

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 968**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00	(2006.01) C09D 171/02	(2006.01)
C09D 201/02	(2006.01) C08J 7/04	(2006.01)
C09D 101/26	(2006.01) C09J 7/02	(2006.01)
C09D 103/02	(2006.01) D21H 17/34	(2006.01)
C09D 103/06	(2006.01) D21H 17/46	(2006.01)
C09D 103/08	(2006.01) D21H 19/10	(2006.01)
C09D 105/08	(2006.01) D21H 19/20	(2006.01)
C09D 129/04	(2006.01) D21H 19/24	(2006.01)
C09D 133/26	(2006.01) D21H 19/32	(2006.01)
C09D 139/02	(2006.01) D21H 27/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2009 E 12191608 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2574643**

54 Título: **Composición de revestimiento de liberación, material de base y procedimiento de producción de un material de base, y agente de tratamiento de superficie para un material de base y utilización de un agente de tratamiento de superficie**

30 Prioridad:

03.06.2008 FI 20085543

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

30.03.2016

73 Titular/es:

UPM-KYMMENE CORPORATION (100.0%)
Alvar Aallon katu 1
00100 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

KOSKINEN, KAJ;
RISSANEN, MIKKO;
TANI, PETRI;
KIVIVASARA, JUKKA;
KOSKINEN, TIMO;
KOSONEN, HARRI;
POHJOLA, LEILA;
SAARINEN, JARKKO;
SEPPÄLÄ, JUKKA y
SALMINEN, ARTO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 564 968 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento de liberación, material de base y procedimiento de producción de un material de base, y agente de tratamiento de superficie para un material de base y utilización de un agente de tratamiento de superficie.

Una composición de revestimiento de liberación, un material de base y un procedimiento de producción de un material de base, y un agente de tratamiento de superficie para un material de base y una utilización de un agente de tratamiento de superficie

La presente invención se refiere a un agente de tratamiento de superficie, a una composición de revestimiento de liberación, a un material de base y a un procedimiento de producción de un material de base. La presente invención también se refiere a una utilización de un agente de tratamiento de superficie.

Los recubrimientos de liberación, tales como recubrimientos de silicona, se han utilizado para mejorar propiedades de desprendimiento de un sustrato, tal como un papel, película o un sustrato de papel recubierto con plástico. El recubrimiento de silicona puede formar una capa de liberación para un revestimiento de liberación, o el recubrimiento de silicona puede ser, por ejemplo, una capa funcional de un papel de horno.

Cuando la producción de productos de soporte de etiqueta de alta calidad, es decir revestimientos de liberación, se desea con buena adhesión de silicona y baja separación por roce de la silicona, debe prestarse especial atención a la calidad del material de base no siliconado. Convencionalmente, se han requerido revestimientos de liberación de alta calidad y un buen control de la adhesión de silicona. Desarrollos en productos de etiqueta dan como resultado demandas cada vez más exigentes en los revestimientos de liberación.

Medidas esenciales de la calidad del revestimiento de liberación son la adhesión del recubrimiento de silicona al material de base y la falta de picaduras debida a una penetración de silicona excesiva. La minimización de la cantidad de recubrimiento de silicona es también un objetivo fundamental con respecto a los aspectos económicos.

Es posible preparar la superficie que va a tratarse utilizando procedimientos o bien físicos o bien químicos. El propósito de ambos procedimientos es ajustar la penetración del recubrimiento de silicona en la estructura de poros del material de base y la adhesión de la capa de silicona de una manera controlada. Cuando el material de sustrato del revestimiento de liberación está compuesto por papel, la técnica de trabajo físico más importante es el calandrado del papel, en el que se utilizan calor y presión para comprimir las fibras en una red más compacta con menos poros.

Proseguir con revestimientos de liberación libres de picaduras que se han recubierto con bajas cantidades de silicona ha conducido a nuevos procedimientos de preparación. Con los nuevos procedimientos de preparación, ha mejorado la calidad del revestimiento de liberación y ha disminuido el consumo de silicona sin sacrificar la calidad del producto final. Sin embargo, algunos nuevos procedimientos de fabricación pueden conducir a problemas con el anclaje de silicona, y se ha observado una grave separación por roce del recubrimiento de silicona.

Un motivo para el escaso anclaje de silicona es que ha aumentado la velocidad de las máquinas de recubrimiento, que se han utilizado para formar un recubrimiento de liberación, tal como una capa de liberación. Esto significa que los compuestos de la capa de liberación deben anclarse a la superficie de un material de base de manera relativamente rápida, es decir la reticulación debería tener lugar bastante rápido. Además, un objetivo es reducir la cantidad de catalizador de platino que es un objetivo contradictorio con respecto a la reticulación rápida.

La publicación WO 2005/071161 aborda el problema de anclaje. La publicación da a conocer un soporte basado en fibra de celulosa destinado a siliconarse. La publicación sugiere que un soporte basado en fibras de celulosa se injerta con por lo menos una molécula orgánica dotada de un grupo funcional que puede crear un enlace covalente con los grupos funcionales OH libres de la celulosa, y la molécula orgánica comprende un grupo funcional vinílico. Se utiliza éter de petróleo como disolvente para el agente de injerto.

Sin embargo, hay muchos inconvenientes que están relacionados con la utilización de monómeros o moléculas reactivas pequeñas. Pueden penetrar en el soporte, y como son compuestos volátiles con un bajo peso molecular, pueden presentar un olor desagradable y ser irritantes. Los monómeros no reactivos o las moléculas reactivas pequeñas pueden también migrar y de ese modo, impedir que el agente de desprendimiento, habitualmente un agente de siliconado, se adhiera a la superficie del sustrato y, por tanto, la capa de liberación se despegue de la superficie del sustrato, es decir tiene lugar separación por roce.

Un inconveniente que se refiere a la realización práctica del injerto es que se utiliza el éter de petróleo como disolvente para el agente de injerto; no puede utilizarse a nivel industrial éter de petróleo en una máquina de papel porque es un disolvente orgánico volátil. Otro inconveniente que se refiere a la realización práctica es que los procesos de las fábricas de papel se basan en sistemas acuosos. Cuando se añaden los monómeros o las moléculas reactivas pequeñas a agua, su capacidad de creación de enlace covalentes disminuye drásticamente en

un corto periodo de tiempo porque los monómeros reaccionan con agua y se convierten por tanto en compuestos menos reactivos. Por otro lado, si se añaden disolventes volátiles al proceso, se requieren inversiones caras para la recogida y el reciclado de disolventes. Además, pueden utilizarse productos de etiqueta en el envasado de productos alimenticios, y por tanto, es inaceptable cualquier cantidad de disolvente o residuo monomérico.

La publicación US 2007/004859 (A1) da a conocer un agente de imprimación para separar papeles y películas, en el que se recubren películas y papeles de liberación con una imprimación que contiene un poli(alcohol vinílico) modificado con silano y un H-siloxano antes del recubrimiento con un recubrimiento de liberación de silicona adhesivo. La publicación US 2006/204703 (A1) da a conocer películas o papeles de liberación con propiedades mejoradas, que se preparan empleando un aglutinante que es un polímero de poli(alcohol vinílico) que contiene grupo silano hidrolizado parcial o totalmente derivado de un polímero de éster vinílico que contiene restos de éster 1-alkilvinílico.

El objetivo de la presente invención es introducir productos para solucionar los problemas mencionados anteriormente. Además, con esta invención es posible utilizar nuevas formulaciones que han sido imposibles de utilizar anteriormente. El revestimiento de liberación de la presente invención se da a conocer en la reivindicación 1 independiente.

En la descripción de la presente invención, se utilizarán ciertos términos principales. La figura 1 explica la estructura de un revestimiento de liberación según la invención. La composición de revestimiento de liberación comprende un sustrato 1, una capa de tratamiento de superficie 2 y una capa de liberación 3. El sustrato se refiere a un sustrato de papel, un sustrato de película o un sustrato de papel recubierto con película (plástico). El sustrato de papel puede recubrirse, encolarse o tratarse en superficie de otro modo. El material 4 de base es un sustrato que comprende una capa de tratamiento de superficie. La capa de tratamiento de superficie comprende el agente de tratamiento de superficie que comprende por lo menos un copolímero de bloque o injerto funcionalizado en las cadenas laterales o en los extremos con grupos que pueden reaccionar con un recubrimiento de silicona. El revestimiento 5 de liberación se refiere a un producto que incluye el sustrato, la capa de tratamiento de superficie sobre la superficie del sustrato, y el recubrimiento de silicona encima de la capa de tratamiento de superficie. El recubrimiento de silicona puede estar basado en, por ejemplo, una silicona que contiene disolvente, silicona libre de disolvente, silicona de curado con UV o una silicona en emulsión. Según la invención, el agente 6 de tratamiento de superficie se forma totalmente o es una parte de la capa de tratamiento de superficie o se extiende como una imprimación directamente sobre la superficie del sustrato o sobre una capa, tal como un recubrimiento o una cola, sobre la superficie del sustrato.

La presente invención proporciona un agente de tratamiento de superficie novedoso y una composición en la que se mejora la adhesión de silicona y se impide la separación por roce de silicona. Cuando se aplica el agente de tratamiento de superficie sobre un sustrato, tal como un papel, una película o un sustrato recubierto con película, se forma un material de base. La capa de tratamiento de superficie de un material de base puede formar enlaces covalentes en la superficie de contacto entre el recubrimiento de silicona y la capa de tratamiento de superficie. La mejora de la adhesión se basa en una estructura que comprende un resto o restos que son compatibles con un sustrato y/o un recubrimiento sobre la superficie del sustrato, y un resto o restos que son reactivos o por lo menos compatibles con el recubrimiento de silicona.

El agente de tratamiento de superficie novedoso se basa en un polímero funcionalizado que puede unirse con el recubrimiento de silicona. Esto proporciona una mejora importante en comparación con las soluciones anteriores en las que la adhesión del recubrimiento de silicona se ha basado en fuerzas débiles y entrelazamientos físicos. El polímero funcionalizado comprende una estructura principal polimérica, a la que se han unido unidades funcionales, tales como grupos funcionales o cadenas poliméricas. La estructura principal polimérica puede ser soluble en agua, dispersable en agua, o emulsionable en agua. La estructura principal polimérica soluble en agua puede obtenerse a partir de un polímero portador soluble en agua, tal como poli(alcohol vinílico), polietilenglicol, poli(óxido de etileno), polivinilamina, almidón, éster de almidón, éter de almidón, carboximetilcelulosa, éter de carboximetilcelulosa, éster de carboximetilcelulosa, quitosano, goma xantana o poli(acrilamida). Un polímero portador preferido es poli(alcohol vinílico).

Gracias a su estructura, la estructura principal polimérica del polímero portador garantiza que el agente de tratamiento de superficie no penetra profundo en un sustrato; la estructura principal polimérica comprende cadenas bastante largas que pueden permanecer sobre la superficie del sustrato. Además, cuando se modifica un polímero portador injertando monómeros en su estructura, el compuesto químico final no contiene cantidades significativas de monómeros.

El polímero formado de la invención es un copolímero de bloque o injerto soluble en agua, dispersable en agua o emulsionable en agua. Se produce un copolímero de injerto uniendo grupos funcionales o cadenas poliméricas a la estructura principal de un polímero. Los grupos funcionales o las cadenas poliméricas pueden formar enlaces covalentes y reaccionar con un recubrimiento de silicio mediante una reacción de hidrosilación. Se produce un copolímero de bloque uniendo bloques de polímero funcional a los extremos de una cadena polimérica de esqueleto para formar una estructura de copolímero de bloque.

Además de la estructura principal polimérica dotada de bloques o grupos terminales o cadena lateral, es posible que el agente de tratamiento de superficie comprenda otros polímeros, tales como polímeros solubles en agua, que pueden seleccionarse de los mismos polímeros que los polímeros portadores. También es posible añadir pigmentos, tales como pigmentos orgánicos o inorgánicos, al agente de tratamiento de superficie.

Los grupos terminales o de cadena lateral de un polímero de esqueleto injertado funcionalmente pueden presentar una fórmula general (I) $R^1R^3R^4O$ o (II) R^1R^3O- . En las fórmulas generales (I) y (II), R^1 es un aldehído o una cetona de

forma $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$, un hidruro de silano de forma $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{|}}{\text{Si}}}\text{—}$ o una estructura insaturada de forma $\text{CR}^5_2=\text{CR}^2$, en la que R^2 y R^5 pueden representar H, una cadena de alquilo $\text{C}_1\ldots\text{C}_{20}$, una cadena de alqueno $\text{C}_1\ldots\text{C}_{20}$, una cadena de ácido graso $\text{C}_1\ldots\text{C}_{20}$ o una cadena de éster de ácido graso $\text{C}_1\ldots\text{C}_{10}$. En las fórmulas generales (I) y (II), R^3 representa una cadena de alquilo o alqueno $\text{C}_1\ldots\text{C}_{20}$ lineal o ramificada, posiblemente sustituida o un grupo $-\text{OSiR}_2^6\text{O}$. En la fórmula general (I), R^4 representa el grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). Los grupos R^6 unidos al átomo de silicio pueden ser grupos hidroxilo, cadenas de alquilo o alcoxilo $\text{C}_1\ldots\text{C}_{20}$.

La unidad estructural recurrente del bloque funcional en un polímero de esqueleto soluble en agua formado por

medio de bloques funcionales presenta la forma $\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{---R}^1\text{---} \\ | \\ \text{R}^3 \end{array}$. En la fórmula general, R^1 representa una cadena de alquilo $\text{C}_1\ldots\text{C}_{20}$, cadena de alqueno o el grupo $(-\text{SiO}-)$. R^2 y R^3 pueden representar hidrógeno, el grupo hidroxilo $(-\text{OH})$, el grupo hidruro de silano ($\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{|}}{\text{Si}}}\text{—}$), un grupo alcoxilo $\text{C}_1\ldots\text{C}_{20}$, un grupo alqueno $\text{C}_1\ldots\text{C}_{20}$ o un grupo acilo $\text{C}_1\ldots\text{C}_{20}$ insaturado.

En la práctica, los grupos terminales o de cadena lateral del copolímero de injerto se forman en una reacción entre el polímero portador y la sustancia de injerto. La sustancia de injerto puede ser, por ejemplo, una de las sustancias enumeradas a continuación. Sin embargo, el agente de tratamiento de superficie puede comprender productos finales de reacciones entre diferentes polímeros portadores y sustancias de injerto.

Las sustancias de injerto pueden ser:

La molécula orgánica utilizada como sustancia de injerto puede ser un alqueno halogénico insaturado, que es preferentemente fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, yoduro de vinilo, cloruro de alilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, fluoruro de alilo o yoduro de alilo.

La molécula orgánica utilizada como sustancia de injerto puede ser un compuesto que contiene átomos de silicio, que es preferentemente trimetoxivinilsilano, buteniltrietoxisilano, dimetilclorosilano, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 10-undecenildimetilclorosilano, 1-vinil-3-(clorometil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, vinildimetilsilano, vinildimetiletoxissilano, viniltetrametildisiloxano o trietoxivinilsilano.

La molécula orgánica utilizada como sustancia de injerto puede ser un ácido que es preferentemente ácido acrílico, ácido 2-propilacrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido 3-butilénico, ácido 4-penténico, ácido 2,4-pentadiénico, ácido 5-hexénico, ácido 6-hepténico, ácido 9-decénico o ácido 10-undecénico.

La molécula orgánica utilizada como sustancia de injerto puede ser un cloruro de ácido que es preferentemente cloruro de ácido acrílico, cloruro de ácido metacrílico, cloruro de ácido 4-penténico o cloruro de ácido 10-undecénico.

La molécula orgánica utilizada como sustancia de injerto puede ser un anhídrido de ácido que es preferentemente anhídrido de ácido metacrílico, anhídrido de ácido itacónico o anhídrido de ácido 4-penténico.

La molécula orgánica utilizada como sustancia de injerto puede ser un éster de ácido que es preferentemente monoéster de acrilato, un monoéster de metacrilato, monoéster de ácido itacónico, monoéster de 3-butenato, monoéster de 4-pentenoato, monoéster de 2,4-pentadienoato, monoéster de 5-hexenoato, monoéster de 6-heptenoato, monoéster de 9-decenoato o monoéster de 10-undecenoato.

Según una forma de realización ventajosa de la presente invención, el agente de tratamiento de superficie comprende una estructura principal polimérica que comprende por lo menos un grupo terminal funcional que comprende un grupo vinilo que presenta la fórmula $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Tales grupos funcionales incluyen, por ejemplo, grupos vinilo, alilo, acrílico, metacrílico, 4-pentenílico y 10-undecenílico.

El polímero portador que se ha injertado para contener grupos terminales funcionales que comprenden el grupo vinilo puede prepararse en una reacción entre un polímero, tal como un polímero soluble en agua, y una sustancia de injerto, tal como un ácido, un cloruro de ácido o un anhídrido de ácido. El grado de sustitución puede ser como

máximo del 50% en moles. No es necesario que el grado de sustitución sea alto porque el agente de tratamiento de superficie puede permanecer sobre la superficie del sustrato, y por tanto las cadenas injertadas están disponibles para formar en laces con el agente de desprendimiento, tal como un agente de desprendimiento de silicio.

5 Por ejemplo, el agente de tratamiento de superficie puede obtenerse a partir de una reacción entre poli(alcohol vinílico) y una sustancia de injerto, tal como cloruro de 10-undecenilo, de cloruro 4-pentenilo, cloruro de ácido metacrílico o cloruro de ácido acrílico. También son adecuados otros polímeros portadores enumerados anteriormente para este propósito.

10 Se aplica el agente de tratamiento de superficie sobre un sustrato en una disolución, dispersión o suspensión acuosa. Aparte del agente de tratamiento de superficie, la disolución puede contener productos químicos auxiliares y/o partículas inorgánicas. El sustrato comprende fibras para fabricar papel, es decir fibras que se obtienen habitualmente de los árboles. Con respecto al contenido en fibra del sustrato, el sustrato puede consistir principal o completamente en pasta química. Además de las fibras para fabricar papel, también son posibles fibras no derivadas de madera. El tratamiento de superficie se realiza preferentemente con una prensa encoladora de película, y después de que se seque el agente de tratamiento de superficie. Sin embargo, cualquier otro procedimiento de aplicación es viable, tal como aplicación con rodillos, pulverización o recubrimiento de cortina.

20 El sustrato típico para un revestimiento de liberación es papel, por ejemplo el papel cristal. El papel cristal se refiere a un papel que está compuesto por pasta química y cuyo gramaje es normalmente de desde 50 hasta 150 g/m². Se requiere normalmente buena transparencia del papel cristal; para un papel de 60 g/m², es normalmente de por lo menos 45, medido con luz visible (norma ISO 2469:1994). En la fabricación del papel cristal, se tritura finamente la pasta de modo que se logra un papel denso, sustancialmente no poroso. Debido a que se utiliza papel cristal como papel de base para papel de liberación, se requiere una superficie sin poros para una buena capacidad de siliconado. Puede lograrse la superficie sin poros con tratamientos de calandrado y tratamiento de superficie. El papel puede o bien calandrarse en primer lugar y luego tratarse en superficie, o bien tratarse en superficie en primer lugar y luego calandrarse. La calandria puede ser una calandria de múltiples líneas de contacto entre rodillos o una supercalandria. En la calandria, se forma por lo menos una línea de contacto entre rodillos entre un rodillo de superficie dura y una superficie opuesta suave.

30 Tras la aplicación del agente de tratamiento de superficie sobre el papel de base, se silicona el papel. Tiene lugar la reacción de hidrosilación entre la capa de tratamiento de superficie reactiva y el agente de desprendimiento que contiene silicio recubierto encima de la capa de tratamiento de superficie. Por tanto, se forma un enlace firme entre el papel y el recubrimiento de silicio. El agente de tratamiento de superficie puede constituir desde el 0,01 hasta el 100 por ciento del peso total de la capa de tratamiento de superficie. En otras palabras, puede requerirse sólo de 1 a 2 mg/m² o menos para impedir la separación por roce de silicona.

40 Sin embargo, también son posibles otros sustratos además del sustrato de papel. El sustrato puede estar compuesto por un material de película polimérico termoplástico, tal como poliésteres, ventajosamente poli(tereftalato de etileno) (PET), y poliolefinas, ventajosamente polipropileno orientado (OPP), polietileno de baja densidad (LDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE). Además, el sustrato puede estar compuesto por un papel recubierto con película.

45 Las utilizaciones del material de base incluyen una utilización para revestimientos de liberación y una utilización para papeles de horno. Sin embargo, también son posibles otras utilizaciones, en las que se requiere buena adhesión de silicio,.

A continuación, se describirá la invención por medio de ejemplos y se ilustrará haciendo referencia a los dibujos, en los que

50 la figura 1 muestra la estructura de un revestimiento de liberación según la invención,
la figura 2 muestra algunos mecanismos ventajosos según la invención, y
la figura 3 muestra algunas estructuras poliméricas ventajosas.

55 La figura 2 muestra algunos de los mecanismos ventajosos según la invención. El recubrimiento de silicona reactivo contiene preferentemente grupos de vinilsilano 7 y de hidruro de silano 8 que reticular el recubrimiento de liberación en la reacción de hidrosilación. Cuando el sustrato está compuesto por papel y se encola utilizando polímeros de encolado utilizados convencionalmente hay grupos hidroxilo que no reaccionan fácilmente con los grupos reactivos del recubrimiento de silicona. Por tanto, la interacción entre el papel y el recubrimiento de silicona sólo tiene lugar a través de enlaces de hidrógeno 12. Sin embargo, el sustrato puede recubrirse con un agente de tratamiento de superficie que contienen grupos vinílicos 10 o de hidruro de silano 11, que pueden reaccionar con el recubrimiento de silicona y formar enlaces covalentes 13 a través de la superficie de contacto.

65 Con el presente procedimiento es posible producir enlaces covalentes en la superficie de contacto entre el recubrimiento de silicona y la capa de tratamiento de superficie. Los enlaces covalentes son posibles si la capa de tratamiento de superficie contiene polímeros funcionales que pueden reaccionar con el recubrimiento de silicona.

La figura 3 muestra algunas estructuras poliméricas ventajosas que pueden utilizarse como capa de tratamiento de superficie para proporcionar una mejor adhesión entre el recubrimiento de silicona y el material de base. El revestimiento desprendible comprende un sustrato 1 que es preferentemente una película de plástico o un sustrato basado en fibras de celulosa. El sustrato puede recubrirse o encolarse con el fin de alisar la superficie de fibra porosa y minimizar el consumo de recubrimiento de silicona impidiendo una penetración excesiva de silicona en la red de fibra.

El material de base que comprende una capa de tratamiento de superficie 2 se recubre preferentemente con una capa de silicona 3, que es responsable de la delaminación fácil de etiquetas en el producto final. La adhesión de la capa de silicio al material de base puede mejorarse utilizando polímeros reactivos funcionalizados, es decir un agente de tratamiento de superficie, que comprenden tanto un resto 14 que es compatible con el sustrato, los polímeros de encolado o el recubrimiento sobre la superficie del sustrato, como un resto 15-19 que es reactivo o compatible con el recubrimiento 3 de silicona. El resto reactivo contiene preferentemente grupos terminales o de cadena lateral vinílicos 15, de hidruro de silano 17 o vinilsilano 18 que pueden reaccionar con recubrimientos de silicona en una reacción de hidrosilación. El resto compatible con silicona es preferentemente un hidrocarburo 16 oligomérico o polimérico o polisiloxano 19 que pueden mejorar la adhesión de la capa de silicio mediante mezclado y enlaces físicos.

El agente de tratamiento de superficie puede ser una parte de un recubrimiento o una cola que se aplica sobre la superficie del sustrato, o puede aplicarse el agente de tratamiento de superficie sobre la superficie del sustrato como tal. El agente de tratamiento de superficie puede aplicarse directamente a la superficie del sustrato, o encima del recubrimiento o la cola.

Ejemplo 1.

Poli(alcohol vinílico) con injerto de grupos 10-undecenilo

Se colocan poli(alcohol vinílico) seco (20 g, 0,3 mmol, grado de hidrólisis del 98%) y N-metilpirrolidona (400 ml) en un vaso de precipitados. Se disuelve el poli(alcohol vinílico) calentando la mezcla a 120°C durante 4 h. Se deja enfriar la disolución hasta temperatura ambiente con agitación. Después de haberse enfriado la disolución, se coloca bajo un flujo de nitrógeno y se añade cloruro de 10-undecenilo (2,71 g, 13,3 mmol) disuelto en N-metilpirrolidona (10 ml). Se agita la mezcla durante 15 min, tras lo cual se añaden piridina (35,2 g, 0,44 mol) y dimetilaminopiridina (5,44 g, 44,5 mmol) a la mezcla. Se deja avanzar la reacción a temperatura ambiente durante 48 h con agitación y bajo un flujo de nitrógeno. Se recoge la fase de disolución, y se precipita el polímero alimentando la disolución a acetona por medio de un embudo de goteo. Se realiza la purificación del polímero dos veces disolviendo el polímero en agua y precipitándolo en acetona. Se separa el producto de la disolución por medio de una centrifugadora. Finalmente, se seca el producto a vacío a temperatura ambiente durante 8 h.

Ejemplo 2.

Poli(alcohol vinílico) con injerto de grupos 4-pentenilo

Se colocan poli(alcohol vinílico) seco (20 g, 0,3 mmol, grado de hidrólisis del 98%) y N-metilpirrolidona (400 ml) en un vaso de precipitados. Se disuelve el poli(alcohol vinílico) calentando la mezcla a 120°C durante 4 h. Se deja enfriar la disolución hasta temperatura ambiente con agitación. Después de haberse enfriado la disolución, se coloca bajo un flujo de nitrógeno y se añade cloruro de 4-pentenilo (2,64 g, 22,2 mmol) disuelto en N-metilpirrolidona (10 ml). Se agita la mezcla durante 15 min, tras lo cual se añaden piridina (35,2 g, 0,44 mol) y dimetilaminopiridina (5,44 g, 44,5 mmol) a la mezcla. Se deja avanzar la reacción a temperatura ambiente durante 48 h con agitación y bajo un flujo de nitrógeno. Se recoge la fase de disolución y se precipita el polímero alimentando la disolución a acetona mediante un embudo de goteo. Se realiza la purificación del polímero dos veces disolviendo el polímero en agua y precipitándolo en acetona. Se separa el producto de la disolución mediante una centrifugadora. Finalmente, se seca el producto a vacío a temperatura ambiente durante 8 h.

Ejemplo 3.

Polietilenglicol funcionalizado en los extremos con grupos alilo

Se coloca polietilenglicol (30 g, 15 mmol) en un vaso de precipitados separado y se seca el polímero a vacío a 105°C durante 3 h. Tras secado a vacío, se disuelve el polietilenglicol con tetrahidrofurano (300 ml) a temperatura ambiente y se burbujea nitrógeno en la disolución durante 15 min. Se colocan hidruro de sodio (0,86 g, 36 mmol), tetrahidrofurano (50 ml) y un agitador magnético en el matraz de reacción. Se burbujea nitrógeno en la suspensión durante 15 min. Se pone la suspensión de hidruro de sodio en un baño de hielo. Se transfiere la disolución de poli(óxido de etileno) de manera inerte a la suspensión utilizando atmósfera de nitrógeno. Se pone la mezcla de reacción en un baño de aceite y se somete a reflujo durante 20 h con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Se añade bromuro de alilo (4,35 g, 36 mmol) a la mezcla de reacción de manera inerte y se somete a reflujo

adicionalmente la mezcla durante 20 h con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Se recoge la fase de disolución con una centrifugadora y se precipita el polímero con ciclohexano. Se realiza la purificación del polímero dos veces disolviendo el polímero en cloruro de metileno y precipitándolo en acetona. Se separa el producto de la disolución por medio de una centrifugadora. Finalmente, se seca el producto a vacío a 35°C durante 8 h.

Reacción de superficie de contacto de polietilenglicol con funcionalidad alilo con hidruro de silano

Se disuelve polietilenglicol con funcionalidad alilo (2,5 g, 1,25 mmol) en agua destilada (100 g, 5,56 mol) a temperatura ambiente. Se prepara la superficie de modelo de polímero mediante colada. Se aplica la disolución de polímero en oblea de silicio y se seca la película a 60°C durante 30 min. Se prepara una composición de siliconización mezclando complejo de platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano (25 µl) con polidimetilsiloxano terminado en hidruro (5 g, 8,3 mmol). Se aplica la composición de siliconización sobre la superficie de modelo de polímero y se realiza la hidrosilación a 140°C durante 2 min. Se lava dos veces la superficie de modelo siliconizada en ciclohexano (50 ml) para eliminar el polidimetilsiloxano terminado en hidruro sin reaccionar. Se disuelve el polímero que ha reaccionado de la superficie de silicio con diclorometano (5 ml) para un análisis adicional con cromatografía de exclusión molecular. La cromatografía indicó que se produce una estructura de polímero con peso molecular mayor, aproximadamente la suma de los pesos moleculares del polietilenglicol con funcionalidad alilo y el polidimetilsiloxano terminado en hidruro, durante la hidrosilación a 140°C, indicando así una reacción de hidrosilación en la superficie de contacto.

Ejemplo 4.

Antecedentes

Se sintetizaron derivados de PVA y se unieron cadenas laterales con enlaces dobles a grupos OH. En las pruebas, se utilizaron dos tipos de cadenas laterales, incluyendo ambos un enlace doble en un extremo y 5 carbonos en algunas cadenas laterales (cloruro de 4-pentenoilo) y 11 carbonos en las otras cadenas laterales (cloruro de 10-undecenoilo). Con las cadenas laterales más cortas, se prepararon dos productos químicos diferentes, en los que se sustituyeron nominalmente el 3% y el 7% de los grupos OH por cadenas laterales, respectivamente.

Preparación de muestras

Se utilizaron en las pruebas dos papeles de base diferentes, A y B. Ambos eran de calidades de producción normales.

Se disolvieron los derivados de PVA que iban a someterse a prueba y el PVA comercial (grado de hidrólisis del 98%) en agua (al 10% en peso) y se aplicaron las disoluciones con una pala sobre la superficie de los papeles que iban a someterse a prueba. Se transfirieron aproximadamente de 0,2 a 0,3 g/m² de los productos químicos que iban a someterse a prueba a la superficie del papel.

Se sometieron los papeles a acondicionamiento de aire durante por lo menos 1 hora antes de la siliconización. El silicio utilizado en las pruebas era un agente de siliconado comercial, y se preparó justo antes de la siliconización. Se aplicó el silicio con una pala y se curó inmediatamente mediante radiación por infrarrojos y un cilindro caliente. Se transfirieron aproximadamente 1,3 g/m² de silicio sobre el papel.

Se sometió a prueba la separación por roce inmediatamente después de la siliconización y durante el tratamiento bajo una campana de humedad (T = 50°C y humedad HR del 75%) en función del tiempo. Se estudió al mismo tiempo el efecto de una etiqueta comercial sobre la producción de separación por roce (adhesivo de acrilato).

Resultados

Los resultados de separación por roce se muestran en la tabla 1. Para papel A, puede detectarse separación por roce después de aproximadamente 5 semanas, y para papel B ya en aproximadamente una semana. Con PVA sin modificar, se detectan cambios después de aproximadamente 4 semanas, independientemente del papel utilizado. Con PVA que contiene cadenas laterales con enlaces dobles, no se detectó separación por roce durante el periodo de prueba.

Tabla 1: El desarrollo de la separación por roce de papeles de referencia con PVA sin modificar y PVA modificado a la temperatura de 50°C y a la humedad de HR del 75% en función del tiempo. (1 = buena calidad, sin separación por roce; 2 = separación por roce detectada; y 3 = separación por roce marcada). Símbolos en la tabla: Cx: x carbonos en la cadena lateral, nominalmente y % de los grupos OH sustituidos por cadenas laterales en los PVA, a: área de papel sin etiqueta, y b: área con etiqueta.

	0 h	1 semana		2 semanas		3 semanas		4 semanas		5 semanas		6 semanas		9 semanas	
Muestra	a	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Papel A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	3	3	3

	0 h	1 semana		2 semanas		3 semanas		4 semanas		5 semanas		6 semanas		9 semanas	
Papel B	1	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
PVA (Papel A)	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	3	3	3	3	3
PVA (Papel B)	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	3	3	3	3	3
C5-3% (Papel A)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C5-3% (Papel B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C5-7% (Papel A)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C5-7% (Papel B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C11-2% (Papel A)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C11-2% (Papel B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Sumario

Las pruebas llevadas a cabo muestran que la estructura principal de polímero dotada de enlaces dobles reduce la separación por roce y es más resistente a condiciones tropicales en las cuales se provocan problemas en papeles de referencia.

Ejemplo 5.

Antecedentes

Se sintetizaron derivados de PVA y cadenas laterales con enlaces dobles se unieron a grupos OH. En esta serie de prueba se utilizó un tipo de cadena lateral, que contenía un enlace doble en un extremo y 5 carbonos (cloruro de 4-pentenoilo). Se sustituyeron nominalmente el 5% de los grupos OH por cadenas laterales. El número de enlaces dobles es bastante alto y es probable que muchos menos enlaces puedan reducir considerablemente la separación por roce. Por otro lado, las pastas de recubrimiento son normalmente mezclas de muchos componentes. En la serie de prueba, se mezcló PVA modificado con calidades de PVA comerciales con el fin de someter a prueba la eficacia del PVA modificado.

Preparación de muestras

Se utilizó una calidad de producción de papel cristal (papel C) en las pruebas.

Se utilizaron en las pruebas dos calidades diferentes de PVA comerciales, A y B, y un derivado de PVA, C5-5%. Los grados de hidrólisis de las calidades de PVA comerciales A y B fueron del 99% y del 98%, respectivamente. Se disolvieron todos los PVA en agua, y se mezcló derivado de PVA con calidades de PVA comerciales a razones de 0:100, 1:99, 5:95 y 100:0. Se aplicaron las disoluciones de tratamiento con una pala sobre la superficie de los papeles que iban a someterse a prueba. Se transfirieron aproximadamente de 0,1 a 0,2 g/m² de los productos químicos de tratamiento que iban a someterse a prueba, a la superficie del papel.

Se sometieron los papeles a acondicionamiento de aire durante por lo menos 1 hora antes de la siliconización. El producto químico de siliconización utilizado en las pruebas era un agente de siliconado comercial, y se preparó justo antes de la siliconización. Se aplicó el silicio con una pala y se curó inmediatamente mediante radiación por infrarrojos y un cilindro caliente. Se transfirieron aproximadamente 1,3 g/m² de silicio sobre los papeles.

Se sometió a prueba la separación por roce inmediatamente después de la siliconización y durante el acondicionamiento bajo una campana de humedad ($T = 50^{\circ}\text{C}$ y humedad HR del 75%) en función del tiempo. Se estudió al mismo tiempo el efecto de una etiqueta comercial sobre la producción de separación por roce (adhesivo de acrilato).

Resultados

Los resultados de separación por roce se muestran en la tabla 2. Para papel C y para PVA sin modificar, se detectó separación por roce después de aproximadamente 2 semanas. Con mezclas que sólo contenían el 1% o más de PVA modificado con enlaces dobles injertados, no se detectó separación por roce durante el periodo de prueba. Obsérvese que PVA B era un material de partida de PVA modificado, y en una mezcla en la que sólo se sustituye un uno por ciento de PVA B por PVA modificado, se previene la separación por roce.

Tabla 2: El desarrollo de separación por roce de papel de referencia (papel C), papel C recubierto con PVA sin modificar o la mezclas de PVA modificado y sin modificar a la temperatura de 50°C y a la humedad de HR del 75% en función del tiempo (1 = buena calidad, sin separación por roce; 2 = separación por roce detectada; y 3 = separación por roce marcada). PVA A y PVA B presentan el grado de hidrólisis del 99% y del 98%, respectivamente. Símbolos en la tabla: Cx-y: x=nº de carbonos en la cadena lateral, nominalmente y=% de los grupos HO sustituidos por cadenas laterales en el PVA, a: área de papel fuera de la etiqueta, y b: área con etiqueta. Los números después de PVA A, PVA B y C5-5% indican el reparto de esos productos químicos en la mezcla.

	0 h	1 semana		2 semanas		3 semanas		4 semanas		6 semanas		8 semanas	
Muestra	a	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Papel C	1	1	1	1	1-2	1	2	1-2	3	2	3	2	3
PVA A	1	1	1	1	1	1-2	2	1-2	3	2	3	2-3	3
C5 5%	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PVA A 99 + C5-5% 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PVA A 95 + C5-5% 5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PVA B	1	1	2	1	2	1	3	1-2	3	2	3	3	3
PVA B 99 + C5-5% 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PVA B 95 + C5-5% 5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Sumario

- 5 Las pruebas llevadas a cabo muestran que incluso la cantidad minoritaria (el 1% de contenido en sólidos) de agente de tratamiento que contiene estructura principal de polímero con injerto de enlaces dobles reduce eficazmente la separación por roce, si se utilizan calidades de PVA comerciales con grado de hidrólisis alto. Especialmente, los productos son más resistentes a condiciones tropicales en las cuales tienden a aparecer problemas en el papel de referencia y en los PVA sin modificar.

Ejemplo 6.

Antecedentes

- 15 El papel libre de separación por roce es un objetivo importante de revestimiento de papel. Otros objetivos importantes incluyen presentar una superficie libre de picaduras, lisa y de baja absorción. Muchos recubrimientos de barrera podrían dar una superficie lisa y de baja absorción, pero la separación por roce es normalmente el problema. Se mezclaron PVA comerciales y modificados con dos recubrimientos de polímero de barrera con el fin de someter a prueba la eficacia de PVA modificado.

Preparación de muestras

Se utilizó una calidad de producción de papel cristal (papel C) en las pruebas.

- 25 Se utilizaron en las pruebas una calidad de PVA comercial, un derivado de PVA, C5-5%, y dos disoluciones de polímero de barrera, A y B. El grado de hidrólisis de la calidad de PVA comercial fue del 99%. Los recubrimientos de barrera eran comerciales y se utilizaron como tales. Se disolvieron todos los PVA en agua, y se mezclaron polímeros de barrera, PVA sin modificar y PVA modificado a razones de 100:0:0, 20:80:0, 20:75:5, 20:70:10, 20:60:20, 40:60:0, 40:55:5, 40:50:10 y 40:40:20, respectivamente. Se sometieron a prueba polímeros de barrera como forma pura y en mezclas que contenían el 20% y el 40% de los mismos. El resto de las mezclas incluían principalmente el PVA comercial y sólo cantidades minoritarias de PVA modificado. Se aplicaron las disoluciones de tratamiento con una pala sobre la superficie de los papeles que iban a someterse a prueba. Se transfirieron aproximadamente de 0,1 a 0,2 g/m² de los productos químicos de tratamiento que iban a someterse a prueba a la superficie del papel.
- 35 Se sometieron los papeles a acondicionamiento de aire durante por lo menos 1 hora antes de la siliconización. La siliconización química utilizada en las pruebas era un agente de siliconado comercial, y se preparó justo antes de la siliconización. Se aplicó el silicio con una pala y se curó inmediatamente mediante radiación de infrarrojos y un cilindro caliente. Se transfirieron aproximadamente 1,3 g/m² de silicio sobre los papeles.
- 40 Se sometió a prueba la separación por roce inmediatamente después de la siliconización y durante acondicionamiento bajo una campana de humedad (T = 50°C y humedad HR del 75%) en función del tiempo. Se estudió al mismo tiempo el efecto de una etiqueta comercial sobre la producción de separación por roce (adhesivo de acrilato).

Resultados

- Los resultados de separación por roce se muestran en la tabla 3. Para esos dos polímeros de barrera y para mezclas del polímero de barrera y PVA comercial, se detectó separación por roce marcada inmediatamente después de la siliconización. Con las muestras, en las que se sustituyó una pequeña parte de PVA comercial por el PVA modificado que contenía enlaces dobles injertados, se disminuyó considerablemente o se evitó totalmente el riesgo de separación por roce. Obsérvese que la cantidad de PVA no cambia cuando se añade PVA modificado. La cantidad de PVA modificado necesaria para evitar la separación por roce aumentó con la cantidad de polímeros de barrera en la disolución.

Tabla 3: El desarrollo de separación por roce en mezclas que contienen polímero de barrera, A o B, PVA comercial, y PVA modificado a la temperatura de 50°C y a la humedad de HR del 75% en función del tiempo (1 = buena calidad, sin separación por roce; 2 = separación por roce detectada; y 3 = separación por roce marcada). Símbolos en la tabla: a: área de papel fuera de la etiqueta, b: área con etiqueta, los números después de polímero de barrera, PVA, y M (PVA modificado que contiene cadenas laterales injertadas con enlaces dobles, 5 carbonos y nominalmente el 6% de grupos OH sustituidos por cadenas laterales) indican el reparto de estos productos químicos en la mezcla.

	0 h	1 semana		2 semanas		4 semanas		6 semanas		8 semanas	
Muestra	a	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Barrera A	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Barrera A 20 PVA 80	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Barrera A 20 PVA 75 M5	1	1	1	1	1	1	1	1	1-2	1	1-2
Barrera A 20 PVA 70 M10	1	1	1	1	1	1	1	1	1-(2)	1	1-(2)
Barrera A 20 PVA 60 M20	1	1	1-2	1	1	1	1	1	1-(2)	1	1-(2)
Barrera A 40 PVA 60	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Barrera A 40 PVA 55 M5	1	1-2	2	2	2	2	2-3	2	3	2	3
Barrera A 40 PVA 50 M 10	1	1	1	1	1	1	1-2	1	1-2	1	1-2
Barrera A 40 PVA 40 M20	1	1	1	1	1	1	2	1	1-2	1	2
Barrera B	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Barrera B 20 PVA 80	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Barrera B 20 PVA 75 M5	1	1	1	1	1	1	1	1	1-(2)	1	1
Barrera B 20 PVA 70 M10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Barrera B 20 PVA 60 M20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Barrera B 40 PVA 60	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Barrera B 40 PVA 55 M5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Barrera B 40 PVA 50 M 10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Barrera B 40 PVA 40 M20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Sumario

Las pruebas llevadas a cabo muestran que con PVA modificado, pueden utilizarse sistemas de polímeros más complicados para presentar propiedades de barrera mejores, porque se evita la separación por roce con PVA modificado que contiene cadenas laterales injertadas con enlaces dobles. La cantidad de PVA modificado necesaria para evitar la separación por roce aumenta con la cantidad de polímeros de barrera en disolución.

Ejemplo 7.

Antecedentes

Las pastas de recubrimiento normales contienen diferentes componentes, por ejemplo pigmentos, aglutinantes y modificadores de reología, y se sometió a prueba el efecto de PVA modificado con este tipo de recubrimientos pigmentados. Por otro lado, hay muchas calidades de silicona comercial, y el objetivo final es que el PVA modificado debe conducir a una superficie libre de separación por roce, permitiendo la utilización de productos químicos de recubrimiento de barrera mejores, lo cual anteriormente ha sido totalmente imposible debido a la separación por roce.

Preparación de muestras

Se utilizó en las pruebas una calidad de producción de papel de base de cristal C.

Se utilizaron en las pruebas pigmento comercial, PVA (el grado de hidrólisis era del 99%), dos polímeros de barrera, A y B, carboximetilcelulosa (CMC), y agente de reticulación y PVA modificado que contenía cadenas laterales con enlaces dobles. Se sometieron a prueba tres recubrimientos diferentes:

Recubrimiento 1:

Pigmento	65 partes
PVA	32 partes
CMC	2 partes
Agente de reticulación A	1 parte

Recubrimiento 2:

Pigmento	65 partes
----------	-----------

PVA 17 partes
Barrera A 15 partes
CMC 2 partes
Agente de reticulación A 1 parte

5

Recubrimiento 3:

Pigmento 65 partes
PVA 17 partes
Barrera B 15 partes
CMC 2 partes
Agente de reticulación A 1 parte

10

15 También se produjeron recubrimientos, en los que se sustituyeron 7,5 partes de PVA comercial por PVA modificado que contenía cadenas laterales con enlaces dobles, con el fin de someter a prueba el efecto de PVA modificado. Se aplicaron los recubrimientos con una pala, y se transfirieron aproximadamente de 1,6 a 1,8 g/m² de los recubrimientos que iban a someterse a prueba a la superficie del papel. Se calandrarón todos los papeles antes de la siliconización.

20 Se sometieron los papeles a acondicionamiento de aire durante por lo menos 1 hora antes de la siliconización. Se utilizaron dos siliconas comerciales en las pruebas (silicona A y B), y se prepararon justo antes de la siliconización. Se aplicó el silicio con una pala y se curó inmediatamente mediante radiación por infrarrojos y un cilindro caliente. Se transfirieron aproximadamente 1,3 g/m² de silicio sobre los papeles.

25 Se sometió a prueba la separación por roce inmediatamente después de la siliconización y durante acondicionamiento bajo una campana de humedad (T = 50°C y humedad HR del 75%) en función del tiempo. Se estudió al mismo tiempo el efecto de una etiqueta comercial sobre la producción de separación por roce (adhesivo de acrilato).

30 Resultados

Los resultados de separación por roce se muestran en la tabla 4. Para el recubrimiento 2 se detectó separación por roce inmediatamente, pero para los recubrimientos 1 y 3 después de aproximadamente 8 semanas y 1 semana, respectivamente. La separación por roce fue un poco más clara con silicona A que B, pero los resultados fueron bastante similares. Con recubrimientos en los que se sustituyó parcialmente el PVA comercial por PVA modificado (7,5 partes de PVA modificado que contenía cadenas laterales con enlaces dobles, 5 carbonos en cadenas laterales y nominalmente el 6% de grupos OH de PVA tenían injertos), no se detectó separación por roce durante el periodo de prueba.

40 Tabla 4: El desarrollo de separación por roce en mezclas que contienen pigmento comercial, polímeros de barrera, A o B, PVA, carboximetilcelulosa (CMC), y agente de reticulación y PVA modificado a la temperatura de 50°C y a la humedad de HR del 75% en función del tiempo (1 = buena calidad, sin separación por roce; 2 = separación por roce detectada; y 3 = separación por roce marcada). Anteriormente se representaron las composiciones de recubrimientos 1, 2 y 3. Símbolos en la tabla: a: área de papel fuera de la etiqueta, b: área con etiqueta.

45 Recubrimiento x + M-PVA significa que se sustituyen 7,5 partes de PVA comercial por PVA modificado que contiene cadenas laterales injertadas con enlaces dobles (5 carbonos y nominalmente el 6% de grupos OH sustituidos por cadenas laterales).

	0 h	1 semana		3 semanas		6 semanas		8 semanas		9 semanas	
Muestra	a	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Recubrimiento 1, silicona A	1	1	1	1	1	1	1	1	2-3	1	3
Recubrimiento 1, silicona B	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2-3
Recubrimiento 2, silicona A	3	3	3	2	2-3	3	3	3	3	3	3
Recubrimiento 2, silicona B	2	3	3	2	2-3	3	3	3	3	3	3
Recubrimiento 3, silicona A	1	2	2-3	2	2-3	2	2-3	3	3	3	3
Recubrimiento 3, silicona B	1	2	2	2	2	2	2	2	2-3	2-3	3
Recubrimiento 1 + M-PVA, silicona A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Recubrimiento 1 + M-PVA, silicona B	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Recubrimiento 2 + M-PVA, silicona A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Recubrimiento 2 + M-PVA, silicona B	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Recubrimiento 3 + M-PVA, silicona A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Recubrimiento 3 + M-PVA, silicona B	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Sumario

Los resultados mostraron que el agente de tratamiento con producto químico que contiene estructura principal de polímero que contiene cadenas laterales injertadas con enlaces dobles reduce eficazmente la separación por roce con recubrimientos pigmentados. El PVA modificado permite la utilización de nuevos polímeros de barrera con propiedades de superficie mejoradas y productos que son más resistentes a la separación por roce en condiciones tropicales.

Ejemplo 8.

Antecedentes

El recubrimiento de papel puede comprender muchas capas, en las que una mejora algunas propiedades mientras que las otras presentan otras funciones. Se sometió a prueba este tipo de estructura estratificada en la que una capa de barrera permitió una superficie mejor para la siliconización, es decir niveles de absorción menores y un número de picaduras menor. Se propagó otra capa sobre esta capa con el fin de reducir el riesgo de separación por roce.

Preparación de muestras

Se utilizó en las pruebas una calidad de producción de papel de base de cristal C.

Se utilizaron en las pruebas pigmento comercial, PVA A y B (los grados de hidrólisis eran del 99% y del 98%, respectivamente), un polímero de barrera A, carboximetilcelulosa (CMC), y agente de reticulación y PVA modificado que contenía cadenas laterales con enlaces dobles. Se sometieron a prueba tres recubrimientos diferentes

Recubrimiento 1:

Pigmento	65 partes
PVA A	32 partes
CMC	2 partes
Agente de reticulación	1 parte

Recubrimiento 2:

Pigmento	65 partes
PVA A	16 partes
Barrera A	15 partes
CMC	2 partes
Agente de reticulación	1 parte

Recubrimiento 3:

Pigmento	65 partes
Barrera A	32 partes
CMC	2 partes
Agente de reticulación	1 parte

Los recubrimientos se aplicaron con una pala sobre la superficie de los papeles que iban a someterse a prueba. Se transfirieron aproximadamente de 1,6 a 1,8 g/m² de los recubrimientos que iban a someterse a prueba a la superficie del papel. Después de eso se aplicó PVA B puro o mezcla, en la que se sustituyó el 1% o el 10% de PVA B por PVA modificado que contenía cadenas laterales que contenían enlaces dobles, con una pala encima de la primera capa (aproximadamente 0,2-0,3 g/m²). Se calandraron todos los papeles antes de la siliconización.

Se sometieron los papeles a acondicionamiento de aire durante por lo menos 1 hora antes de la siliconización. Se preparó la silicona comercial utilizada en la prueba justo antes de la siliconización. Se aplicó el silicio con una pala y se curó inmediatamente mediante radiación por infrarrojos y un cilindro caliente. Se transfirieron aproximadamente 1,3 g/m² de silicio sobre los papeles

Se sometió a prueba la separación por roce inmediatamente después de la siliconización y durante el acondicionamiento bajo una campana de humedad ($T = 50^{\circ}\text{C}$ y humedad HR del 75%) en función del tiempo. Se estudió al mismo tiempo el efecto de una etiqueta comercial sobre la producción de separación por roce (adhesivo de acrilato).

Resultados

Los resultados de separación por roce se muestran en la tabla 5. Para los recubrimientos 2 y 3 se detectó la separación por roce inmediatamente, pero para el recubrimiento 1 después de aproximadamente 6 semanas. Si se recubrió PVA B encima de los recubrimientos 1 o 2 o 3, la separación por roce tuvo lugar después de aproximadamente 2-3 semanas y el resultado no dependió notablemente del recubrimiento debajo de la capa de PVA B. Con recubrimiento en el que se sustituyó parcialmente el PVA B comercial por PVA modificado (el 1% o el 10% de PVA modificado que contenía cadenas laterales con enlaces dobles, 5 carbonos en cadenas laterales y nominalmente el 5% de grupos OH de PVA tenían injertos), no se detectó separación por roce durante el periodo de prueba.

Tabla 5: El desarrollo de separación por roce en estructuras estratificadas a la temperatura de 50°C y a la humedad de HR del 75% en función del tiempo. (1 = buena calidad, sin separación por roce; 2 = separación por roce detectada; y 3 = separación por roce marcada). La primera capa era una mezcla de pigmento comercial, polímero de barrera A, PVA A, carboximetilcelulosa (CMC), y agente de reticulación, y la otra capa era PVA B puro o mezcla de PVA B y PVA modificado. Anteriormente se representó la composición de los recubrimientos 1, 2 y 3. Símbolos en la tabla: a: área de papel fuera de la etiqueta, b: área con etiqueta. Los números después de PVA B y M-PVA significan cuántas partes de la capa anterior contienen esos polímeros.

	0 h	1 semana		2 semanas		3 semanas		4 semanas		6 semanas		8 semanas	
Muestra	a	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Recubrimiento 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1-2	1-2	2-3	2	3
Recubrimiento 1 + (PVA B)	1	1	1	1	1	1	2	1-2	3	2	3	3	3
Recubrimiento 1 + (PVA B 99 + M-PVA 1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Recubrimiento 1 + (PVA B 90 + M-PVA 10)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Recubrimiento 2	2-3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Recubrimiento 2 + (PVA B)	1	1	1	1	1-2	1	2-3	1-2	3	2-3	3	3	3
Recubrimiento 2 + (PVA B 99 + M-PVA 1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Recubrimiento 2 + (PVA B 90 + M-PVA 10)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Recubrimiento 3	2	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Recubrimiento 3 + (PVA B)	1	1	1	1	1-2	1-2	2-3	2	3	3	3	3	3
Recubrimiento 3 + (PVA B 99 + M-PVA 1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Recubrimiento 3 + (PVA B 90 + M-PVA 10)	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1

Sumario

Los resultados mostraron que el agente de tratamiento con estructura principal de polímero con injerto de cadenas laterales que contienen enlaces dobles reduce eficazmente la separación por roce aunque se aplique encima del recubrimiento de barrera pigmentado. Este tipo de estructura estratificada puede presentar propiedades de papel superiores, porque la capa de barrera permite niveles de absorción bajos y una superficie casi libre de picaduras y la capa que contiene PVA modificado reduce el riesgo de separación por roce.

REIVINDICACIONES

1. Revestimiento de liberación, que comprende un sustrato de papel del cual por lo menos una superficie está recubierta con una capa de tratamiento de superficie, que contiene por lo menos una estructura principal polimérica soluble en agua, caracterizado por que la estructura principal polimérica soluble en agua presenta funciones hidroxilo, de las cuales por lo menos algunas se han hecho reaccionar previamente con por lo menos una molécula orgánica, que contiene una función vinílica y una función aldehído.
2. Revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero soluble en agua que presenta funciones hidroxilo se selecciona de entre el grupo, que incluye poli(alcohol vinílico), polietilenglicol, poli(óxido de etileno), polivinilamina, almidón, éster de almidón, éter de almidón, carboximetilcelulosa, éter de carboximetilcelulosa, éster de carboximetilcelulosa, quitosano, goma xantana o poliacrilamida.
3. Revestimiento de liberación según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el polímero soluble en agua que presenta funciones hidroxilo es PVA.
4. Revestimiento de liberación según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que la molécula orgánica presenta una fórmula general de (I) $R^1R^2R^4O$ - o (II) R^1R^3O -, en las que R^1 representa un aldehído, R^3 representa una cadena de alqueno $C_{1...C_{20}}$ lineal o ramificada, posiblemente sustituida, y R^4 representa un grupo carbonilo ($C=O$).
5. Revestimiento de liberación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el grupo que comprende una función vinílica se selecciona de entre el siguiente grupo:
vinilo,
alilo,
acrílico,
metacrílico,
4-pentenílico, y
10-undecenílico.
6. Revestimiento de liberación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cantidad de agente de tratamiento de superficie que presenta la estructura principal polimérica soluble en agua está comprendida entre 1 y 2 mg/m².
7. Revestimiento de liberación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cantidad de agente de tratamiento de superficie que presenta la estructura principal polimérica soluble en agua está comprendida entre el 0,01 y el 100 por ciento del peso total de la capa de tratamiento de superficie.
8. Revestimiento de liberación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sustrato de papel es papel cristal que presenta un gramaje comprendido entre 50 y 150 g/m².

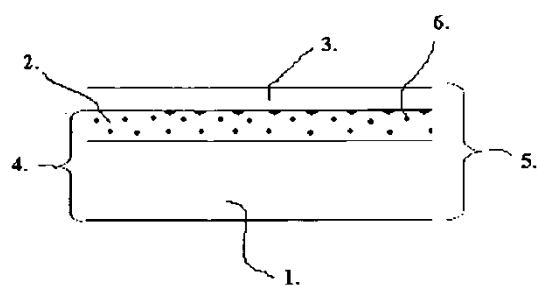


Fig. 1

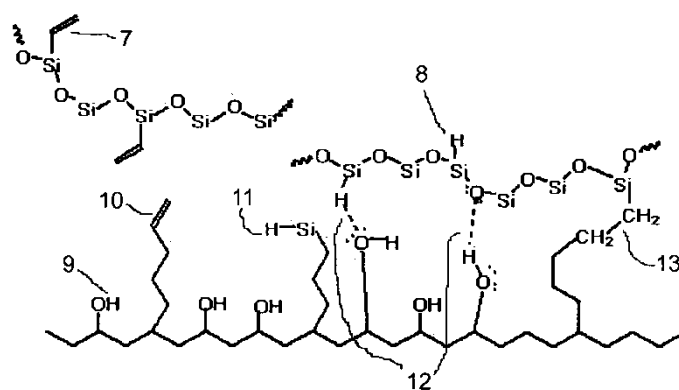


Fig. 2

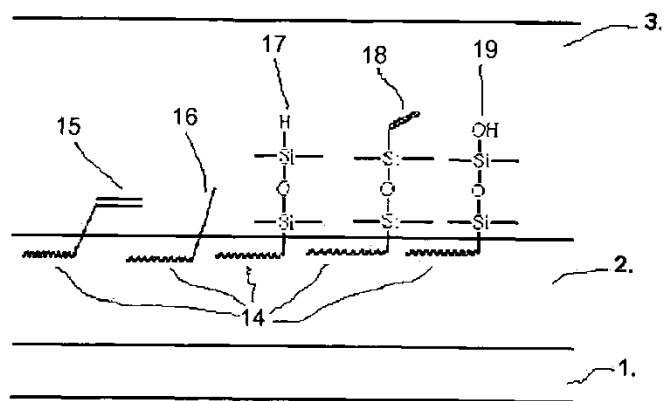


Fig. 3