza electrostática, expresada como el voltaje dividido por la distancia entre el sustrato y la fuente de imprimador elevado a la segunda potencia, está comprendida de acuerdo con una realización entre 0,02 y 4,0 V/mm², preferiblemente entre 0,2 y 0,5 V/mm². El voltaje electrostático está comprendido preferiblemente entre 10 y 50 kV, más preferiblemente entre 20 y 40 kV, y la distancia entre la fuente de imprimador y el sustrato está comprendida preferiblemente entre 100 y 1000 mm, más preferiblemente entre 200 y 500 mm.
- Además del método descrito anteriormente para imprimir un sustrato electrostáticamente, la invención se refiere también a un procedimiento para revestir un sustrato poniendo en contacto el sustrato con un imprimador alimentado desde una fuente de imprimador, depositando el imprimador sobre el sustrato, y revistiendo el sustrato imprimado con una sustancia de revestimiento. Dicho depósito del imprimador sobre el sustrato se realiza electrostáticamente.
- El procedimiento de revestimiento reivindicado comprende por tanto dicha imprimación electrostática seguida inmediatamente o más tarde por un procedimiento de revestimiento. Para la etapa de imprimación se aplican como anteriormente las mismas especificaciones, por tanto no hay razón alguna para repetir las aquí. Sin embargo, al pasar de la imprimación al revestimiento, el sustrato imprimado se trata preferiblemente a la llama o, lo más preferiblemente, se somete a tratamiento corona antes de ser revestido con la sustancia de revestimiento.
- Normalmente la sustancia de revestimiento es una resina termoplástica. Como el sustrato más conveniente era el papel, una combinación preferida es el revestimiento de papel con dicha resina termoplástica. La mejor resina termoplástica es una resina poliolefínica tal como un polímero de etileno (homo- o copolímero).

Ejemplos

Experimental

- En lo que sigue, la invención se ejemplifica mediante algunos ejemplos, cuyos procedimientos se describen con más detalle más adelante. Las Figuras a las que se hará referencia son:
- Figura 1, que muestra un aparato de electrohilado según una realización de la invención.
- Figura 2, que muestra la sección de alimentación del aparato de electrohilado según la Figura 1.
- Figura 3, que muestra la sección de alimentación y la placa colectora del aparato de electrohilado según la Figura 1.
- Figura 4, que muestra una imagen de SEM (microscopía electrónica de barrido) de papel revestido con P1 con una ampliación de 3500x, la figura 4A con el peso de revestimiento de 0,1 g/m², la figura 4B con el peso de revestimiento de 0,01 g/m².
- Figura 5, que muestra una imagen de SEM de papel revestido con P2 con una ampliación de 750x, la figura 5A con peso de revestimiento de 0,1 g/m², la figura 5B con peso de revestimiento de 0,01 g/m².
- Figura 6, que muestra una imagen de SEM de papel revestido con P3 con una ampliación de 750x, la figura 6A con peso de revestimiento de 0,1 g/m², la figura 6B con peso de revestimiento de 0,01 g/m².
- Figura 7, que muestra una imagen de SEM de papel revestido con P5 con la ampliación de 1500x, la figura 7A con peso de revestimiento de 0,1 g/m², la figura 7B con peso de revestimiento de 0,01 g/m².

La Figura 8 muestra una imagen de SEM de papel revestido con P6 con la ampliación de 1500x, la figura 8A con peso de revestimiento de 0,1 g/m², la figura 8B con peso de revestimiento de 0,01 g/m².

La Figura 9 muestra una imagen de SEM de papel revestido con P7 con la ampliación de 3500x, la figura 9A con peso de revestimiento de 0,1 g/m², la figura 9B con peso de revestimiento de 0,01 g/m².

- 5 La Figura 10 muestra una imagen de SEM de papel revestido con P11 con la ampliación de 3500x, la figura 10A con peso de revestimiento de 0,1 g/m², la figura 10B con peso de revestimiento de 0,01 g/m².

La Figura 11 muestra una imagen de SEM de papel revestido con P12 con la ampliación de 1500x, la figura 11A con peso de revestimiento de 0,1 g/m², la figura 11B con peso de revestimiento de 0,01 g/m².

- 10 La Figura 12 muestra una imagen de SEM de papel revestido con P13 con la ampliación de 1500x, la figura 12A con peso de revestimiento de 0,1 g/m², la figura 12B con peso de revestimiento de 0,01 g/m².

La Figura 13 muestra el revestimiento de una película de PE tras una prueba de adherencia, P1-P13 con tratamiento corona.

La Figura 14 muestra el cartón con P3 tras la prueba de adherencia. La figura 14A sin tratamiento corona y la figura 14B con tratamiento corona.

- 15 La Figura 15 muestra el cartón con P5 tras la prueba de adherencia. La figura 15A sin tratamiento corona y la figura 15B con tratamiento corona.

La Figura 16 muestra el cartón con P6 tras la prueba de adherencia y con tratamiento corona. La ampliación fue 1500x.

- 20 La Figura 17 muestra el cartón con P7 tras la prueba de adherencia y sin tratamiento corona. La ampliación fue 1500x.

La Figura 18 muestra imágenes de SEM tras la prueba de adherencia y sin tratamiento corona; en la figura 18A, cartón con P11, ampliación 3500x; en la figura 18B, cartón con P12, ampliación 1500x; y en la figura 18C, cartón con P13, ampliación 1500x.

- 25 La Figura 19 muestra el revestimiento de una película de PE tras la prueba de adherencia sin tratamiento corona, P1-P13.

- 30 En este trabajo experimental, la imprimación se hizo con un aparato de electrohilado como se ilustra en la Figura 1. El aparato incluye una campana de humos cuyas paredes, excepto la pared del lado frontal, están construidas de placa metálica para minimizar la interferencia eléctrica externa e interna. Las superficies interiores de las paredes están cubiertas con material compuesto de fibra de vidrio. La unidad de fuente de alimentación eléctrica usada es una alimentación de alta tensión de tipo BP 50 Simco. La fuente de alimentación puede producir tensión de 0-50 kV tanto positiva como negativa.

El aparato incluye también una sección de alimentación que tiene una tobera para hilar y una aguja. La aguja está unida a la tobera para hilar que está hecha de vidrio con unión luer, y la fuente de alimentación está conectada a la unión metálica de la aguja. La sección de alimentación se ilustra en la Figura 2.

- 35 Como contraelectrodo a la sección de alimentación se coloca una placa cuadrada de cobre cuyo tamaño es 400 mm x 400 mm x 1 mm. La placa colectora, que soporta el sustrato, se cuelga en un soporte de plástico. La placa colectora y la sección de alimentación se ilustran en la Figura 3. El sustrato a revestir está unido a la parte delantera de la placa colectora. El sustrato puede ser, por ejemplo, un folio metálico o un papel. En los experimentos realizados el sustrato fue papel de calidad cartón CTM de revestimiento iónico de 225 g/m² sin pasta mecánica de
40 madera, de pulpa química.

Se seleccionaron imprimadores adecuados mediante una prueba preliminar. Entonces estos imprimadores, llamados P1-P13, se probaron respecto a la viscosidad de disolución (Brookfield DV-II+), morfología (JEOL SEM T-100), energía superficial (equipo PISARA), y adherencia (prueba de adherencia Alwetron). Se realizó también el efecto de un tratamiento corona del sustrato de papel imprimado sobre la adherencia.

- 45 Se probaron 13 imprimadores, es decir, P1-P13. Los símbolos P1-P13 significan:

P1 → Carboximetilcelulosa

P2 → Dímero de alquil-ceteno

P3 → Poli(etilnamina)

P4 → Poli(vinilamina)

P5 → Poli(alcohol vinílico)

P6 → Copolímero acrílico emulsionado

P7 → Copolímero de etileno

P11 → Poli(alcohol vinílico) modificado con grupos etileno

5 P12 → Dietanol aminoetano (DEAE)

P13 → MSA/Olefina(C₂₀-C₂₄)

B → Olefina(C₂₀-C₂₄)

C → Copolímero de etileno

E → Poli(vinilamina)

10 G → Poli(vinilacetona)

H → Aminoetano Dichand (DEAE)

I → Carbonilmetilcelulosa

Los resultados fueron como sigue.

Resultados y discusión

15 Idoneidad de imprimadores al electrohilado

Los contenidos apropiados de imprimadores en disolución y los parámetros de proceso se hallaron mediante experimentación. Se probaron varios contenidos en disolución de cada imprimador. Todos los imprimadores se pulverizaron o hilaron a través de una aguja de 5 cm de largo, cuyo tamaño fue 18 G.

20 Los imprimadores P5, P6 y P11 fueron especialmente adecuados sin usar aditivos modificadores de la morfología en la disolución de pulverización/hilado. Los imprimadores P1, P2, P3, P7, P12 y P13 fueron también especialmente adecuados, pero necesitaron aditivos. Sin aditivos formaron grandes gotitas, y las áreas revestidas eran muy pequeñas. Con aditivos, el área revestida aumentó significativamente y el tamaño de las gotitas disminuyó.

Productividad del electrohilado

25 Las productividades para cada imprimador se presentan en la tabla 2. En la tabla se presentan también otras propiedades que se usan para calcular la tasa de aplicación, a saber, el peso específico de la disolución, el contenido de imprimador de la disolución, y el consumo de imprimador. También se presentan en la tabla los tiempos de imprimación necesarios para pesos de revestimiento seco de 0,1 g/m² y 0,01 g/m².

Tabla 2: Productividades y otras propiedades de cada imprimador

Imprimador	Peso específico de la disolución [g/ml]	Contenido de imprimador de la disolución [%]	Consumo de disolución [s/1 ml]	Area [m ²]	Productividad [g/m ² s]	Tiempo necesario de imprimación	
						Para 0,01 g/m ²	Para 0,1 g/m ²
P1	1,028	11,70	5040	0,0491	0,00049	21 s	205 s
P2	0,915	31,67	6252	0,0491	0,00094	11 s	106 s
P3	1,035	22,35	2768	0,0314	0,00266	4 s	28 s
P5	0,973	15,00	3300	0,0491	0,00090	11 s	111 s
P6	1,037	45,20	1410	0,0962	0,00346	3 s	29 s

Imprimador	Peso específico de la disolución [g/ml]	Contenido de imprimador de la disolución [%]	Consumo de disolución [s/1 ml]	Area [m ²]	Productividad [g/m ² s]	Tiempo necesario de imprimación	
						Para 0,01 g/m ²	Para 0,1 g/m ²
P7	1,041	22,33	2040	0,1200	0,00095	11 s	107 s
P11	1,018	7,50	1800	0,0452	0,00094	11 s	107 s
P12	0,982	25,00	1920	0,0855	0,00149	7 s	67 s
P13	1,011	22,39	4562	0,0360	0,00138	7 s	72 s

5 Durante la prueba de consumo fue fácil ver cuáles de los imprimadores son adecuados para imprimación continua y cuáles no lo son, a menos que se realicen algunos cambios en la disolución o proceso. Los imprimadores P2, P3, P6 y P13 no son adecuados para imprimación continua, porque forman gel en el extremo de la aguja. En cambio, los imprimadores P1, P5, P7, P11, y P12 son adecuados para imprimación continua.

10 Los tiempos de imprimación necesarios son solo estimados. En la medida de la productividad, se asumió que todo el imprimador se transfiere desde la aguja a la placa colector. Sin embargo, en la práctica algunas partículas vuelan sobre la placa y algunas gotas grandes no pueden volar tan lejos. Durante la medida del consumo, el proceso fue más rápido al principio y luego se volvió más lento porque el nivel de la disolución y la presión en la aguja se redujeron con el tiempo. Por tanto los valores de consumo son valores medios. Las áreas de revestimiento se definen visualmente, por lo que éstas son también valores aproximados.

Viscosidad de las disoluciones imprimadoras y morfología de los cartones imprimados

15 Las viscosidades de las disoluciones imprimadoras usadas fueron la viscosidad Brookfield. Las morfologías de las partículas de imprimador depositadas se midieron analizando imágenes de SEM. Las imágenes de SEM presentadas en este capítulo se tomaron al azar. Además de la viscosidad y la morfología, este capítulo muestra otros parámetros de proceso tales como el voltaje y la distancia de trabajo entre el sustrato y el capilar de alimentación.

A continuación, cada muestra se trata por separado.

Imprimador P1

20 La viscosidad de la disolución fue 370 cP. Aunque la viscosidad era alta, el imprimador P1 no formó fibras, sino gotitas. El tamaño de gotita fue 0,1-0,3 μm, el voltaje y distancia de trabajo fueron ±35 kV y 350 mm, respectivamente, y el diámetro del área revestida fue 25 cm. Una imagen de SEM de la capa de P1 se presenta en la figura 4.

Imprimador P2

25 La viscosidad de la disolución fue 170 cP. De nuevo, aunque la viscosidad era suficientemente alta el imprimador no formó fibras, sino gotitas. El tamaño de gotita fue 0,5-6 μm, el voltaje y distancia de trabajo fueron ±30 kV y 450 mm, respectivamente, y el diámetro del área revestida fue 25 cm. Una imagen de SEM de la capa de P2 se presenta en la figura 5.

Imprimador P3

30 La viscosidad de la disolución fue 215 cP. También aquí, aunque la viscosidad era suficientemente alta el imprimador formó gotitas en vez de fibras. Las gotitas eran muy grandes y también la distribución de tamaños fue amplia. El tamaño de gotita fue 1,2-17 μm, el voltaje y la distancia de trabajo fueron ±50 kV y 350 mm,

35 Las viscosidades de las disoluciones imprimadoras usadas fueron la viscosidad Brookfield. Las morfologías de las partículas de imprimador depositadas se midieron analizando imágenes de SEM. Las imágenes de SEM presentadas en este capítulo se tomaron al azar. Además de la viscosidad y la morfología, este capítulo muestra otros parámetros de proceso tales como el voltaje y la distancia de trabajo entre el sustrato y el capilar de alimentación.

A continuación, cada muestra se trata por separado.

Imprimador P1

La viscosidad de la disolución fue 370 cP. Aunque la viscosidad era alta, el imprimador P1 no formó fibras, sino gotitas. El tamaño de gotita fue 0,1-0,3 μm , el voltaje y distancia de trabajo fueron ± 35 kV y 350 mm, respectivamente, y el diámetro del área revestida fue 25 cm. Una imagen de SEM de la capa de P1 se presenta en la figura 4.

Imprimador P2

La viscosidad de la disolución fue 170 cP. De nuevo, aunque la viscosidad era suficientemente alta el imprimador no formó fibras, sino gotitas. El tamaño de gotita fue 0,5-6 μm , el voltaje y distancia de trabajo fueron ± 30 kV y 450 mm, respectivamente, y el diámetro del área revestida fue 25 cm. Una imagen de SEM de la capa de P2 se presenta en la figura 5.

Imprimador P3

La viscosidad de la disolución fue 215 cP. También aquí, aunque la viscosidad era suficientemente alta el imprimador formó gotitas en vez de fibras. Las gotitas eran muy grandes y también la distribución de tamaños fue amplia. El tamaño de gotita fue 1,2-17 μm , el voltaje y la distancia de trabajo fueron ± 50 kV y 350 mm, respectivamente, y el diámetro del área revestida fue 20 cm. Una imagen de SEM de la capa de P3 se presenta en la Figura 6.

Imprimador P5

La viscosidad de la disolución fue 193 cP. De nuevo, aunque la viscosidad era suficientemente alta los imprimadores no formaron fibras, sino gotitas. El tamaño de gotita fue 0,2-1,5 μm , el voltaje y la distancia de trabajo fueron ± 40 kV y 400 mm, y el diámetro del área revestida fue 25 cm. La capa de P5 se presenta en la figura 7.

Imprimador P6

La viscosidad de la disolución era bastante baja: 90 cP, por tanto formó gotitas. El tamaño de gotita fue 0,2-5 μm , el voltaje y distancia de trabajo fueron ± 30 kV y 300 mm, respectivamente, y el diámetro del área revestida fue 35 cm. La capa de P6 se ve en la figura 8.

Imprimador P7

La viscosidad de la disolución fue 60 cP. Aunque la viscosidad era baja, el imprimador formó también fibras además de gotitas. La formación de fibras está causada probablemente por el uso de aditivos. El diámetro de fibra fue aproximadamente 0,1 μm y el tamaño de gotita fue 0,5-6 μm , y el voltaje y distancia de trabajo fueron ± 30 kV y 400 mm, respectivamente. El área revestida por imprimador era muy grande. El imprimador revistió toda el área de la placa colectora. La capa de P7 se presenta en la figura 9.

Imprimador P11

La viscosidad de la disolución fue 110 cP. El imprimador 11 formó solamente fibras finas, incluyendo algunas perlas. El diámetro de fibra fue 0,4-0,1 μm y el tamaño de perla fue 0,8-1,4 μm . El voltaje y distancia de trabajo fueron ± 40 kV y 400 mm, respectivamente, y el diámetro del área revestida fue 24 cm. La capa de P11 se presenta en la figura 11.

Imprimador P12

La viscosidad de la disolución fue 60 cP. Aunque la viscosidad era baja, el imprimador formó también fibras además de gotitas. La formación de fibras está causada probablemente por el uso de aditivos. El tamaño de gotita fue 0,5-3 μm y el diámetro de fibra fue 0,1-0,4 μm . El voltaje y distancia de trabajo fueron ± 20 kV y 300 mm, respectivamente, y la dirección del campo eléctrico fue de potencial negativo a potencial positivo. El diámetro del área revestida fue 33 cm. La capa de P12 se presenta en la figura 12.

Imprimador P13

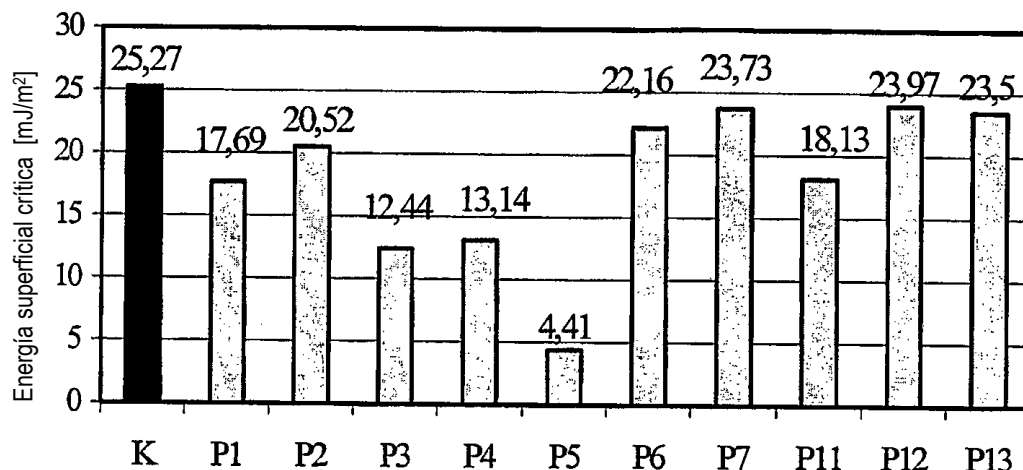
La viscosidad de la disolución fue 310 cP. Aunque la viscosidad era suficientemente alta, el imprimador formó gotitas en vez de fibras. El tamaño de gotita fue 0,2-2,5 μm , el voltaje y distancia de trabajo fueron ± 30 kV y 250 mm, respectivamente, y el diámetro del área revestida fue 18 cm. Una capa de P13 se presenta en la figura 13.

Energía superficial

Las energías superficiales críticas de los imprimadores se presentan en el diagrama 1. Sus energías superficiales se comparan con la energía superficial del cartón. Los valores de energía superficial de todos los imprimadores son

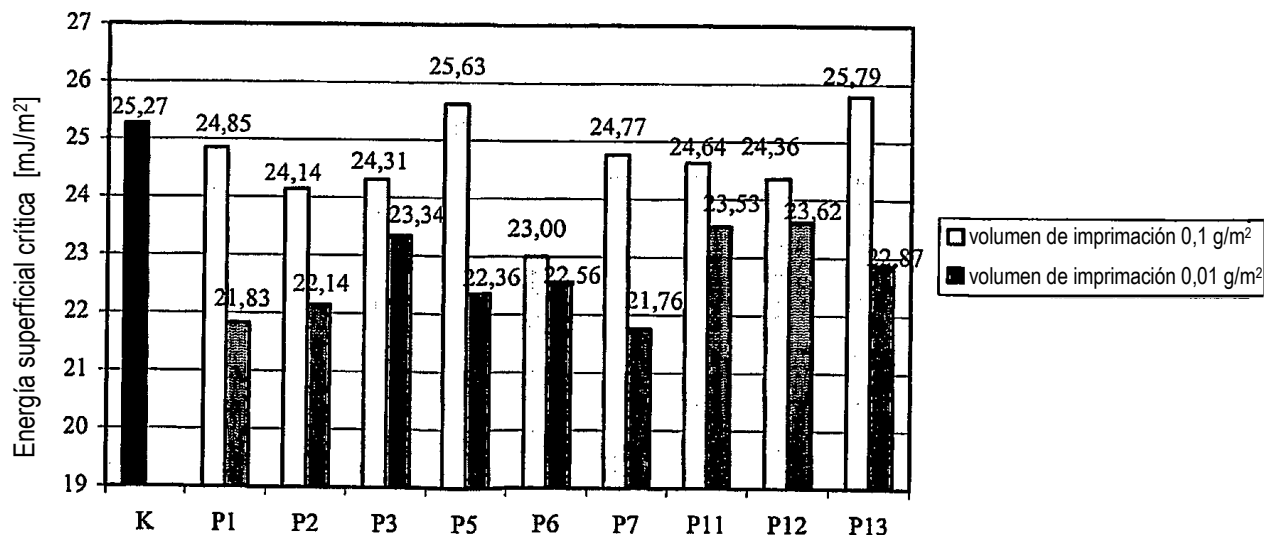
más pequeños que la energía superficial del cartón. En el diagrama, la muestra K significa cartón y P1-P13 imprimadores, que se usaron en pruebas preliminares.

Diagrama 1: Energías superficiales críticas de imprimadores y cartón



- 5 Las energías superficiales críticas de cartón imprimado se presentan en el diagrama 2. Los valores de energía superficial crítica del cartón imprimado son más pequeños que el valor de energía superficial del propio cartón. Los valores de energía superficial en media geométrica se presentan en el Apéndice 1.

Diagrama 2: Energías superficiales críticas de cartón imprimado



- 10 La determinación de la energía superficial se realizó con tres líquidos, que es el recuento mínimo.

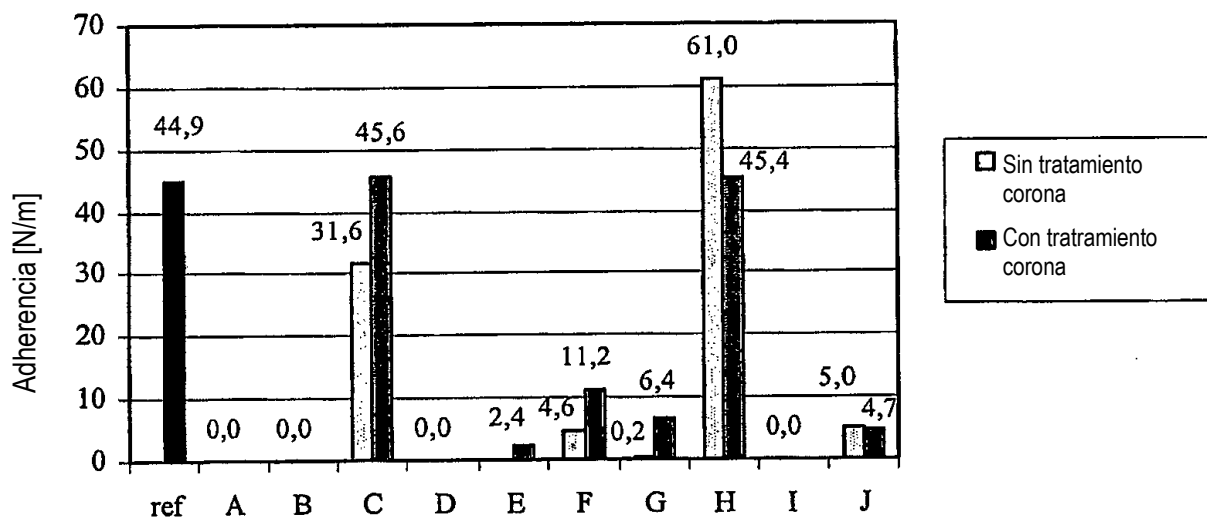
Adherencia de imprimadores y métodos de imprimación

La adherencia se midió imprimando papel de modo convencional (imprimadores B-I) y según la invención (imprimadores P1-P13), revestimiento por extrusión con LDPE, y finalmente midiendo la fuerza de adherencia entre el LDPE y el papel. Los imprimadores B-I que imprimaron el cartón mediante esparcimiento convencional son químicamente similares a los imprimadores P1-P13, respectivamente. Cuando se imprima mediante esparcimiento, el peso de imprimación obtenido es mayor en comparación con el método electrostático (>> 0,1 g/m²).

- 15

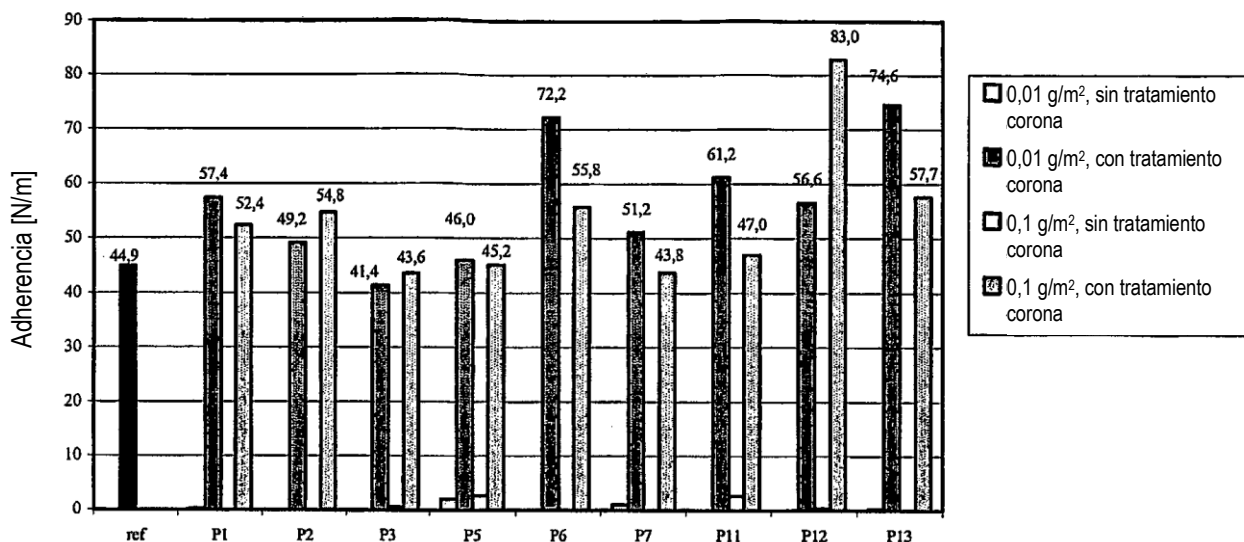
Los resultados de las medidas de adherencia de los imprimadores B-I que impriman por esparcimiento se presentan en el diagrama 3. Los imprimadores B-I aplicados por esparcimiento no mejoran significativamente la adherencia. Solamente el imprimador H mejora la adherencia si el revestimiento por extrusión se realiza sin tratamiento corona.

Diagrama 3: Adherencia con imprimadores A-J



En el diagrama 4 se presenta la adherencia de las muestras, cuyos pesos de imprimación son 0,1 g/m² y 0,01 g/m². La imprimación se realiza con el método de revestimiento electrostático. Los imprimadores P1-P13 necesitan tratamiento corona para mejorar la adherencia. Cuando no se usa tratamiento corona, la adherencia es cero con casi cada uno de los imprimadores. Los imprimadores P1, P6, P11, y P13 especialmente con peso de revestimiento 0,01 g/m², y P12 especialmente con peso de revestimiento 0,1 g/m² mejoran la adherencia significativamente. También el imprimador P7 con peso de revestimiento 0,01 g/m² y el imprimador P2 con peso de revestimiento 0,1 g/m² son buenos promotores de la adherencia.

Diagrama 4: Adherencia con imprimadores P1-P13



La referencia en ambos diagramas es cartón revestido con PE con tratamiento corona, y sin el uso de imprimador.

10 Cada imprimador tiene un único peso de revestimiento, que da una adherencia máxima.

Los imprimadores se unieron al cartón y película de PE cuando se usó tratamiento corona con revestimiento por extrusión. Este hecho se ilustra en la figura 14. La imagen está tomada tras la prueba de adherencia sobre una superficie teñida de yodo de la película de PE. Únicamente los imprimadores P3 y P6 con peso de imprimación 0,1 g/m² se han unido a la película de PE solo en parte.

15 Cuando el tratamiento corona no se usa en revestimiento por extrusión, los imprimadores no promueven la adherencia porque no se unen a la película de PE. La figura 15 muestra la película de PE tras la prueba de

adherencia. Parte de la pulpa química se une a la superficie del PE, pero sobre todo no se une al PE sin tratamiento corona.

5 En las siguientes figuras se presentan imágenes de SEM tras el ensayo de adherencia. Estas imágenes de SEM se han tomado de la cara del cartón. Así, las imágenes muestran los cambios en morfología tras revestimiento por extrusión cuando se comparan con las imágenes de SEM, que se han tomado justo después de la imprimación.

10 La morfología de P3 no cambia si no se usó tratamiento corona con revestimiento por extrusión. Cuando se usó tratamiento corona, se esparció imprimador sobre la superficie del cartón. La imagen de la figura 16B se ha tomado en un punto que no se ha unido a la película de PE. La imagen de la figura 16B se ha tomado en un punto que no está unido a la película de PE. Los puntos en donde el cartón imprimado con P3 está unido a la película de PE se parecen a la figura 14.

El cartón con imprimador P5 se ha unido también en parte a la película de PE. La imagen de la figura 17B se tomó en un punto en donde el cartón no está unido al PE. La morfología del imprimador P5 no cambia significativamente durante el revestimiento por extrusión a pesar del uso de tratamiento corona.

15 La morfología del imprimador P6 cambió durante el revestimiento por extrusión si se usaba tratamiento corona. P6 se esparce sobre la superficie del cartón. La figura 18 se ha tomado en un punto en donde no hay unión al PE. Probablemente el peso de imprimación de 0,1 g/m² es demasiado, porque el cartón con P6 no está unido adecuadamente al PE.

20 La morfología de P7 cambia en el revestimiento por extrusión significativamente. La fibra se une a la superficie del cartón, se esparce un poco, y probablemente se absorbe (figura 19). En cambio la morfología de P8 no ha cambiado significativamente en el revestimiento por extrusión (figura 20).

La morfología de P11, P12, y P13 ha cambiado significativamente durante el proceso de extrusión (figura 21). Todos estos imprimadores están unidos a la superficie del cartón, los imprimadores se han esparcido y probablemente absorbido en la superficie del cartón.

25 Los cambios en morfología durante el proceso de extrusión depende de los imprimadores. Solo conectando el problema con los imprimadores, que se ha demostrado ya en pruebas de adherencia, es que el tratamiento corona en el proceso de extrusión mejora la adherencia significativamente.

Conclusiones

30 Este trabajo demuestra que los métodos de revestimiento electrostático son adecuados para imprimación. Se consigue mejora en la adherencia en comparación con imprimación convencional mediante esparcimiento. Pesos de imprimación inferiores dan incluso mejor adherencia que pesos de imprimación superiores. Sin embargo, los imprimadores deben preferiblemente ser sometidos a tratamiento corona en el revestimiento por extrusión cuando se reviste papel con poli(etileno). Los resultados de adherencia muestran que cada imprimador tiene un peso de imprimación específico que da una adherencia máxima.

35 La correlación entre los valores de energía superficial y la adherencia se presenta en los diagramas 5-7. A partir de estos diagramas se puede observar que la baja polaridad mejora la adherencia.

Diagrama 5: Valores de energía superficial (media geométrica) y adherencia de los imprimadores

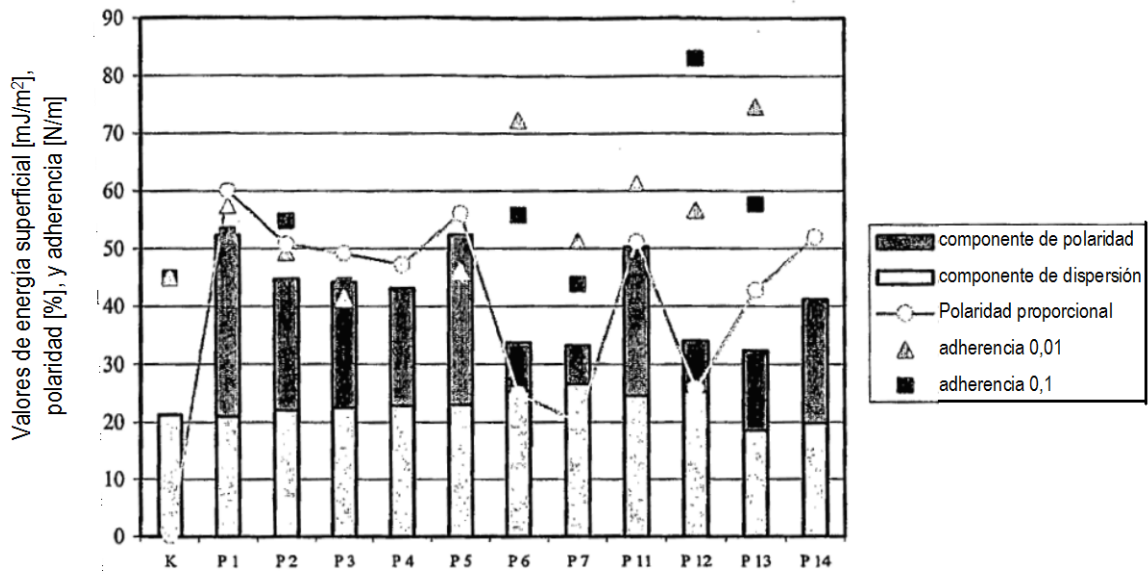


Diagrama 6: Energía superficial (media geométrica) y adherencia, el peso de imprimación fue 0,01 g/m².

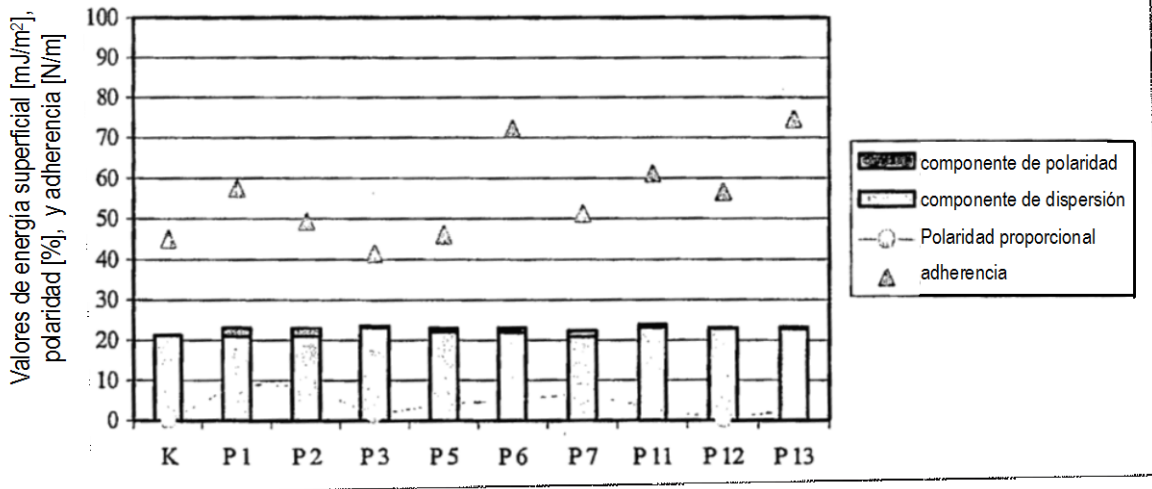
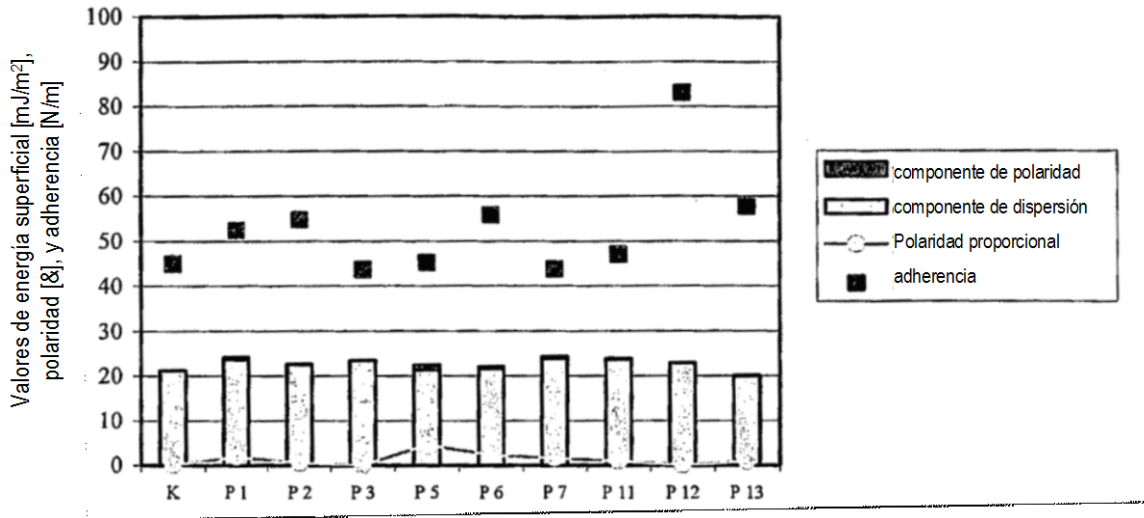


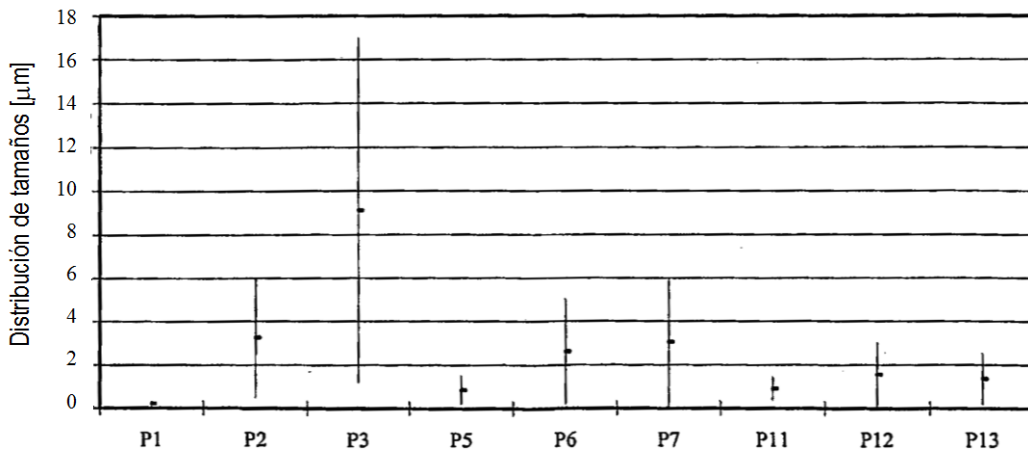
Diagrama 7: Energía superficial (media geométrica) y adherencia, el peso de imprimación fue 0,1 g/m².



En el diagrama 8 se presenta la distribución de tamaños de partícula de cada capa de imprimador. Sobre la base de lo anterior, los tamaños de partícula afectan a la adherencia. Por tanto el imprimador P12 tiene excelentes propiedades de adherencia porque tiene una polaridad proporcional baja y tamaño de partícula pequeño. Probablemente el efecto del tamaño de partícula se basa en el hecho de que partículas más pequeñas forman manchas más adhesivas por área sobre la superficie del cartón.

5

Diagrama 8: Tamaño de partícula/fibra y distribución de tamaños de imprimadores



Además de la polaridad y tamaño de partícula del imprimador, las propiedades de adhesión cambian también con pesos de imprimación diferentes. Algunos imprimadores mejoran la adherencia mejor con peso de imprimación 0,01 g/m^2 que con peso de imprimación 0,1 g/m^2 , y otros mejoran la adherencia mejor con peso de imprimación 0,1 g/m^2 .

10 APENDICE 1

Valores de energía superficial en media geométrica de cartón, imprimadores P1-P14, y cartones imprimados

	Componente de dispersión [mJ/m^2]	Componente de polaridad [mJ/m^2]	Polaridad proporcional	Energía superficial [mJ/m^2]
Cartón	21,26	0,02	0,001	21,28
P1	20,96	31,41	0,600	52,37
P2	22,03	22,72	0,508	44,75

ES 2 515 890 T3

	Componente de dispersión [mJ/m ²]	Componente de polaridad [mJ/m ²]	Polaridad proporcional	Energía superficial [mJ/m ²]
P3	22,49	21,73	0,491	44,22
P4	22,8	20,35	0,472	43,14
P5	22,99	29,35	0,561	52,34
P6	25,37	8,36	0,248	33,73
P7	26,56	6,65	0,200	33,21
P8	28,27	8,64	0,234	36,92
P9	23,27	21,78	0,483	45,05
P10	24,39	9,38	0,278	33,77
P11	24,52	25,75	0,512	50,27
P12	25,27	8,74	0,257	34,01
P13	18,53	13,87	0,428	32,4
P14	19,81	21,35	0,519	41,16
Imprimado 0,01 g/m ²				
P1	21	2,08	0,090	23,08
P2	20,96	1,97	0,086	22,93
P3	23,17	0,33	0,014	23,49
P5	22	0,96	0,042	22,96
P6	21,84	1,19	0,052	23,03
P7	20,78	1,5	0,067	22,27
P11	23,14	0,69	0,029	23,83
P12	22,83	0,09	0,004	22,93
P13	22,64	0,61	0,026	23,25
Imprimado 0,1 g/m ²				
P1	23,75	0,45	0,019	24,2
P2	22,62	0,1	0,004	22,73
P3	23,45	0,02	0,001	23,47
P5	21,37	1,02	0,046	22,39
P6	21,66	0,5	0,023	22,17
P7	23,99	0,39	0,016	24,38
P8	21,34	1,71	0,074	23,06
P11	23,71	0,23	0,010	23,94
P12	22,89	0	0,000	22,9
P13	19,92	0,17	0,008	20,09

REIVINDICACIONES

1. Método para imprimir un sustrato de papel o cartón poniendo en contacto el sustrato con un imprimador alimentado desde una fuente de imprimador y depositando el imprimador sobre el sustrato, **caracterizado** por que comprende depositar electrostáticamente el imprimador mediante electrohilado, formando fibras con un diámetro medio entre 0,05 y 5 μm .
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** por que al menos una parte del imprimador está en forma de fibras dispersas en la fase gaseosa.
3. Método según la reivindicación 2, **caracterizado** por que las fibras se forman a partir de una disolución o una emulsión del material imprimador en un medio disolvente o de emulsión.
4. Método según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizado** por que el diámetro medio de las fibras está comprendido entre 0,05 y 1,0 μm , preferiblemente entre 0,1 y 0,5 μm .
5. Método según la reivindicación 3, **caracterizado** por que el contenido de material imprimador de la disolución está comprendido entre 5 y 50% en peso, preferiblemente entre 20 y 45% en peso.
6. Método según la reivindicación 3 ó 5, **caracterizado** por que la viscosidad de la disolución está comprendida entre 40 y 400 cP, preferiblemente entre 50 y 200 cP.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 3, 5 ó 6, **caracterizado** por que el disolvente se selecciona de sistemas de disolventes acuosos y preferiblemente es agua o una mezcla que contiene agua y un alcohol.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por que el material imprimador se selecciona del grupo que consiste en polímeros naturales, polialcoholes, compuestos organometálicos, y polímeros sintéticos.
9. Método según la reivindicación 8, **caracterizado** por que el material imprimador es un polímero sintético (homo- o copolímero).
10. Método según la reivindicación 9, **caracterizado** por que el polímero sintético es un copolímero acrílico que preferiblemente está emulsionado en un medio de emulsión acuosa.
11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado** por que dicho polímero acrílico se deposita sobre el sustrato a un espesor de 0,002-0,05 g/m^2 , preferiblemente 0,006-0,02, lo más preferiblemente aproximadamente 0,01 g/m^2 .
12. Método según la reivindicación 8, **caracterizado** por que el imprimador es dietanol aminoetano (DEAE).
13. Método según la reivindicación 12, **caracterizado** por que el dietanol aminoetano (DEAE) se deposita sobre el sustrato a un espesor de 0,02-0,5 g/m^2 , preferiblemente 0,06-0,2, lo más preferiblemente aproximadamente 0,1 g/m^2 .
14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por que el imprimador también contiene un aditivo para modificar la morfología de las partículas de imprimador sobre el sustrato.
15. Método según la reivindicación 14, **caracterizado** por que el aditivo es un polímero soluble, preferiblemente un polímero de poli(óxido de etileno).
16. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por que la fuerza electrostática, expresada como el voltaje dividido por la distancia entre el sustrato y la fuente de imprimador elevado a la segunda potencia, está comprendida entre 0,02 y 4,0 V/mm^2 , preferiblemente entre 0,2 y 0,5 V/mm^2 .
17. Método según la reivindicación 16, **caracterizado** por que el voltaje electrostático está comprendido entre 10 y 50 kV, preferiblemente entre 20 y 40kV, y la distancia entre la fuente de imprimador y el sustrato está comprendida entre 100 y 1000 mm, preferiblemente entre 200 y 500 mm, lo más preferiblemente para que el campo eléctrico esté comprendido entre 1 y 4 kV/cm .
18. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** por que el sustrato imprimado se somete a tratamiento a la llama o corona antes de ser revestido con la sustancia de revestimiento.
19. Método según la reivindicación 18, **caracterizado** por que el sustrato imprimado se somete a tratamiento corona antes de ser revestido con la sustancia de revestimiento.

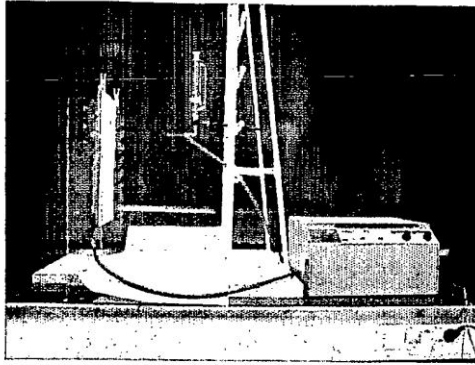


Figura 1.

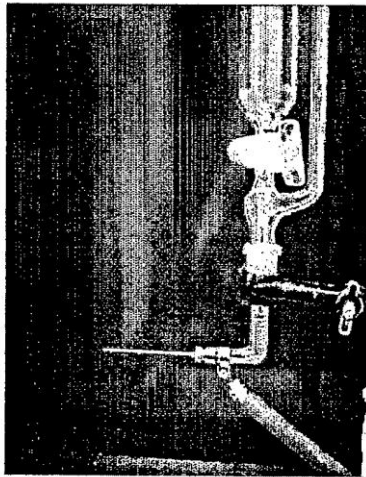


Figura 2.

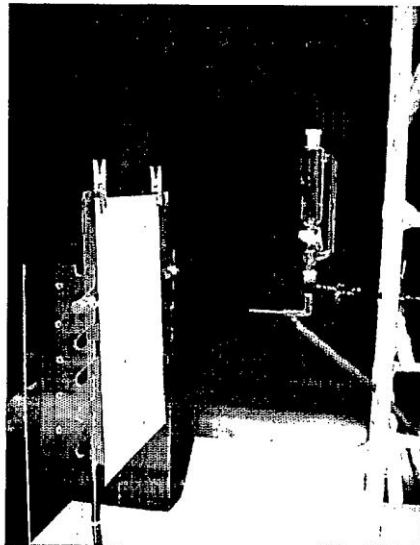


Figura 3.

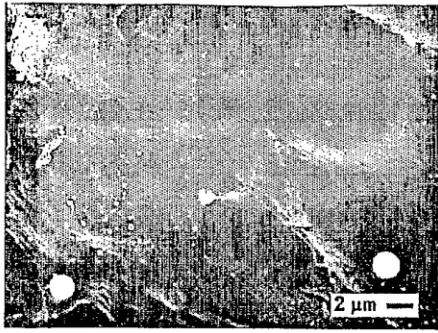


Figura 4A

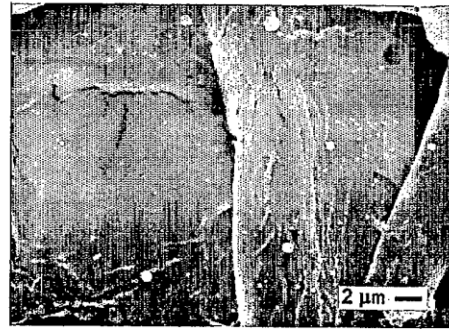


Figura 4B

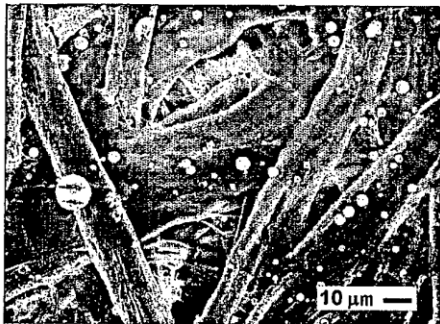


Figura 5A

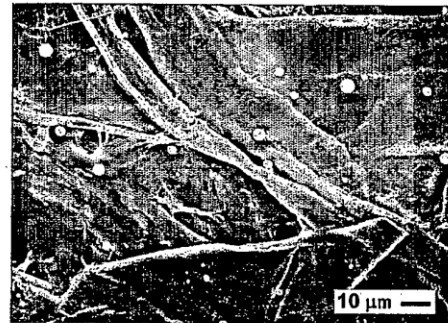


Figura 5B

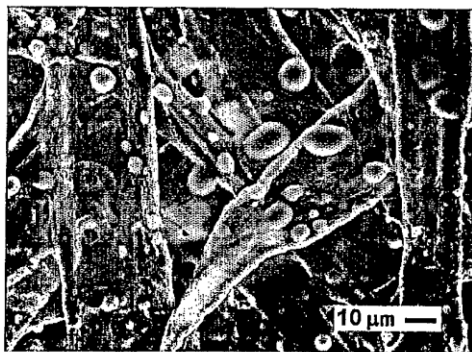


Figura 6A

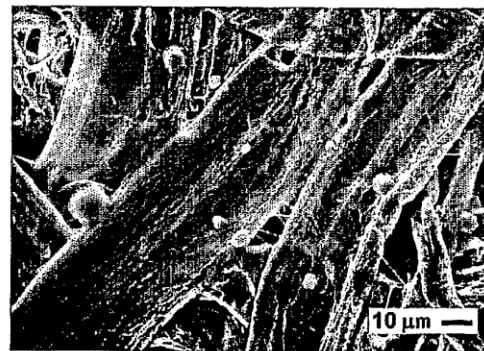


Figura 6B

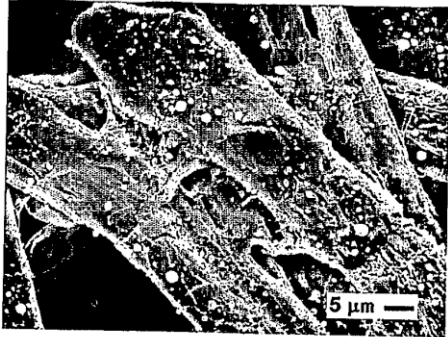


Figura 7A

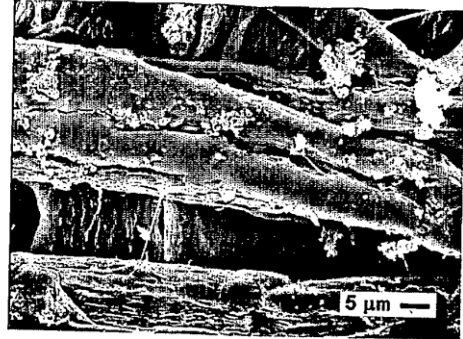


Figura 7B

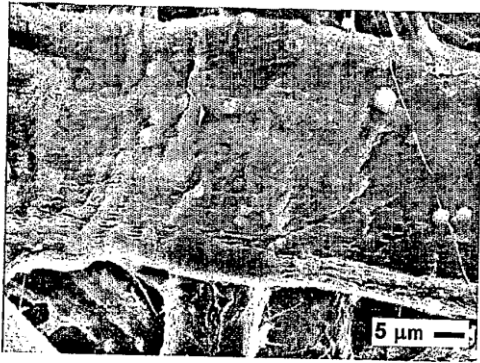


Figura 8A

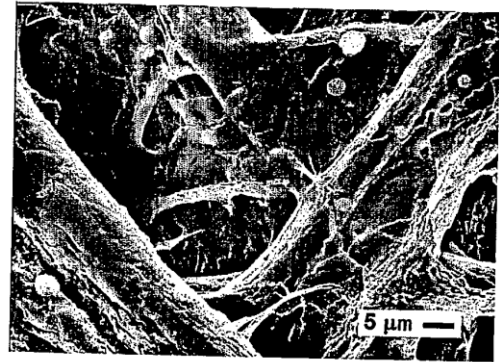


Figura 8B

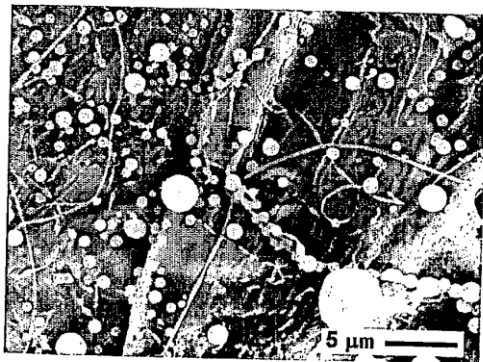


Figura 9A

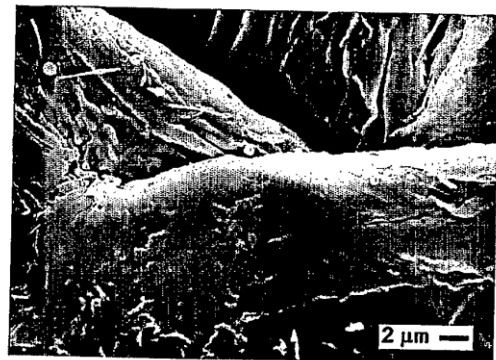


Figura 9B

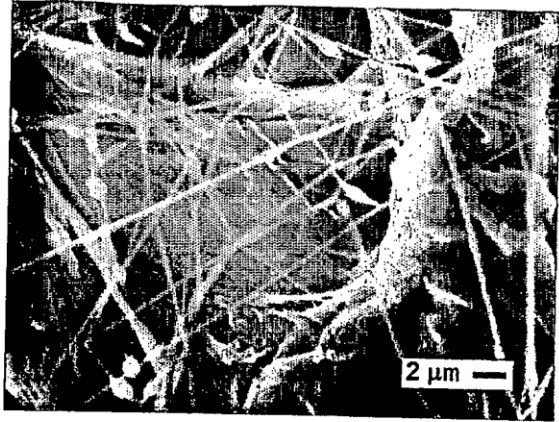


Figura 10A

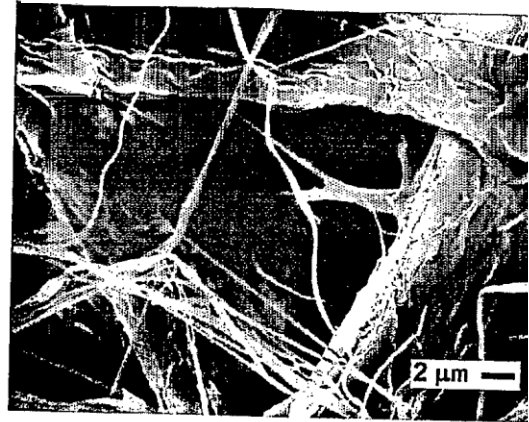


Figura 10B

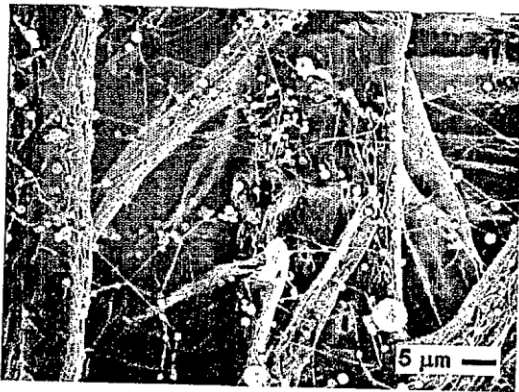


Figura 11A

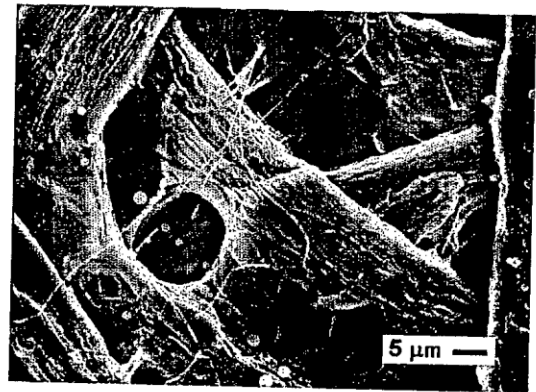


Figura 11B

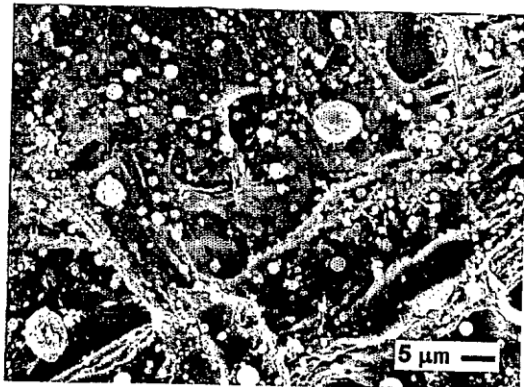


Figura 12A

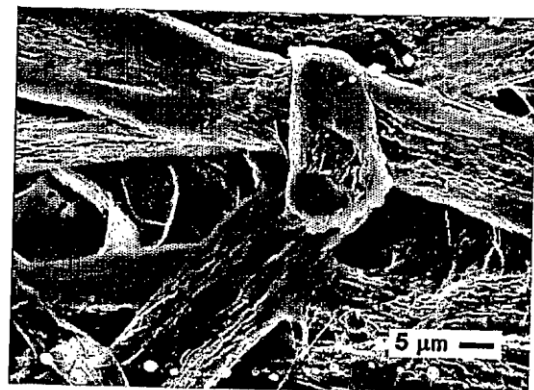


Figura 12B

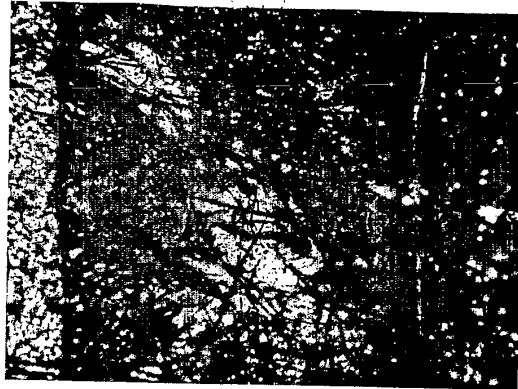


Figura 13



Figura 14A

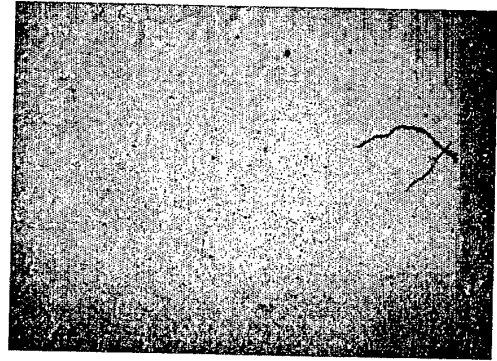


Figura 14B

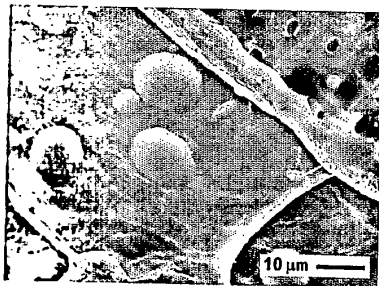


Figura 15A

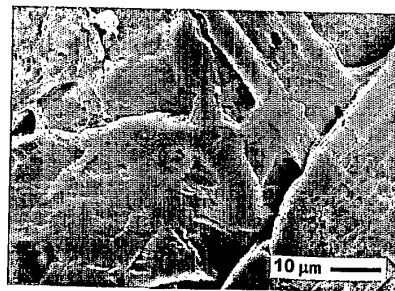


Figura 15B

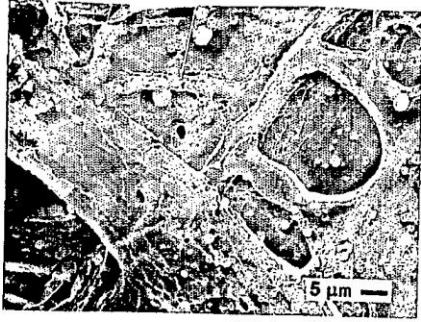


Figura 16A

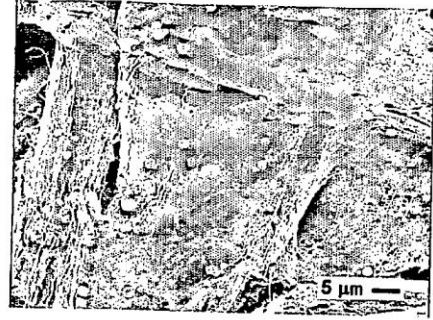


Figura 16B

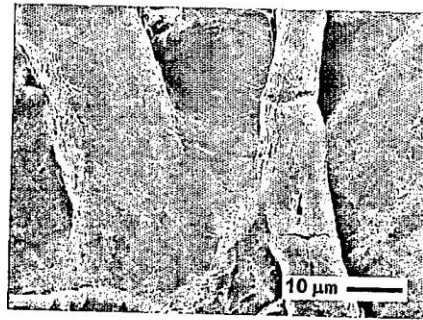


Figura 17

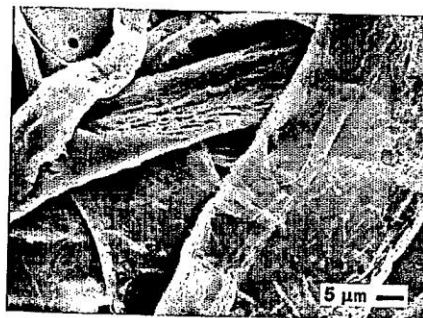


Figura 18

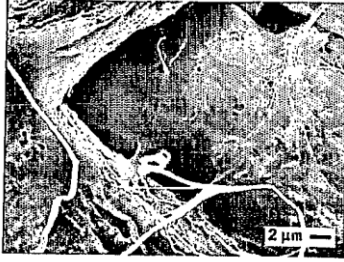


Figura 19A

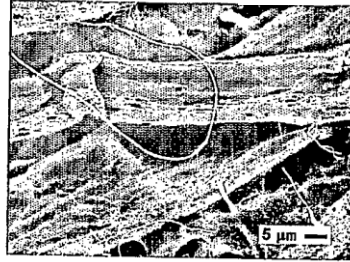


Figura 19B

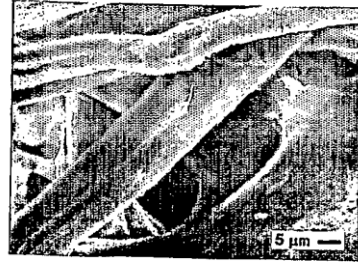


Figura 19C