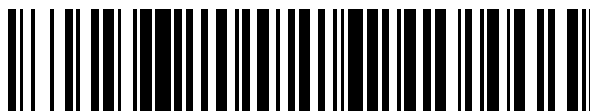


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 293**

51 Int. Cl.:

D21H 27/00 (2006.01)

D21H 27/06 (2006.01)

D21H 19/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011** **E 11175889 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014** **EP 2551406**

54 Título: **Soporte a base de fibras que contiene una capa de un polímero hidrosoluble funcionalizado, método de producción y utilización del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.01.2015

73 Titular/es:
MUNKSJÖ OYJ (100.0%)
Kasarmikatu 46-48
00130 Helsinki, FI

72 Inventor/es:
FANTINI, DIEGO

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 526 293 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

Soporte a base de fibras que contiene una capa de un polímero hidrosoluble funcionalizado, método de producción y utilización del mismo.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un nuevo soporte funcionalizado a base de celulosa y/o fibras sintéticas, y al método de producción del mismo.

Una de las áreas principales de aplicación de la presente invención se refiere a soportes que están destinados a ser siliconados para todos los productos autoadhesivos, tales como etiquetas autoadhesivas o cinta adhesiva, para la industria de fabricación de sobres, equipos de pesado/etiquetado de precio, productos de higiene íntima o aplicaciones gráficas, pergamino vegetal y productos resistentes a las grasas, los cuales representan una selección no limitativa de aplicaciones.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

Los soportes que se siliconarán deben presentar determinadas propiedades que se definen previamente según la aplicación final para la que están destinados. Por ejemplo, en el protector antiadherente, que es una de las aplicaciones más importantes, se recubre una o dos caras del soporte con una película de silicona, es decir, un agente de liberación. El agente de liberación proporciona un efecto de liberación de cualquier tipo de material con pegajosidad, tal como un adhesivo, una masilla o pasta alimentaria (masa para pizza, por ejemplo). De esta manera, después de siliconarlos, dichos soportes deben garantizar dos funcionalidades principales: deben proteger los productos autoadhesivos antes de que se utilicen y deben ser capaces de una transferencia adhesiva perfecta al retirarlos.

Estos soportes generalmente consiste de un sustrato a base de celulosa y/o fibra sintética recubierto con una capa de agentes ligantes hidrosolubles, látex y pigmentos. Pueden producirse mediante muchas técnicas, entre ellas el recubrimiento, el prensado de encolado o el prensado de encolado con dosificador. Al experto en la materia le resultarán bastante familiares estos métodos de recubrimiento, tras los que también puede llevarse a cabo una etapa de calandrado o supercalandrado.

Entre las propiedades principales requeridas durante la fabricación de dichos soportes a base de celulosa y/o fibra sintética se incluyen la resistencia mecánica, el anclaje de silicona, la retención de silicona y la transparencia.

Según el mercado que sea la diana particular, puede enfatizarse más o menos la transparencia del soporte. Por ejemplo, el mercado de pesado/etiquetado de precio requiere soportes que sean más transparentes que el mercado de los sobres.

La retención de la silicona debe proporcionar una buena cobertura de la superficie y debe proporcionar una protección uniforme. Este objetivo se consigue generalmente con una cantidad de silicona comprendida en el intervalo de entre 0,5 y 2 g/m². Es importante limitar la cantidad de silicona aplicada sin pérdida de las propiedades de cobertura, con el fin de evitar despilfarros poco económicos de silicona y los consecuentes costes añadidos. En la actualidad el precio de la silicona presenta un impacto significativo sobre el coste total de los productos finales debido al precio relativamente elevado de la formulación de silicona como materia prima. Además, el catalizador utilizado en la reacción de entrecruzamiento de la silicona explicar en gran parte el coste global de la formulación de silicona. Por ejemplo, en la mayoría de los sistemas de silicona, el platino que se utiliza como catalizador no puede ser recuperado tras completarse la reacción.

El coste y la reactividad de las siliconas requiere que el soporte sobre el que se aplican satisfaga ciertos criterios. En primer lugar, la estructura química del soporte no debe impedir el entrecruzamiento del sistema de silicona, es decir, en el caso de sistemas de silicona basados en el platino, la reacción de poliadición entre los grupos funcionales vinílicos de la resina de silicona y los grupos funcionales de hidrogenosiloxano del agente de entrecruzamiento de silicona no deben resultar perjudicados. En otras palabras, el soporte no debe inhibir la reacción de entrecruzamiento de la silicona. En segundo lugar, el soporte debe proporcionar un anclaje perfecto para la silicona a la superficie del mismo. Además, considerando el elevado coste de la silicona, es importante que la cantidad de silicona depositado sobre el soporte sea la mínima posible. Para ello, el soporte debe formar una barrera y, de esta manera, limitar al máximo la penetración de la silicona hacia el interior del soporte. De manera similar, la superficie del soporte debe ser tan regular y lisa como resulte posible con el fin de que permita una aplicación homogénea de la silicona.

En otras palabras, el primer problema se refiere al desarrollo de un soporte que permita simultáneamente un anclaje eficiente y un entrecruzamiento óptimo de la silicona, reduciendo simultáneamente al máximo la penetración de la silicona en el interior del soporte.

La etapa de siliconado no sólo depende del soporte sino también de la silicona y del agente de entrecruzamiento utilizado. Los métodos de siliconado se definen según el modo de entrecruzamiento de la silicona, y se dividen en dos categorías, siendo la primera de las siliconas que se entrecruzan bajo radiación UV o haces de electrones, y la segunda de siliconas de "entrecruzamiento térmico". Debido a que la primera categoría es menos explotable desde el punto de vista tanto técnico como económico, las siliconas entrecruzadas térmicamente suponen el mercado más grande.

Las siliconas se entrecruzan térmicamente haciendo pasar el soporte, previamente recubierto con silicona, a través de un horno. La temperatura del horno debe permitir que la superficie del soporte alcance la temperatura a la que tiene lugar la reacción de entrecruzamiento de la silicona. Con el fin de permitir que se produzca la reacción de entrecruzamiento a una temperatura más baja, se han desarrollado siliconas especiales. Éstas se han denominado "siliconas BTC" (baja temperatura de curado). Recientemente se han comercializado nuevos sistemas de siliconas: sistemas de silicona de curado rápido; la peculiaridad de este tipo de siliconas es el hecho de que la reacción de entrecruzamiento tiene lugar correctamente en presencia de una cantidad más baja de catalizador (es decir: platino). En el campo de los autoadhesivos, el término de "curado" se refiere a la reacción de entrecruzamiento de la silicona. Las temperaturas a las que se produce el entrecruzamiento de las siliconas BTC se encuentran comprendidas en el intervalo de entre 60°C y 100°C, y no de entre 110°C y 150°C, como en las siliconas convencionales. Sin embargo, hasta ahora la desventaja principal de utilizar las siliconas BTC se había referido al hecho de que la silicona entrecruzada presentaba un anclaje muy pobre al soporte. Esta deficiencia de anclaje de las siliconas BTC limita, por lo tanto, su utilización a gran escala industrial.

En el caso de las aplicaciones de protector antiadherente, existen cuatro tipos principales de soporte que pueden siliconarse, siendo éstas papeles "recubiertos", pergamino vegetal, soporte glassine y papel resistente a las grasas.

Se obtienen papeles "recubiertos", denominados PCC (papel de estraza con un recubrimiento de caolín), mediante el depósito sobre un soporte a base de celulosa y/o fibra sintética de por lo menos una capa recubierta de una mezcla que contiene pigmentos (arcilla, carbonato de calcio por ejemplo) y ligantes (almidón, alcohol polivinílico, látex). Con el fin de obtener una retención satisfactoria de la silicona, la capa recubierta se aplica en una cantidad de entre 5 y 20 g/m². A continuación el soporte recubierto se calandra. En general, los papeles recubiertos están diseñados particularmente para aplicaciones relacionadas con sobres, etiquetas de oficina, higiene y aplicaciones gráficas, etc.

El papel de pergamino vegetal es un papel que se fabrica haciendo pasar una hoja de papel no encolado ("waterleaf"; papel sin apresto con baja resistencia al agua), fabricado a partir de pulpa de madera química, por un baño de ácido sulfúrico o (en ocasiones) cloruro de cinc, bajo condiciones establecidas de tiempo, temperatura y similares. A continuación, se lava intensamente el papel tratado de manera que se elimine el ácido o sal de cinc, secándolo seguidamente. Los compuestos químicos disuelven parcialmente o gelatinizan la estructura de celulosa del papel, que seguidamente se regenera al diluir el compuesto químico mediante el lavado. Lo anterior forma un papel rígido muy resistente con una apariencia bastante similar a la de un auténtico pergamino. Debido a que el papel tratado de esta manera presenta una tendencia a fragilizarse y a arrugarse durante el secado, con frecuencia se trata con un agente plastificador, habitualmente glicerina o glucosa.

A continuación, dicho pergamino vegetal puede recubrirse con silicona (generalmente un sistema de silicona a base de agua), en una cara o en ambas caras. El recubrimiento con silicona puede realizarse en la línea de acabado de tipo pergamino, o en un recubridor fuera de línea, con el fin de producir pergamino vegetal para aplicaciones antiadherentes. Debido al hecho de que dicho tipo de papel es resistente al calor y debido a que otras sustancias no se adhieren al mismo, este papel puede utilizarse en una diversidad de aplicaciones en empaquetamiento, almacenamiento y restauración, en la industria de compuestos, en prensas para montaje en seco y a modo de láminas antideslizantes para la impresión.

El papel glassine es un soporte más refinado que el papel con recubrimiento de caolín. El procedimiento mediante el que se fabrica también difiere en el método utilizado para formar el recubrimiento. De hecho, la película se forma en un procedimiento de prensado de encolado o de encolado con dosificador y en la etapa final, el calandrado se sustituye por el supercalandrado. Como resultado se obtiene un producto más denso. Además presenta mayores resistencia mecánica y transparencia que el papel recubierto con caolín. El papel glassine es menos estable dimensionalmente que el papel recubierto con caolín. La mezcla utilizada para recubrir el soporte de celulosa está compuesta principalmente de ligantes hidrosolubles que presentan una naturaleza formadora de película (tales como almidón, alcohol polivinílico (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC)) y con frecuencia de un agente viscosante y algunos aditivos. El peso del recubrimiento es del orden de 0,5 a 2 g/m² sobre cada superficie.

El papel resistente a las grasas es similar al papel glassine en términos de mecanización, excepto en que la capa de silicona puede aplicarse en la máquina de papel utilizando emulsiones de silicona a base de agua. Entre las aplicaciones finales de dicho tipo de papel se incluyen el empaquetamiento, el almacenamiento y la restauración.

Los problemas técnicos identificados en la técnica anterior y en la investigación se relacionan principalmente con la mejora del anclaje de la silicona al soporte, con la prevención de la inhibición de la reacción de entrecruzamiento de la silicona y con la reducción de las cantidades de silicona y catalizador (es decir, platino) aplicadas sobre el soporte por motivos relevantes referidos al ahorro de costes.

Anteriormente, cualesquiera cambios en el método de siliconado, en particular la reducción de la cantidad de catalizador utilizada o la utilización de las BTC y las siliconas de curado rápido en grandes cantidades, han resultado en dificultades relacionadas con el anclaje de la silicona. De hecho se ha observado que la principal etapa limitativa de la mejora del procedimiento de siliconado se refiere al anclaje pobre de la silicona al sustrato. Recientemente los productores de sustratos que debían siliconarse han intentado resolver los problemas de anclaje centrandose la investigación en la producción de soportes capaces de interactuar o reaccionar con el sistema de silicona; en otras palabras, han intentado convertir el soporte de fibra de un sustrato inerte en un sustrato "activo" o "reactivo" frente a la silicona.

Con el fin de "activar" el sustrato respecto de la silicona, los investigadores han intentado aplicar sobre el sustrato los grupos funcionales participantes en la reacción de entrecruzamiento de la silicona: funcionalidades de vinilo, hidruro de silicona y silanol.

Gracias a este enfoque, la silicona debería poder reaccionar no sólo con sí misma sino también con el sustrato, proporcionando el anclaje al sustrato. Se ha demostrado que este enfoque debería funcionar, aunque el concepto se ha encontrado con dificultades durante la producción de los sustratos "activados", y todavía no se encuentran disponibles en el mercado productos que presenten este tipo de características.

El documento nº WO2005/071161 describe un papel glassine que se encuentra recubierto con formulaciones de recubrimiento estándares. Este soporte a base de celulosa seguidamente se funcionaliza mediante el injerto directo sobre el mismo de una molécula orgánica que contiene una función vinílica y una función haluro de ácido. Las funcionalidades hidroxilo del sustrato reaccionan con la función haluro de ácido de la molécula orgánica, creando enlaces covalentes entre ellas. La función vinílica de final de cadena permite un buen anclaje y un excelente entrecruzamiento de la silicona debido a la formación de enlaces covalentes entre el soporte y la silicona. Esta etapa de siliconado de este papel glassine también puede llevarse a cabo con las siliconas BTC. Los resultados obtenidos demuestran una mejora del anclaje de la silicona al soporte.

La reacción de injertación informada en el documento nº WO2005/071161 puede llevarse a cabo en un procedimiento con solvente orgánico o mediante la aplicación directa del reactivo puro en el sustrato. Sin embargo, la injertación no puede llevarse a cabo en un procedimiento basado en agua debido al hecho de que dicho tipo de moléculas orgánicas es muy sensible al agua. De hecho, la función haluro de ácido (utilizada como función reactiva para la reacción de injertación) reacciona con agua formando compuestos químicos que no reaccionan con el sustrato. Como resultado, no puede utilizarse este tipo de moléculas orgánicas en el recubrimiento convencional basado en agua de los sustratos. Otra desventaja se refiere a la producción de ácidos (ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, etc.) como productos secundarios durante la reacción de injertación. La formación de volátiles y ácidos fuertes durante el procedimiento causa problemas graves referidos a la seguridad de los trabajadores y el medio ambiente, y problemas de corrosión de la maquinaria industrial.

Aunque la utilización de un procedimiento basado en un solvente orgánico para la aplicación de la molécula de injertación en el sustrato podría resolver los problemas relacionados con la inhibición de la molécula de injertación, este enfoque incrementaría significativamente los aspectos problemáticos referidos a cuestiones de seguridad, medio ambiente y corrosión. Por otra parte, el recubrimiento de la molécula de injertación pura directamente en el sustrato podría resolver los problemas de inhibición del reactivo, pero también en este caso el experto en la materia se enfrentaría a problemas de seguridad y de corrosión. Además, hasta ahora no ha existido la tecnología para aplicar una cantidad muy baja de dichas moléculas orgánicas en una máquina industrial.

El documento nº WO2009/147283 describe un papel glassine que ha sido recubierto con un compuesto modificado, es decir, un polímero funcionalizado. En este caso, la funcionalización se lleva a cabo fuera de línea separadamente de la máquina industrial y el compuesto funcionalizado se aplica mediante recubrimiento. La funcionalización del compuesto se lleva a cabo mediante la utilización de una de las funcionalidades de injertación siguientes: alqueno halogénico, ácido carboxílico, cloruro de ácido, anhídrido de ácido o éster de ácido. Aunque los polímeros funcionalizados podrían aplicarse en el sustrato mediante la utilización de un procedimiento basado en agua, las reacciones de injertación no pueden llevarse a cabo en agua como solvente.

De hecho, en el caso de los halógeno-alquenos o el cloruro de ácido como grupos funcionales reactivos, reaccionan fácilmente con agua, proporcionando grupos funcionales que no reaccionan con el polímero. Otra desventaja se refiere a la producción de ácidos (ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, etc.) como productos secundarios durante la reacción de injertación. En el caso de que los grupos funcionales reactivos sean ácidos carboxílicos, anhídrido de ácido o éster de ácido, la reacción de un compuesto químico que contiene uno de dichos grupos funcionales con el polímero conduciría a la formación de una molécula de agua. Sin embargo, es bien conocido en química orgánica que estas reacciones son reversibles y alcanzan un equilibrio químico entre reactivos y productos. En el caso de que el solvente sea agua, el equilibrio principalmente se desplaza en la dirección de los reactivos (principio de Le Chatelier). Como resultado, en agua esta reacción no tiene lugar o, si se produce, proporciona un rendimiento de reacción muy reducido.

Aunque la tecnología de injertación en estos documentos de la técnica anterior se lleva a cabo en solventes orgánicos (solventes orgánicos anhídros en el caso de alqueno halogénico o cloruro de ácido como grupos funcionales reactivos), la utilización de solventes orgánicos para la reacción de injertación presenta varias desventajas. De hecho, además de las cuestiones de seguridad y medioambientales, el coste de la tecnología de injertación basada en solventes orgánicos es muy elevado debido al procedimiento multietapa requerido. En particular, en primer lugar debe solubilizarse el polímero en el solvente orgánico; después se evapora el solvente, al final de la reacción. El polímero modificado también puede precipitarse con un no solvente, purificando o sustituyendo el solvente en la etapa siguiente, y solubilizando nuevamente en agua el polímero injertado que se ha obtenido, para su posterior utilización en el recubrimiento en la máquina industrial. Este tipo de procedimiento multietapa provoca que la tecnología no sea competitiva en comparación con los posibles beneficios de rendimiento del producto final para la silicona.

Los problemas que la presente invención pretende resolver se refieren a un soporte mejorado que no adolece de las desventajas descritas anteriormente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención sugiere llevar a cabo la injertación del polímero en agua como solvente y después recubrir con los polímeros funcionalizados el sustrato de celulosa y/o fibra sintética mediante la utilización de una solución de recubrimiento a base de agua. Gracias a la reacción química a la que se refiere la presente invención, la reacción de injertación de polímero también se lleva a cabo en un procedimiento basado en agua, antes del recubrimiento del soporte. En la presente invención, la molécula orgánica utilizada comprende una función epoxi, opcionalmente en forma de una clorohidrina, como grupo funcional reactivo para la injertación de polímero. Además de la funcionalidad epoxi, la molécula orgánica comprende por lo menos un grupo funcional vinílico o hidruro de silicona o silanol. El enlace entre el polímero soluble en agua y la molécula orgánica depende del polímero que participe en la reacción. La reacción no forma agua como producto secundario de la reacción y se lleva a cabo en agua como solvente con un rendimiento de reacción elevado.

El polímero soluble en agua funcionalizado con el método informado en la presente invención seguidamente se utiliza para recubrir un soporte basado en los sustratos de celulosa y/o fibra sintética, utilizando cualquier tipo de tratamiento superficial de la industria.

En cuanto se ha aplicado en el sustrato el polímero soluble en agua funcionalizado, se encuentran presentes sobre la superficie del sustrato funcionalidades vinílicas o hidruro de silicona o silanol. La presencia de la función vinílica o funcionalidad hidruro de silicona o silanol permite que la silicona reaccione con el sustrato en la etapa de siliconado, generando enlaces covalentes entre la capa de silicona y el sustrato. Gracias a los enlaces covalentes, se mejora significativamente la adhesión de la capa de silicona y no se observa inhibición del entrecruzamiento de la silicona.

La presente invención proporciona al sustrato que debe siliconarse varias características mejoradas, obtenidas mediante la utilización de un procedimiento seguro, medioambientalmente respetuoso y económico, lo que representa una contribución significativa a la búsqueda de soluciones técnicas e industriales sostenibles.

La presente invención proporciona un nuevo enfoque que mejora los soportes basados en celulosa y/o fibra sintética que están destinados a ser recubiertos con una película de silicona. Gracias a la presente invención se mejora el soporte basado en fibra mediante la utilización de un procedimiento completo que puede estar basado exclusivamente en agua. De hecho, se modifica un polímero soluble en agua mediante una reacción química utilizando agua como solvente. A continuación, el polímero soluble en agua injertado resultante se utiliza para recubrir un sustrato mediante la utilización de cualesquiera métodos basados en agua conocidos por el experto en la materia de los procedimientos de recubrimiento.

Los productos resultantes muestran un entrecruzamiento mejorado de la silicona y un anclaje incrementado de la silicona al sustrato en comparación con los soportes de la técnica anterior. La mejora del entrecruzamiento de la silicona y el incremento del anclaje de la silicona permiten la posibilidad de reducir la cantidad de catalizador que debe utilizarse en la formulación de silicona (es decir, platino) para mantener las propiedades de adhesión de la silicona al someter el producto a condiciones húmedas severas y reducir además el tiempo de curado de la silicona durante la etapa de siliconado (es decir, proporciona la posibilidad de incrementar la velocidad de las máquinas de siliconado sin ninguna modificación de la maquinaria industrial).

Más exactamente, la materia objeto de la invención se refiere a un soporte basado en celulosa y/o fibra sintética del que por lo menos una superficie se recubre con una capa que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales hidroxilo o de amino primario-secundario, por lo menos algunos de los cuales han sido previamente funcionalizados con por lo menos un compuesto orgánico, en el que dicho compuesto orgánico contiene:

- por lo menos un grupo funcional epoxi, y
- por lo menos un grupo R^1 , en el que R^1 es un grupo funcional vinilo ($CH_2=CH-$) o por lo menos un grupo funcional $-Si(R^2)_3$ y en el que R^2 =átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de los mismos.

Tal como ya se ha indicado, en el soporte según la presente invención, los grupos funcionales hidroxilo y/o de amino primario-secundario del polímero hidrosoluble han sido previamente funcionalizados con por lo menos un compuesto orgánico.

En una realización preferente, el grupo funcional epoxi de dicho compuesto orgánico corresponde a un éter cíclico de tres elementos saturado.

La expresión soporte basado en fibra de celulosa se entiende que se refiere a un soporte que contiene fibras de celulosa que han sido más o menos adaptadas en proporciones de entre 50% y 99% en peso por sus características deseadas (densidad, transparencia y propiedades mecánicas).

La expresión soporte basado en fibra sintética, comúnmente denominado no tejido, se entiende que se refiere a estructuras de lámina o malla unidas entre sí por fibras o filamentos de enmalle mediante un procedimiento mecánico, térmico o químico. Los tejidos no tejidos son láminas porosas planas que se fabrican directamente a partir de fibras separadas (procedimiento de laminación húmeda) o a partir de partículas de plástico fundido (procedimientos de "spunbound", soplado y fundido ("meltblown"), o electrohilado). Las fibras típicas utilizadas en la producción de tejidos no tejidos se realizan en: poliéster (por ejemplo: tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, ácido poliláctico), poliolefinas (por ejemplo, polipropileno, polietileno), poliamidas (por ejemplo, nilón 6, 6-6, 12, 6-12), sulfuro de polifenileno, policarbonato, viscosa y fibra de vidrio.

Pueden producirse sustratos de fibras celulósicas y sintéticas y adaptarse en proporciones relativas de entre 1% y 99% en peso para obtener las características deseadas. Por ejemplo, algunas aplicaciones pueden implicar o requerir la adición de cantidades reducidas de fibras sintéticas a la celulosa como material de refuerzo.

En una realización particular, el soporte es un soporte basado en fibra de celulosa.

La capa de recubrimiento que contiene el polímero hidrosoluble funcionalizado está diseñada para proporcionar propiedades de barrera de silicona a la superficie del soporte basado en fibras.

En el caso de que el polímero hidrosoluble contenga grupos funcionales hidroxilo, el enlace entre el polímero y la molécula orgánica se realiza mediante un enlace éter con una funcionalidad hidroxilo en posición 2 (es decir, 2-hidroxiéter) (tal como en la figura 1).

En el caso de que el polímero hidrosoluble contenga grupos funcionales de amino primario o secundario, el enlace entre el polímero y la molécula orgánica se realiza mediante una amina alquilada (amina secundaria o terciaria) con una función hidroxilo en posición 2 (es decir, 2-hidroxiamina) (tal como en la figura 2). En una realización particular, el polímero hidrosoluble puede comprender grupos funcionales tanto hidroxilo como de amino primario-secundario (es decir, quitosano).

En ambos casos (polímeros que contienen OH y NH/NH₂), la reacción química implicada es una reacción de alquilación en la que no se produce ningún otro producto secundario durante la reacción (es decir, no se produce agua).

Además, la capa de recubrimiento que comprende el polímero hidrosoluble puede contener por lo menos un polímero hidrosoluble funcionalizado y por lo menos un polímero hidrosoluble que no ha sido funcionalizado. Como

resultado, pueden encontrarse contenidos en el mismo polímero hidrosoluble grupos funcionales hidroxilo o amino funcionalizados y no funcionalizados, o pueden encontrarse contenidos en una mezcla de por lo menos dos polímeros hidrosolubles que comprende diferentes grupos funcionales hidroxilo o amino.

5 Además, la capa de recubrimiento que contiene el polímero hidrosoluble funcionalizado puede contener además otros ligantes hidrosolubles, aditivos convencionales, pigmentos y látex. Según la naturaleza del polímero hidrosoluble, puede añadirse ventajosamente un entrecruzante adecuado en la formulación con el fin de que el polímero sea insoluble en agua tras la aplicación del polímero en el sustrato y el secado del producto. De hecho, tras
10 secar el soporte recubierto, el polímero hidrosoluble puede convertirse en insoluble en agua debido a su entrecruzamiento. El experto en la materia conoce que las propiedades hidrosolubles de un polímero pueden resultar afectadas al añadir un entrecruzante.

Resulta interesante que en el caso de que la molécula orgánica no sea hidrosoluble, la reacción de injertación todavía puede producirse en agua. De hecho, mediante agitación vigorosa resulta posible crear una emulsión de la
15 molécula orgánica en la solución en agua y la reacción de injertación se produce aunque el polímero y el reactivo no se encuentren en la misma fase.

En una realización preferente de la invención, el polímero hidrosoluble que contiene grupos funcionales hidroxilo puede seleccionarse ventajosamente de entre el grupo que comprende polisacáridos naturales y modificados, tales
20 como almidón, CMC (carboximetilcelulosa), alginato, quitosano, pectina, quitina, glucógeno, arabinosilano, polímeros sintéticos tales como poli(alcohol vinílico), copolímeros hidrolizados o parcialmente hidrolizados de acetato de vinilo, que pueden obtenerse mediante, por ejemplo, la hidrólisis de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) o cloruro de vinilo-acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona-acetato de vinilo y anhídrido maleico-acetato de vinilo.

25 En una realización preferente, el polímero soluble en agua que contiene grupos funcionales hidroxilo ventajosamente es almidón.

En otra realización preferente, el polímero soluble en agua que contiene grupos funcionales hidroxilo ventajosamente es PVA.

30 En una realización preferente de la invención, el polímero soluble en agua que contiene grupos funcionales de amino primario-secundario puede seleccionarse ventajosamente de entre el grupo que comprende polietilenimina, polialilamina, quitosano, poli(acrilamida), poli(acrilamida) parcial o totalmente hidrolizada, polivinilamina parcial o totalmente hidrolizada, poliaminas basadas en amino-etilpiperazina, y en general moléculas grandes que contienen
35 grupos funcionales poliamino alifáticos o aromáticos, tales como, por ejemplo, espermidina, espermina, dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina. Este polímero soluble en agua que contiene funcionalidades amino ventajosamente es polietilenimina, polialilamina y polivinilamina parcial o totalmente hidrolizada.

40 Típicamente, los polímeros solubles en agua que se injertan corresponden a una molécula que contiene por lo menos un elemento del grupo C, H, N y O; no metales, tales como halógenos, Si, S y P; metales, tales como Na, Li, K, Mg, Pb, etc.

45 El peso molecular del polímero soluble en agua que comprende grupos funcionales de amino primario-secundario o hidroxilo preferentemente se encuentra comprendido en el intervalo de entre 1.000 y 1.000.000 a.m.u., ventajosamente en el intervalo de entre 50.000 y 150.000 a.m.u.

50 Tal como ya se ha indicado anteriormente, la molécula orgánica que permite la injertación de los polímeros solubles en agua contiene por lo menos una funcionalidad epoxi ($-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$), así como por lo menos un grupo funcional de entre los grupos vinílico ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), hidruro de silicona ($\text{Si}-\text{H}$) y silanol ($\text{Si}-\text{OH}$). El grupo epoxi permite que la molécula orgánica que debe injertarse en el polímero soluble en agua que contiene funciones hidroxilo o de amino primario-secundario mediante una reacción de alquilación.

55 En la reacción de injertación informada en la presente invención, la molécula orgánica puede contener, además del grupo funcional epoxi, grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) que son capaces de reaccionar con la silicona tras el siliconado. Al experto en la materia le resultará familiar que la funcionalidad silanol pueda formarse a partir de la hidrólisis de silanoles alcoxilados ($\text{Si}-\text{OR}^*$, en el que R^* puede ser una funcionalidad metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, etc.). La reacción se refiere a la hidrólisis de silanoles alcoxilados en agua, que puede catalizarse en pH ácido o básico. Esta reacción conduce a la formación de productos secundarios tales como alcoholes (metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, etc.). Las moléculas orgánicas que comprenden grupos silanol
60 resultantes de la hidrólisis *in situ* de grupos silanol alcoxilados ($\text{Si}-\text{OR}^*$) muestran la misma reactividad que las moléculas orgánicas que comprenden grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) que, por lo tanto, no requieren ninguna hidrólisis *in situ*.

Sin embargo, durante el tiempo, los silanoles alcoxilados son más estables que los silanoles y, por lo tanto, proporcionan una materia prima más conveniente para la reacción de injertación del polímero soluble en agua.

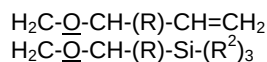
Con respecto a la reacción de injertación de polímero que implica una alquilación, llevar a cabo la reacción bajo condiciones básicas o ácidas puede catalizar la alquilación. De hecho, las condiciones ácidas acuosas pueden incrementar la activación del átomo de oxígeno del grupo epoxi, mientras que las condiciones básicas pueden incrementar la activación del nucleófilo que reacciona con el grupo epoxi. Las condiciones de pH básico habitualmente resultan preferentes a las condiciones ácidas, ya que reducen la formación posterior de productos secundarios (tales como dialcoholes resultantes de la reacción del grupo epoxi con agua y la posterior inactivación de la molécula orgánica para la reacción de injertación). Además, las condiciones de pH básico resultan preferentes debido a la naturaleza de algunos polímeros básicos, tales como polisacáridos, los cuales son más estables bajo condiciones básicas que bajo condiciones ácidas. De hecho, bajo condiciones de pH ácido, los polisacáridos pueden experimentar una reacción de hidrólisis y por lo tanto mostrar diferentes propiedades poliméricas, o pueden resultar definitivamente dañados.

Tras la reacción de injertación del polímero soluble en agua con la molécula orgánica, dicho polímero hidrosoluble funcionalizado seguidamente puede utilizarse para recubrir el soporte basado en fibra, utilizando cualquier tipo de tratamiento superficial de la tecnología del recubrimiento. La capa de recubrimiento se aplica sobre el soporte basado en fibra, produciendo de esta manera, en una única etapa rápida en la máquina industrial, un soporte que muestra la funcionalidad deseada y una barrera entre la silicona y el soporte.

Por lo tanto, el producto producido mediante el procedimiento descrito presenta en la superficie de la red, funcionalidades vinílicas o hidruro de silicona o silanol, que permiten un mejor anclaje de la silicona durante la posterior etapa de siliconado.

Por simplicidad, el polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades hidroxilo o de amino primario-secundario se denomina en lo sucesivo con la abreviatura "PH". La expresión "PH funcionalizado" se utilizará para referirse a productos de la reacción entre PH y la molécula orgánica indicada anteriormente.

La fórmula de la molécula orgánica seleccionada para funcionalizar el polímero soluble en agua que contiene funcionalidades hidroxilo o de amino primario-secundario ventajosamente es una de las siguientes:



en las que R=cadena de carbonos $-(\text{C})_x$ lineal, ramificada y/o cíclica, o una cadena polidimetilsiloxano $(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_y$ o la combinación de las dos cadenas $(-\text{C})_z(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_y$, que también pueden contener heteroátomos (X) como parte de la estructura de cadena $-\text{C}-\text{X}-\text{C}-$ o como grupo lateral de la estructura de cadena $-\text{C}(\text{X})-$, y en la que R^2 =hidroxilo $(-\text{OH})$, átomo de hidrógeno (H) , alquilo, alcoxi tal como, por ejemplo, metoxi $(-\text{O}-\text{CH}_3)$, etoxi $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$, propoxi $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$, y combinaciones de los mismos.

En una realización preferente, x se encuentra comprendido entre 1 y 25, y más ventajosamente entre 5 y 12.

En una realización preferente, y se encuentra comprendido entre 1 y 15, y más ventajosamente entre 1 y 8.

En una realización preferente, z se encuentra comprendido entre 1 y 15, y más ventajosamente entre 1 y 8.

En una realización preferente, j se encuentra comprendido entre 1 y 15, y más ventajosamente entre 1 y 8.

En las dos fórmulas anteriormente indicadas, "C-O-C" representa un éter cíclico saturado de tres elementos.

En una realización preferente, el grupo $-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ puede seleccionarse de entre el grupo que comprende $-\text{Si}(\text{OH})_3$, $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_3)$, $-\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Si}(\text{H})_2(\text{CH}_3)$, $-\text{SiH}_3$, $-\text{Si}(\text{OR}^3)_3$, $-\text{Si}(\text{OR}^3)_2(\text{CH}_3)$, $-\text{Si}(\text{OR}^3)(\text{CH}_3)_2$, en el que R^3 son grupos seleccionados de entre $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ y combinaciones de los mismos.

En una realización preferente de la invención, la molécula orgánica utilizada para la reacción de injertación del polímero hidrosoluble se selecciona de entre el grupo que consiste de: 2-viniloxirano, 1,2-epoxi-4-penteno, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-6-hepteno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-8-noneno, 1,2-epoxi-9-deceno, 1,2-epoxi-10-undeceno, 1-aliloxi-2,3-epoxipropano, 1-aliloxi-3,4-epoxibutano, 1-aliloxi-2,3-epoxipentano, 1-aliloxi-2,3-epoxihexano, 1-aliloxi-2,3-epoxiheptano, 1-aliloxi-2,3-epoxioctano, 1-aliloxi-2,3-epoxinonano, 1-aliloxi-2,3-epoxidecano, 1-aliloxi-2,3-epoxiundecano, glicidoxipropil trimetoxisilano, glicidoxipropil trietoxisilano, glicidoxipropil trisiloxano.

Dicha molécula orgánica ventajosamente es 1,2-epoxi-9-deceno ó 1-aliloxi-2,3-epoxipropano.

En una realización preferente, dicha molécula orgánica representa entre 0,1% y 20% en peso del peso de PH, más ventajosamente entre 0,1% y 10% y todavía más ventajosamente entre 0,1% y 5%. Todavía más ventajosamente, la molécula orgánica representa 1% en peso del peso de PH. El control de la tasa de injertación permite, de esta manera, el control posterior del anclaje de la silicona, y ello está asistido por la presencia de la funcionalidad vinílica o de hidruro de silicona o de silanol.

El PH funcionalizado preferentemente supone por lo menos 1% en peso de la capa de recubrimiento del soporte basado en celulosa y/o fibra sintética, ventajosamente por lo menos 5%, y todavía más ventajosamente entre 20% y 100%.

La capa de celulosa que forma el soporte según la invención típicamente muestra un peso de entre 30 y 160 g/m², preferentemente de entre 55 y 140 g/m², y todavía más ventajosamente del orden de 58 g/m². En una realización particular, el peso del soporte corresponde al peso de las fibras. Por lo menos una superficie de dicho soporte se recubre con la capa de recubrimiento indicada, en una cantidad de entre 0,2 y 20 g/m², preferentemente de 1 g/m².

El soporte según la presente invención puede prepararse mediante el método siguiente:

- Formación de una lámina basada en celulosa y/o fibra sintética, con o sin un procedimiento de formación de pergamino.
- Funcionalización de por lo menos un polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales hidroxilo o de amino primario-secundario, mediante la injertación de por lo menos una molécula orgánica que comprende por lo menos un grupo epoxi y por lo menos un grupo funcional R¹, en el que R¹ puede seleccionarse de entre un grupo vinilo, o por lo menos un grupo -Si(R²)₃ funcional y en el que R²=átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de los mismos. Dicha molécula orgánica es capaz de formar enlaces covalentes con los grupos funcionales hidroxilo o de amino primario-secundario del PH.
- Recubrimiento del soporte de celulosa y/o fibra sintética, mediante métodos conocidos por el experto en la materia, con por lo menos un PH funcionalizado; esta etapa ventajosamente se lleva a cabo a una temperatura de entre 20°C y 95°C, preferentemente de entre 50°C y 70°C.
- Calandrado o supercalandrado del soporte, en caso necesario.

En una realización particular de la invención, puede utilizarse un compuesto de clorohidrina como precursor de la molécula orgánica. En efecto, el compuesto de clorohidrina reacciona bajo condiciones básicas, formando un compuesto epoxi. Por lo tanto, el polímero hidrosoluble todavía se encuentra injertado con una molécula que contiene un grupo funcional epoxi. La conversión de grupo funcional clorohidrina en grupo epoxi puede llevarse a cabo antes o durante la reacción de injertación.

Todavía según dicha realización particular, una molécula orgánica que comprende un grupo epoxi puede obtenerse a partir de un compuesto que contiene un grupo clorohidrina, bajo condiciones alcalinas acuosas. De hecho, la clorohidrina reacciona fácilmente con agua bajo condiciones alcalinas. Sin embargo, puede convertirse en epoxi y de esta manera resultar "activado" por una reacción prequímica. El ácido clorhídrico, que es un producto secundario de dicha pre-reacción, y puede convertirse en una sal (por ejemplo cloruro sódico, gracias a las condiciones alcalinas obtenidas mediante la adición de hidróxido sódico). La molécula orgánica que comprende un grupo epoxi y que se ha obtenido a partir del precursor clorohidrina muestra la misma reactividad que una molécula orgánica que comprende un grupo epoxi que no requiere preactivación. El precursor clorohidrina puede resultar ventajoso en el aspecto de que es más estable químicamente durante el tiempo y muestra una toxicidad más baja que los compuestos epoxi.

Según un método preferente, se funcionaliza el PH a una temperatura de entre 20°C y 95°C, preferentemente de entre 80°C y 95°C, en fase acuosa, y finalmente en presencia de un ácido o base orgánico o inorgánico como catalizador. De hecho, la adición de un ácido o base orgánico o inorgánica puede resultar necesaria en el caso de que el PH no sea ya ácido o básico.

Entre las técnicas de recubrimiento conocidas por el experto en la materia también se incluyen el prensado de encolado, el prensado de encolado con dosificador, el recubrimiento de Foulard, el recubrimiento con rodillos, el recubrimiento con barra "Champion", recubrimiento con barra "Meyer", el recubrimiento por cuchilla de aire, el recubrimiento de fotograbado, el recubrimiento con cuchilla raspadora, el recubrimiento con cuchilla deslizante, el recubrimiento de cortina monocapa y multicapa, el recubrimiento por rodillo invertido, el recubrimiento por pulverización, el recubrimiento por atomización, el recubrimiento con sistema de aplicación de líquidos (SAL), el recubrimiento con rodillo de recubrimiento inferior, el recubrimiento con espuma y cualquier procedimiento de recubrimiento de superficie.

La presente invención se refiere además a un soporte basado en celulosa y/o fibra sintética del que por lo menos una superficie se recubre con una capa que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales hidroxilo o de amino primario-secundario, por lo menos algunos de los cuales han sido funcionalizados previamente o después de la etapa de recubrimiento con por lo menos un compuesto orgánico. Dicho compuesto orgánico contiene:

- por lo menos un grupo funcional epoxi, y
- por lo menos un grupo R^1 , en el que R^1 es un grupo vinilo o por lo menos un grupo funcional $-Si(R^2)_3$ y en el que R^2 =átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de los mismos.

Además, la presente invención se refiere al procedimiento asociado a dicho soporte.

De manera general, un soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según la invención se tratará en una etapa de silicona para la utilización en soportes, por ejemplo para etiquetas autoadhesivas, cintas adhesivas y pergamino vegetal, por ejemplo. Se siliconará mediante cualesquiera de los métodos conocidos por el experto en la materia.

En general, la presente invención consiste en la funcionalización de un polímero hidrosoluble que contiene grupos funcionales amino o hidroxilo con una molécula que presenta una función epoxi mediante la utilización de un procedimiento basado en el agua, y en la aplicación del polímero funcionalizado sobre un soporte basado en celulosa y/o fibra sintética mediante una técnica de recubrimiento basada en el agua. La presente invención contrasta con la técnica anterior, que consiste en la injertación de una molécula directamente (o disuelta en solventes orgánicos) en el soporte celulósico o en la preinjertación de una molécula en polímeros utilizando reacciones en solventes orgánicos, seguido del recubrimiento de los polímeros injertados resultantes en el sustrato celulósico.

REALIZACIONES EJEMPLARES DE LA INVENCION

La invención misma y las ventajas que ofrece se explicarán en mayor detalle en la descripción siguiente de realizaciones ejemplares y haciendo referencia a las figuras siguientes.

La figura 1 representa la reacción de alquilación, en un medio acuoso a un pH básico o ácido, entre un polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades hidroxilo y una molécula orgánica que comprende tanto una función epoxi como un grupo funcional seleccionado de entre, por ejemplo, Si-H, Si-OH o vinilo. En este caso particular, el almidón es el polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades hidroxilo, mientras que la molécula que presenta una funcionalidad epoxi se refiere a la fórmula general: $H_2C-Q-CH(R)-R^1$.

La figura 2 representa la reacción de alquilación, en un medio acuoso a un pH básico o ácido, entre un polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades de amino primario y/o secundario y una molécula orgánica que comprende tanto una función epoxi como un grupo funcional seleccionado de entre, por ejemplo, Si-H, Si-OH o vinilo. En este caso particular, la polietilenimina es el polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades de amino primario y secundario, mientras que la molécula que presenta una funcionalidad epoxi se refiere a la fórmula general: $H_2C-Q-CH(R)-R^1$.

Ejemplos

Método para preparar el papel glassine según la invención:

Se prepara una lámina que consiste de 100% de fibras de celulosa mediante métodos conocidos por el experto en la materia. El soporte utilizado en los ejemplos es el producto comercial Silca Classic Yellow 59 g/m² (de Ahlstrom); para la producción de las muestras indicadas en los ejemplos, el soporte no ha sido recubierto con la formulación estándar, sino con las formulaciones indicadas en los Ejemplos 1 y 2. En el caso del papel estándar, se ha utilizado sin modificación Silca Classic Yellow de grado comercial.

Fuera de línea de la máquina industrial, el polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades de amino primario-secundario o hidroxilo se funcionaliza con una molécula orgánica mediante la utilización de los métodos de los Ejemplos 1 y 2. Tras la reacción de funcionalización, la solución de polímero puede mezclarse con otros productos utilizados comúnmente en la presente aplicación (por ejemplo: arcillas, pigmentos, látex, polímeros y/o aditivos), diluidos en agua hasta el contenido de sólidos deseado y remitidos a la máquina industrial para la etapa de recubrimiento.

La mezcla que contiene el polímero hidrosoluble funcionalizado seguidamente se aplica en una superficie del soporte mediante recubrimiento (1 g/m²), preferentemente mediante prensado de encolado con dosificador.

A continuación, se seca el soporte, se humecta nuevamente y se somete a supercalandrado.

Ejemplo 1:

5 Reacción de funcionalización de un polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades de amino primario y/o secundario y preparación de la receta de recubrimiento

En el presente ejemplo, polietilenimina es el polímero que contiene funcionalidades de amino primario y/o secundario, ya que contiene ambas funcionalidades en la misma estructura de polímero.

10 La polietilenimina comercial *Polymin P* (de Basf) se presenta en forma de una solución en agua con un contenido de sólidos de 50% p/p. Con el fin de reducir la viscosidad de la solución, *Polymin P* se diluyó con agua hasta un contenido de sólidos de 20%. Para la reacción de injertación, se añadió lentamente una cantidad de 2% p/p de 1,2-epoxi-9-deceno puro (de Sigma-Aldrich), en relación al peso de *Polymin P* seco, a la solución de polímero bajo
15 agitación vigorosa. La molécula orgánica 1,2-epoxi-9-deceno es un líquido que no es soluble en agua, de manera que se requiere una agitación con vórtex para crear una emulsión de 1,2-epoxi-9-deceno en la solución de polímero, formando una solución turbia. Debido al hecho de que *Polymin P* en solución ya presenta un pH de entre 11 y 13, no resulta necesaria la adición de una base para incrementar el pH para catalizar la reacción. La solución se calentó a 90°C y se mantuvo a esta temperatura bajo agitación durante una hora. A continuación, se neutralizó el pH de la
20 solución mediante la adición de una solución en agua de ácido sulfúrico.

A continuación, se añadió a la solución 20% p/p de CMC y 5% p/p de glioxal en relación con el peso de *Polymin P*. A continuación, se diluyó la solución con agua hasta un contenido de sólidos final de 8% p/p. Finalmente, se transfirió la solución al aparato de recubrimiento para la etapa de recubrimiento. Se añadió CMC a la formulación de
25 recubrimiento en forma de un modificador de viscosidad con el fin de mejorar las propiedades de formación de película y la retención de agua de la formulación de recubrimiento. Se añadió glioxal como agente entrecruzante para la formulación de recubrimiento.

Ejemplo 2:

30 Reacción de funcionalización de un polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades hidroxilo y preparación de la receta de recubrimiento

En el presente ejemplo, PVA, *Celvol 20/99* (Celanese), es el polímero representativo que contiene funcionalidades hidroxilo. *Celvol 20/99* se presenta en forma de unos polvos. Se produjo una dispersión de PVA mediante agitación
35 vigorosa. A continuación, se calentó a 95°C con el fin de disolver por completo el PVA en agua. Se obtuvo una solución transparente con un contenido de sólidos de 12%. Se añadió una solución de hidróxido sódico a la solución de PVA con el fin de alcanzar un valor de pH de entre 11 y 13. Para la reacción de injertación, se añadió lentamente una cantidad de 2,5% p/p de 1,2-epoxi-9-deceno puro (de Sigma-Aldrich), en relación al peso de *Polymin P* seco, a
40 la solución de polímero bajo agitación vigorosa. La molécula orgánica 1,2-epoxi-9-deceno es un líquido que no es soluble en agua, de manera que se requiere una agitación con vórtex para crear una emulsión de 1,2-epoxi-9-deceno en la solución de polímero, formando una solución turbia. La solución se calentó a 90°C y se mantuvo a esta temperatura bajo agitación durante tres horas. A continuación, se neutralizó el pH de la solución mediante la adición
45 de una solución en agua de ácido sulfúrico. A continuación, se añadió a la solución 10% p/p de CMC y 5% p/p de glioxal en relación al peso de PVA. A continuación, se diluyó la solución con agua hasta un contenido de sólidos final de 8% p/p. Finalmente, se transfirió la solución al aparato de recubrimiento para la etapa de recubrimiento.

Ejemplo 3:

50 Anclaje de silicona en sistemas de silicona de curado a baja temperatura (CBT)

Se siliconaron con siliconas BTC papel glassine estándar (PGE) y el papel glassine producido mediante los métodos informados en los Ejemplos 1 (EJ1) y 2 (EJ2). Se compararon los resultados de anclaje de silicona. Con el fin de
55 evaluar el anclaje de la silicona, se llevó a cabo un ensayo estándar denominado de resistencia al roce ("rub-off"); este ensayo es un ensayo de abrasión, en el que se arrastra sobre un tejido abrasivo una muestra de papel siliconado, presionado bajo un peso. La capa de silicona en la superficie de la muestra puede retirarse mediante el roce. Mediante la medición de la cantidad de silicona sobre las muestras antes y después del ensayo de resistencia al roce resulta posible obtener un porcentaje de silicona que se mantiene sobre las muestras. Un porcentaje de
60 resistencia al roce de 0% indica que toda la silicona ha sido eliminada de la muestra, una adhesión muy pobre; un porcentaje de resistencia al roce de 100% indica que toda la silicona se mantuvo sobre la muestra, la adhesión es ideal. Para la aplicación antiadherente, se considera comúnmente que un valor de resistencia al roce de 75% es el límite inferior para el anclaje de la silicona. En el presente ejemplo se utilizó la formulación de silicona siguiente:

baño de formulación de silicona BTC:

Polímero: D920 (de Wacker) -18,07 g

Agente entrecruzante: XV 525 (de Wacker) -1,43 g

Catalizador: C05 (es decir, de base platino, de Wacker) -2,14 g

Depósito: 0,9 g/m²

Entrecruzamiento durante 30 segundos a 80°C en un horno de secado ventilado

La Tabla 1 muestra que el BTC presenta un valor de resistencia al roce de 18% (adhesión muy pobre de la silicona), mientras que EJ1 y EJ2 presentan valores de resistencia al roce de 96% y 97% (ambas muestras presentan propiedades de adhesión muy buenas para sistemas de silicona BTC). Por lo tanto, en el caso de papel glassine estándar no puede utilizarse la silicona BTC debido a la pobre adhesión del sistema de silicona al sustrato; por el contrario, pueden utilizarse sistemas de silicona BTC sobre papel glassine producido mediante los métodos informados en la presente invención.

Tabla 1

Muestra	PGE	EJ1	EJ2
Valor de resistencia al roce	18%	96%	97%

Ejemplo 4:

Dependencia del anclaje de la silicona de la cantidad de catalizador (es decir, platino) en la formulación de silicona

Para los sistemas de silicona curada térmicamente utilizados en la industria de antiadherentes, el catalizador utilizado es un compuesto organometálico de platino. Debido al elevado precio del platino, existe un fuerte interés en reducir su cantidad en la formulación de silicona. El primer problema observado al utilizar una cantidad reducida de catalizador es el pobre anclaje de la silicona al sustrato.

El papel glassine estándar (PGE) y el papel glassine producido mediante los métodos informados en los Ejemplos 1 (EJ1) y 2 (EJ2) han sido siliconados con una formulación de silicona estándar mediante la utilización de dos cantidades diferentes de catalizador en la formulación de silicona, y se ha sometido a ensayo el anclaje de la silicona sobre diferentes sustratos. Con el fin de evaluar el anclaje de la silicona, se llevó a cabo el ensayo de resistencia al roce (descrito en el Ejemplo 3). Para los ensayos se utilizaron las formulaciones de silicona siguientes:

baño de formulación de silicona estándar:

Polímero: 11367 (de Bluestar) -50 g

Agente entrecruzante: 12031 (de Bluestar) -2,9 g

Catalizador (60 ppm de platino): 12070 (de Bluestar) -1,56 g; o (30 ppm de platino): 12070 -0,78 g

Depósito: 0,9 g/m²

Entrecruzamiento durante 10 segundos a 160°C en horno de secado ventilado

Tal como puede observarse en la Tabla 2, se obtuvo una tasa satisfactoria de anclaje de la silicona para todas las muestras en el caso de un contenido de 60 ppm de platino de la formulación de silicona. Por el contrario, al reducir la cantidad de platino a 30 ppm, el anclaje de la silicona de las muestras EJ1 y EJ2 siguió siendo muy bueno, pero el anclaje de las BTC era pobre.

Tabla 2

	PGE	EJ1	EJ2
Resistencia al roce (60 ppm de platino)	90%	95%	98%
Resistencia al roce (30 ppm de platino)	54%	91%	93%

REIVINDICACIONES

1. Soporte basado en celulosa y/o fibra sintética del que por lo menos una superficie se recubre con una capa que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales hidroxilo o de amino primario-secundario, por lo menos algunos de los cuales han sido previamente funcionalizados con por lo menos un compuesto orgánico, en el que dicho compuesto orgánico contiene:
- 5 - por lo menos un grupo funcional epoxi, y
- por lo menos un grupo R^1 , en el que R^1 es un grupo funcional vinilo o por lo menos un grupo funcional - $Si(R^2)_3$ y en el que R^2 =átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de los mismos.
- 10 2. Soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según la reivindicación 1, en el que el soporte basado en fibra es un soporte de celulosa.
- 15 3. Soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según la reivindicación 1, en el que el polímero hidrosoluble que presenta grupos funcionales hidroxilo se selecciona de entre el grupo que comprende polisacáridos naturales y modificados, tales como almidón, CMC, alginato, quitosano, pectina, quitina, glucógeno, arabinosilano, polímeros sintéticos tales como poli(alcohol vinílico), copolímeros hidrolizados o parcialmente hidrolizados de acetato de vinilo, que pueden obtenerse mediante, por ejemplo, la hidrólisis de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) o cloruro de vinilo-acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona-acetato de vinilo y anhídrido maleico-acetato de vinilo.
- 20 4. Soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según la reivindicación 1, en el que el polímero hidrosoluble que presenta grupos funcionales hidroxilo es el almidón.
- 25 5. Soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según la reivindicación 1, en el que el polímero hidrosoluble que presenta grupos funcionales de amino primario-secundario se selecciona de entre el grupo que comprende polietilenimina, polialilamina, quitosano, poliacrilamida, poliacrilamida parcial o totalmente hidrolizada, polivinilamina parcial o totalmente hidrolizada y poliaminas basadas en amino-etil-piperazina.
- 30 6. Soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según la reivindicación 1, en el que la molécula orgánica corresponde a cualquiera de las fórmulas siguientes:
- 35
$$\begin{array}{l} H_2C-O-CH(R)-CH=CH_2 \\ H_2C-O-CH(R)-Si(R^2)_3 \end{array}$$
- en las que R=cadena de carbonos lineal, ramificada y/o cíclica o cadena polidimetilsiloxano que puede contener heteroátomos, y R^2 =átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de los mismos.
- 40 7. Soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según la reivindicación 1, en el que dicha molécula orgánica se selecciona de entre el grupo que consiste de: 2-viniloxirano, 1,2-epoxi-4-penteno, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-6-hepteno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-8-noneno, 1,2-epoxi-9-deceno, 1,2-epoxi-10-undeceno, 1-aliloxi-2,3-epoxipropano, 1-aliloxi-3,4-epoxibutano, 1-aliloxi-2,3-epoxipentano, 1-aliloxi-2,3-epoxihexano, 1-aliloxi-2,3-epoxiheptano, 1-aliloxi-2,3-epoxioctano, 1-aliloxi-2,3-epoxinonano, 1-aliloxi-2,3-epoxidecano, 1-aliloxi-2,3-epoxiundecano, glicidoxipropil-trimetoxisilano, glicidoxipropil-trietoxisilano y glicidoxipropil-trisiloxano.
- 45 8. Soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según la reivindicación 1, en el que dicha molécula orgánica representa entre 0,1% y 20% en peso del polímero hidrosoluble, preferentemente 1%.
- 50 9. Soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según la reivindicación 1, en el que el polímero hidrosoluble funcionalizado representa por lo menos 1% en peso de la capa de recubrimiento del soporte basado en fibra, ventajosamente entre 20% y 100%.
10. Soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según la reivindicación 1, en el que la capa de recubrimiento del soporte basado en fibra se deposita en una cantidad de entre 0,2 y 20 g/m², preferentemente 1 g/m².
- 55 11. Soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según la reivindicación 1, en el que el peso de las fibras es de entre 30 y 160 g/m², preferentemente de entre 55 y 140 g/m², y preferentemente del orden de 58 g/m².
- 60 12. Método para producir un soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas siguientes:
-formación de una lámina basada en celulosa y/o fibra sintética, con o sin un procedimiento de formación de pergamino,

- 5 -funcionalización de por lo menos un polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales hidroxilo o de amino primario-secundario, mediante la inyección de por lo menos una molécula orgánica que comprende por lo menos un grupo epoxi y por lo menos un grupo funcional R^1 , en el que R^1 puede seleccionarse de entre un grupo vinilo, o por lo menos un grupo $-Si(R^2)_3$ funcional y en el que R^2 =átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de los mismos,
 -recubrimiento del soporte basado en celulosa y/o fibra sintética con por lo menos un polímero hidrosoluble funcionalizado,
 -calandrado o supercalandrado del soporte, en caso necesario.
- 10 13. Método según la reivindicación 12, en el que la molécula orgánica se prepara a partir de un precursor clorohidrina.
14. Método según la reivindicación 12, en el que el polímero hidrosoluble se funcionaliza a una temperatura de entre 20°C y 95°C, preferentemente de entre 80°C y 95°C, en un medio acuoso y finalmente en presencia de un
 15 ácido o base orgánico o inorgánico.
15. Método según la reivindicación 12, en el que entre las técnicas de recubrimiento se incluyen el prensado de encolado, el prensado de encolado con dosificador, el recubrimiento de Foulard, el recubrimiento con rodillos, el
 20 recubrimiento con barra "Champion", recubrimiento con barra "Meyer", el recubrimiento por cuchilla de aire, el recubrimiento de fotograbado, el recubrimiento con cuchilla raspadora, el recubrimiento con cuchilla deslizante, el recubrimiento de cortina monocapa y multicapa, el recubrimiento por rodillo invertido, el recubrimiento por pulverización, el recubrimiento por atomización, el recubrimiento con sistema de aplicación de líquidos (SAL), el recubrimiento con rodillo de recubrimiento inferior, el recubrimiento con espuma y cualquier procedimiento de recubrimiento de superficie.
- 25 16. Método según la reivindicación 12, en el que el recubrimiento del soporte basado en celulosa y/o fibra sintética se lleva a cabo a una temperatura de entre 20°C y 95°C, preferentemente de entre 50°C y 70°C.
- 30 17. Utilización del soporte basado en celulosa y/o fibra sintética según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para el siliconado.

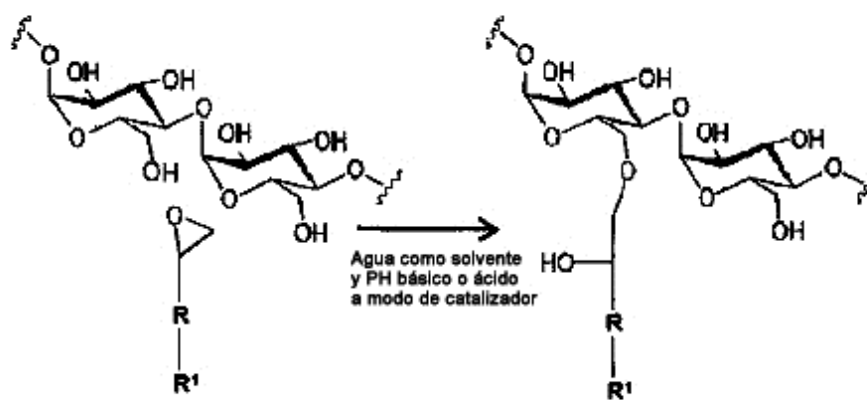


Figura 1

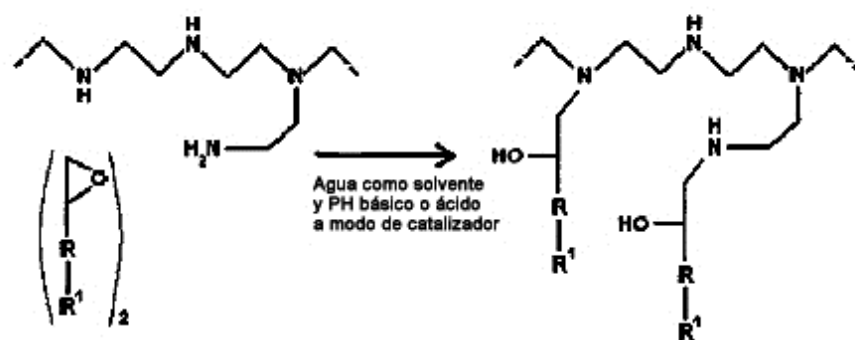


Figura 2