(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 570 160**

(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 19/20***	(2006.01)
C09D 103/06	(2006.01)	***D21H 19/24***	(2006.01)
C09D 103/08	(2006.01)	***D21H 27/00***	(2006.01)
C09D 105/08	(2006.01)	***D21H 27/06***	(2006.01)
C09D 129/04	(2006.01)	***D21H 27/20***	(2006.01)
C09D 133/26	(2006.01)	***C09D 143/04***	(2006.01)
C09D 139/02	(2006.01)	***D21H 19/82***	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2009** **E 12191610 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016** **EP 2574644**

(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:
17.05.2016

(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 2 570 160 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.

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 usado para mejorar propiedades de liberación 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 encerado para horno.

Cuando se desea la producción de productos de soporte de etiqueta de alta calidad, es decir, revestimientos de liberación, con buena adhesión de silicona y poca separación por frotamiento 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. Los 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 usando 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 usan calor y presión para comprimir las fibras en una red más compacta con menos poros.

La persecución de 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 frotamiento 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 usado 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 usa éter de petróleo como disolvente para el agente de injerto.

Sin embargo, existen 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 que no han reaccionado o las moléculas reactivas pequeñas pueden también migrar y de ese modo impedir que el agente de liberación, habitualmente un agente de siliconización, se adhiera a la superficie del sustrato y, por tanto, la capa de liberación se despega de la superficie del sustrato, es decir, tiene lugar separación por frotamiento.

Un inconveniente que se refiere a la realización práctica del injerto es que se usa el éter de petróleo como disolvente para el agente de injerto; no puede usarse 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 para crear enlaces covalentes disminuye drásticamente en un corto período 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 usarse productos de etiqueta en el envasado de productos alimenticios, y por tanto, son inaceptables cualesquiera residuos de disolvente o de monómero.

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 grupos silanos hidrolizados parcial o totalmente, derivado de un polímero de éster vinílico que contiene restos de éster 1-alquilvinílico.

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

En la descripción de la presente invención, se utilizan 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 bloques o de 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 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 frotamiento 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 del 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 nuevo agente de tratamiento de superficie se basa en un polímero funcionalizado que puede enlazarse 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 cadena principal ("backbone") polimérica, a la que se han unido unidades funcionales, tales como grupos funcionales o cadenas poliméricas. La cadena principal polimérica puede ser soluble en agua, dispersable en agua, o emulsionable en agua. La cadena 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, xantano, o poliacrilamida. Un polímero portador preferido es poli(alcohol vinílico).

Debido a su estructura, la cadena principal polimérica del polímero portador garantiza que el agente de tratamiento de superficie no penetra profundo en un sustrato; la cadena 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 bloques o de injerto soluble en agua, dispersable en agua o emulsionable en agua. Un copolímero de injerto se produce uniendo grupos funcionales o cadenas poliméricas a la cadena 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. Un copolímero de bloques se produce uniendo bloques de polímero funcional a los extremos de una cadena polimérica de esqueleto para formar una estructura de copolímero de bloques.

Además de la cadena principal polimérica provista de bloques o grupos terminales o laterales, 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 laterales 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 la forma $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, un hidruro de silano de la forma $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-H$ o una estructura insaturada de la forma $CR^5{}_2{=}CR^2$, en la que R^2 y R^5 pueden representar H, una cadena de alquilo de $C_1...C_{20}$, una cadena de alquenilo de $C_1...C_{20}$, una cadena de ácido graso de $C_1...C_{20}$ o una cadena de éster de ácido graso de $C_1...C_{10}$. En las fórmulas generales (I) y (II), R^3 representa una cadena de alquilo o alquenilo de $C_1...C_{20}$ lineal o ramificada, posiblemente sustituida, o un grupo $-OSiR_2{}^6O$. En la fórmula general (I), R^4 representa el grupo carbonilo (C=O). Los grupos R^6 enlazados al átomo de silicio pueden ser grupos hidroxilo, cadenas de alquilo o alcoxi de $C_1...C_{20}$.

La unidad estructural recurrente del bloque funcional en un polímero de esqueleto soluble en agua formado por medio de bloques funcionales presenta la forma $\sim\!\!\sim R^1\sim\!\!\sim$ (R^2, R^3). En la fórmula general, R^1 representa una cadena de alquilo de $C_1...C_{20}$, cadena de alquenilo o el grupo siloxano (-SiO-). R^2 y R^3 pueden representar hidrógeno, el grupo hidroxilo (-OH), el grupo hidruro de silano ($-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-H$), un grupo alcoxi de $C_1...C_{20}$, un grupo alquenilo de $C_1...C_{20}$ o un grupo acilo de $C_1...C_{20}$ insaturado.

En la práctica, los grupos terminales o laterales 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 usada 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 usada 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, vinildimetiletoxisilano, viniltetrametildisiloxano, o trietoxivinilsilano.

La molécula orgánica usada 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 usada 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 usada 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 usada 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-butenoato, 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 cadena principal polimérica que comprende por lo menos un grupo terminal funcional que comprende un grupo vinilo que presenta la fórmula $-CH{=}CH_2$. 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 enlaces con el agente de liberación, tal como un agente de liberación de silicio.

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, cloruro de 4-pentenilo, cloruro de ácido metacrílico, o cloruro de ácido acrílico. También son adecuados para este propósito otros polímeros portadores enumerados anteriormente.

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, es viable cualquier otro procedimiento de aplicación, tal como aplicación con rodillos, pulverización o recubrimiento de cortina.

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/m^2. Se requiere normalmente buena transparencia del papel cristal; para un papel de 60 g/m^2, 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 usa papel cristal como papel de base para papel de liberación, se requiere una superficie sin poros para una buena capacidad de siliconado. La superficie sin poros puede lograrse 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 blanda.

Tras la aplicación del agente de tratamiento de superficie sobre el papel de base, el papel se silicona. La reacción de hidrosilación tiene lugar entre la capa de tratamiento de superficie reactiva y el agente de liberación 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/m^2 o incluso menos para impedir la separación por frotamiento de la silicona.

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.

Las utilizaciones del material de base incluyen una utilización para revestimientos de liberación y una utilización para papeles encerados de horno. Sin embargo, también son posibles otras utilizaciones, en los 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

la figura 1 representa la estructura de un revestimiento de liberación según la invención,

la figura 2 representa algunos mecanismos ventajosos según la invención, y

la figura 3 representa algunas estructuras poliméricas ventajosas.

La figura 2 representa 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 reticulan el recubrimiento de liberación en la reacción de hidrosilación. Cuando el sustrato está compuesto por papel y se encola usando polímeros de encolado usados convencionalmente, existen 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 contiene 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.

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 representa algunas estructuras poliméricas ventajosas que pueden usarse como capa de tratamiento de superficie para proporcionar una mejor adhesión entre el recubrimiento de silicona y el material de base. El revestimiento de liberación 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 deslaminación fácil de etiquetas en el producto final. La adhesión de la capa de silicio al material de base puede mejorarse usando 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 laterales 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 el agente de tratamiento de superficie puede aplicarse 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) injertado de grupos 10-undecenilo

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

Ejemplo 2

Poli(alcohol vinílico) injertado con grupos 4-pentenilo

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

Ejemplo 3

Polietilenglicol funcionalizado en los extremos con grupos alilo

Se coloca polietilenglicol (30 g, 15 mmoles) en un vaso de precipitados separado, y el polímero se seca a vacío a 105ºC durante 3 h. Tras secar a vacío, el polietilenglicol se disuelve 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 mmoles), tetrahidrofurano (50 ml) y un agitador magnético en el matraz de reacción. Se burbujea nitrógeno en la suspensión durante 15 min. La suspensión de hidruro de sodio se coloca en un baño de hielo. La disolución de poli(óxido de etileno) se transfiere de manera inerte a la suspensión usando atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se pone 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 mmoles) a la mezcla de reacción de manera inerte, y la mezcla se somete a reflujo adicionalmente durante 20 h con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. La fase de disolución se recoge con una centrifugadora, y el polímero se precipita con ciclohexano. La purificación del polímero se lleva a cabo dos veces disolviendo el polímero en cloruro de metileno y precipitándolo en acetona. El producto se separa de la disolución por medio de una centrifugadora. Finalmente, el producto se seca a vacío a 35ºC 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 mmoles) en agua destilada (100 g, 5,56 moles) a temperatura ambiente. La superficie de modelo de polímero se prepara mediante colada. La disolución de polímero se aplica en oblea de silicio, y la película se seca a 60ºC 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 mmoles). La composición de siliconización se aplica sobre la superficie de modelo de polímero y se realiza la hidrosililación a 140ºC durante 2 min. La superficie de modelo siliconizada se lava dos veces en ciclohexano (50 ml) para eliminar el polidimetilsiloxano terminado en hidruro sin reaccionar. El polímero que ha reaccionado se disuelve de la superficie de silicio con diclorometano (5 ml) para un análisis adicional con cromatografía de exclusión molecular. La cromatografía indicó que se produce durante la hidrosililación a 140ºC 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, indicando así una reacción de hidrosililación en la superficie de contacto.

Ejemplo 4

Antecedentes

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

Preparación de muestras

En los ensayos se usaron dos papeles de base diferentes, A y B. Ambos fueron de calidades de producción normales.

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

Los papeles se sometieron a acondicionamiento de aire durante por lo menos 1 hora antes de la siliconización. El silicio usado en los ensayos era un agente de siliconización comercial, y se preparó justo antes de la siliconización. El silicio se aplicó con una pala y se curó inmediatamente mediante radiación por infrarrojos y un cilindro caliente. Se transfirieron aproximadamente 1,3 g/m^2 de silicio sobre el papel.

La separación por frotamiento se ensayó inmediatamente después de la siliconización y durante el tratamiento bajo una campana de humedad (T = 50ºC 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 frotamiento (adhesivo de acrilato).

Resultados

Los resultados de separación por frotamiento se muestran en la tabla 1. Para papel A, puede detectarse separación por frotamiento 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 usado. Con PVA que contiene cadenas laterales con enlaces dobles, no se detectó separación por frotamiento durante el período de ensayo.

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

Los ensayos llevados a cabo muestran que la cadena principal polimérica dotada de enlaces dobles reduce la separación por frotamiento 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 las cadenas laterales con enlaces dobles se unieron a grupos OH. En esta serie de ensayos, se usó un tipo de cadena lateral que contenía un enlace doble en un extremo y 5 carbonos (cloruro de 4-pentenoílo). Se sustituyeron nominalmente 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 frotamiento. Por otro lado, las pastas de recubrimiento son normalmente mezclas de muchos componentes. En la serie de ensayos, se mezcló PVA modificado con calidades de PVA comerciales con el fin de someter a ensayo la eficacia del PVA modificado.

Preparación de muestras

En los ensayos se usó una calidad de producción de papel cristal (papel C).

En los ensayos se usaron 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 99% y 98%, respectivamente. Todos los PVA se disolvieron en agua, y el derivado de PVA se mezcló con calidades de PVA comerciales a razones de 0:100, 1:99, 5:95 y 100:0. Las disoluciones de tratamiento se aplicaron con una pala sobre la superficie de los papeles a ensayar. Se transfirieron aproximadamente de 0,1 a 0,2 g/m^2 de los productos químicos de tratamiento a ensayar a la superficie del papel.

Los papeles se acondicionaron al aire durante por lo menos 1 hora antes de la siliconización. El producto químico de siliconización usado en los ensayos era un agente de siliconización comercial, y se preparó justo antes de la siliconización. El silicio se aplicó con una pala y se curó inmediatamente mediante radiación por infrarrojos y un cilindro caliente. Se transfirieron aproximadamente 1,3 g/m^2 de silicio sobre los papeles.

La separación por frotamiento se sometió a ensayo inmediatamente después de la siliconización y durante el acondicionamiento bajo una campana de humedad (T = 50ºC 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 frotamiento (adhesivo de acrilato).

Resultados

Los resultados de separación por frotamiento se muestran en la tabla 2. Para papel C y para PVA sin modificar, se detectó separación por frotamiento 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 frotamiento durante el período de ensayo. 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 frotamiento.

Tabla 2: El desarrollo de separación por frotamiento de papel de referencia (papel C), papel C recubierto con PVA sin modificar o las mezclas de PVA modificado y sin modificar a la temperatura de 50ºC y a la humedad de HR del 75% en función del tiempo (1 = buena calidad, sin separación por frotamiento; 2 = separación por frotamiento detectada; y 3 = clara separación por frotamiento). PVA A y PVA B presentan el grado de hidrólisis 99% y 98%, respectivamente. Símbolos en la tabla: Cx-y: x=nº de carbonos en la cadena lateral, nominalmente y=% de los

grupos OH sustituidos por cadenas laterales en el PVA, a: área de papel fuera de la etiqueta, y b: área bajo la 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		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

Los ensayos llevados a cabo muestran que incluso la cantidad minoritaria (el 1% de contenido en sólidos) de agente de tratamiento que contiene cadena principal de polímero con injerto de enlaces dobles reduce eficazmente la separación por frotamiento, si se usan 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

El papel libre de separación por frotamiento 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 frotamiento es normalmente el problema. Se mezclaron PVA comerciales y modificados con dos recubrimientos de polímero de barrera con el fin de someter a ensayo la eficacia de PVA modificado.

Preparación de muestras

En los ensayos se usó una calidad de producción de papel cristal (papel C).

En los ensayos se usaron 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 99%. Los recubrimientos de barrera fueron comerciales y se usaron 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. Los polímeros de barrera se ensayaron 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. Las disoluciones de tratamiento se aplicaron con una pala sobre la superficie de los papeles a ensayar. Se transfirieron aproximadamente 0,1 a 0,2 g/m^2 de los productos químicos de tratamiento a ensayar a la superficie del papel.

Los papeles se acondicionaron al aire durante por lo menos 1 hora antes de la siliconización. El producto químico de siliconización usado en los ensayos era un agente de siliconización comercial, y se preparó justo antes de la siliconización. El silicio se aplicó con una pala y se curó inmediatamente mediante radiación de infrarrojos y un cilindro caliente. Se transfirieron aproximadamente 1,3 g/m^2 de silicio sobre los papeles.

La separación por frotamiento se ensayó inmediatamente después de la siliconización y durante acondicionamiento bajo una campana de humedad (T = 50ºC 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 frotamiento (adhesivo de acrilato).

Resultados

Los resultados de separación por frotamiento se muestran en la tabla 3. Para estos dos polímeros de barrera y para mezclas del polímero de barrera y PVA comercial, se detectó clara separación por frotamiento 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 frotamiento. Obsérvese que la cantidad de PVA no cambia cuando se añade PVA modificado. La cantidad de PVA modificado necesaria para evitar la separación por frotamiento aumentó con la cantidad de polímeros de barrera en la disolución.

Tabla 3: El desarrollo de separación por frotamiento en mezclas que contienen polímero de barrera, A o B, PVA comercial, y PVA modificado a la temperatura de 50ºC y a la humedad de HR del 75% en función del tiempo (1 = buena calidad, sin separación por frotamiento; 2 = separación por frotamiento detectada; y 3 = clara separación por frotamiento). Símbolos en la tabla: a: área de papel fuera de la etiqueta, b: área bajo la 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 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

Los ensayos llevados a cabo muestran que con PVA modificado, pueden usarse sistemas de polímeros más complicados para tener propiedades de barrera mejores, porque se evita la separación por frotamiento con PVA modificado que contiene cadenas laterales injertadas con enlaces dobles. La cantidad de PVA modificado necesaria para evitar la separación por frotamiento 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 ensayó 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 frotamiento, permitiendo la utilización de productos químicos de recubrimiento de barrera mejores, lo cual anteriormente ha sido totalmente imposible debido a la separación por frotamiento.

Preparación de muestras

En los ensayos se usó un papel de base de cristal C de calidad de producción.

En los ensayos se usaron pigmento comercial, PVA (el grado de hidrólisis era 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 ensayaron 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

Recubrimiento 3:

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

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 ensayar el efecto de PVA modificado. Los recubrimientos se aplicaron con una pala, y se transfirieron aproximadamente 1,6 a 1,8 g/m^2 de los recubrimientos a ensayar a la superficie del papel. Todos los papeles se calandraron antes de la siliconización.

Los papeles se acondicionaron al aire durante por lo menos 1 hora antes de la siliconización. Se usaron dos siliconas comerciales en los ensayos (silicona A y B), y se prepararon justo antes de la siliconización. El silicio se aplicó con una pala y se curó inmediatamente mediante radiación por infrarrojos y un cilindro caliente. Se transfirieron aproximadamente 1,3 g/m^2 de silicio sobre los papeles.

La separación por frotamiento se ensayó inmediatamente después de la siliconización y durante el acondicionamiento bajo una campana de humedad (T = 50ºC 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 frotamiento (adhesivo de acrilato).

Resultados

Los resultados de separación por frotamiento se muestran en la tabla 4. Para el recubrimiento 2, se detectó separación por frotamiento inmediatamente, pero para los recubrimientos 1 y 3 después de aproximadamente 8 semanas y 1 semana, respectivamente. La separación por frotamiento 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 (se injertaron 7,5 partes de PVA modificado que contenía cadenas laterales con enlaces dobles, 5 carbonos en cadenas laterales y nominalmente 6% de grupos OH de PVA), no se detectó separación por frotamiento durante el período de ensayo.

Tabla 4: El desarrollo de separación por frotamiento 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 50ºC y a la humedad de HR del 75% en función del tiempo (1 = buena calidad, sin separación por frotamiento; 2 = separación por frotamiento detectada; y 3 = clara separación por frotamiento). 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 bajo la etiqueta. 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 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 cadena principal de polímero que contiene cadenas laterales injertadas con enlaces dobles reduce eficazmente la separación por frotamiento 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 frotamiento 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 ensayó 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 menor de picaduras. Se extendió otra capa sobre esta capa con el fin de reducir el riesgo de separación por frotamiento.

Preparación de muestras

En los ensayos se usó un papel de base de cristal C de calidad de producción.

En los ensayos se usaron pigmento comercial, PVA A y B (los grados de hidrólisis fueron 99% y 98%, respectivamente), un polímero de barrera A, carboximetilcelulosa (CMC), y agente de reticulación y PVA modificado que contenía cadenas laterales con enlaces dobles. Se ensayaron 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 a ensayar. Se transfirieron aproximadamente 1,6 a 1,8 g/m^2 de los recubrimientos a ensayar 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/m^2). Todos los papeles se calandraron antes de la siliconización.

Los papeles se acondicionaron al aire durante por lo menos 1 hora antes de la siliconización. La silicona comercial usada en el ensayo se preparó justo antes de la siliconización. El silicio se aplicó con una pala y se curó inmediatamente mediante radiación por infrarrojos y un cilindro caliente. Se transfirieron aproximadamente 1,3 g/m^2 de silicio sobre los papeles.

La separación por frotamiento se ensayó inmediatamente después de la siliconización y durante el acondicionamiento bajo una campana de humedad (T = 50ºC 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 frotamiento (adhesivo de acrilato).

Resultados

Los resultados de separación por frotamiento se muestran en la tabla 5. Para los recubrimientos 2 y 3, la separación por frotamiento se detectó 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 frotamiento 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 (se injertaron el 1% o el 10% de PVA modificado que contenía cadenas laterales con enlaces dobles, 5 carbonos en cadenas laterales y nominalmente 5% de grupos OH de PVA), no se detectó separación por frotamiento durante el periodo de prueba.

Tabla 5: El desarrollo de separación por frotamiento en estructuras estratificadas a la temperatura de 50ºC y a la humedad de HR del 75% en función del tiempo. (1 = buena calidad, sin separación por frotamiento; 2 = separación por frotamiento detectada; y 3 = clara separación por frotamiento). 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 bajo la 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	31	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 cadena principal polimérica con injerto de cadenas laterales que contienen enlaces dobles reduce eficazmente la separación por frotamiento 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 frotamiento.

REIVINDICACIONES

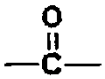
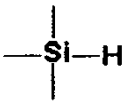
1. Material de base de revestimiento de liberación que comprende un sustrato de papel y una capa de tratamiento de superficie aplicada a una superficie del sustrato de papel, caracterizado por que la capa de tratamiento de superficie contiene un agente de tratamiento de superficie que contiene polímero u oligómero que presenta unos grupos vinilo conectados al polímero u oligómero.

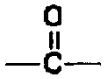
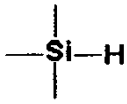
2. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que los grupos vinilo se conectan al polímero u oligómero antes de que se aplique la capa de tratamiento de superficie a la superficie del revestimiento de liberación.

3. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que el grupo reactivo de la molécula que contiene el grupo vinilo es ácido o cloruro de ácido o anhídrido de ácido o éster de ácido o alqueno halogenado o aldehído o cetona.

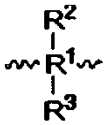
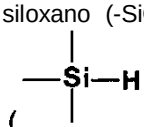
4. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero o el oligómero ha sido unido con:

- unos grupos laterales o terminales seleccionados de entre estructuras que presentan la fórmula general de

(I) $R^1R^3R^4O$-, en la que R^1 es un aldehído o cetona de la forma  , un hidruro de silano de la forma  o una estructura insaturada de la forma $CR^5{}_2{=}CR^2$ en la que R^2 y R^5 representan H, una cadena de alquilo de $C_1...C_{20}$, una cadena de alquenilo de $C_1...C_{20}$, una cadena de ácido graso de $C_1...C_{20}$, o una cadena de éster de ácido graso de $C_1...C_{10}$, R^3 representa una cadena de alquenilo o alquilo de $C_1...C_{20}$ sustituida o no sustituida, lineal o ramificada, o un grupo $-OSiR_2{}^6O$, en el que R^6 representa un grupo hidroxilo, una cadena de alcoxi o alquilo de $C_1...C_{20}$, y R^4 representa el grupo carbonilo (C=O),

(II) R^1R^3O-, en la que R^1 es un aldehído o cetona de la forma  , un hidruro de silano de la forma 

o una estructura insaturada de la forma $CR^5{}_2{=}CR^2$ en la que R^2 y R^5 representan H, una cadena de alquilo de $C_1...C_{20}$, una cadena de alquenilo de $C_1...C_{20}$, una cadena de ácido graso de $C_1...C_{20}$, o una cadena de éster de ácido graso de $C_1...C_{10}$, R^3 representa una cadena de alquenilo o alquilo de $C_1...C_{20}$ sustituida o no sustituida, lineal o ramificada, o un grupo $-OSiR_2{}^6O$, en el que R^6 representa un grupo hidroxilo, una cadena de alcoxi o alquilo de $C_1...C_{20}$, o

- unos bloques seleccionados de entre una o unas unidades recurrentes que presentan la fórmula general de  , en la que R^1 representa una cadena de alquilo de $C_1...C_{20}$, una cadena de alquenilo o el grupo siloxano (-SiO-), R^2 y R^3 representan hidrógeno, el grupo hidroxilo (-OH), el grupo hidruro de silano (), un grupo alcoxi de $C_1...C_{20}$, un grupo alquenilo de $C_1...C_{20}$ o un grupo acilo de $C_1...C_{20}$ insaturado.

5. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente de tratamiento de superficie que existe en la composición de la capa de tratamiento de superficie se ha formado en una reacción con un alqueno halogenado insaturado, tal como fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, yoduro de vinilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, fluoruro de alilo, o yoduro de alilo.

6. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente de tratamiento de superficie que existe en la composición de la capa de tratamiento de superficie se ha formado en una reacción con un compuesto que contiene por lo menos un átomo de silicio, tal como trimetoxivinilsilano, buteniltrietoxisilano, dimetilclorosilano, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 10-undecenildimetilclorosilano, 1-vinil-3-(clorometil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, vinildimetilsilano, vinildimetiletoxisilano, viniltetrametildisiloxano, o trietoxivinilsilano.

7. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente de tratamiento de superficie que existe en la composición de la capa de tratamiento de superficie se ha formado en una reacción con un ácido, tal como 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.

8. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente de tratamiento de superficie que existe en la composición de la capa de tratamiento de superficie se ha formado en una reacción con un cloruro de ácido, tal como cloruro de ácido acrílico, cloruro de ácido metacrílico, cloruro de ácido 4-penténico, o cloruro de ácido 10-undecénico.

9. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente de tratamiento de superficie que existe en la composición de la capa de tratamiento de superficie se ha formado en una reacción con un anhídrido de ácido, tal como anhídrido de ácido metacrílico, anhídrido de ácido itacónico, o anhídrido de ácido 4-penténico.

10. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente de tratamiento de superficie que existe en la composición de la capa de tratamiento de superficie se ha formado en una reacción con un éster de ácido, tal como monoéster de acrilato, un monoéster de metacrilato, monoéster de ácido itacónico, monoéster de 3-butenoato, 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.

11. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1,

caracterizado por que el agente de tratamiento de superficie que existe en una composición de la capa de tratamiento de superficie se ha formado en una reacción con un aldehído.

12. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 11,

caracterizado por que el aldehído es por lo menos uno de los siguientes:

un aldehído que contiene un grupo vinilo, lineal, ramificado, sustituido o no sustituido.

13. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente de tratamiento de superficie se utiliza en las cantidades de 0,01% a 100% con respecto al peso total de la capa de tratamiento de superficie o por que la capa de tratamiento de superficie consiste exclusivamente en el agente de tratamiento de superficie.

14. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que el sustrato de papel está realizado en un papel cristal o por que el sustrato de papel está realizado en papel recubierto de película.

15. Material de base de revestimiento de liberación según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa de tratamiento de superficie es una composición de recubrimiento que comprende el agente de tratamiento de superficie.

16. Procedimiento para producir un material de base de revestimiento de liberación que comprende un sustrato de papel y una capa de tratamiento de superficie sobre una superficie del sustrato de papel, caracterizado por que el procedimiento comprende:

- formar un agente de tratamiento de superficie conectando unos grupos vinilo a un polímero u oligómero; y

- aplicar por lo menos el agente de tratamiento de superficie a la superficie del sustrato de papel de revestimiento de liberación para formar la capa de tratamiento de superficie.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que formar el agente de tratamiento de superficie comprende hacer reaccionar el polímero u oligómero con un grupo reactivo de una molécula que contiene un grupo vinilo, en el que se forman unas conexiones covalentes.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por que el procedimiento comprende utilizar ácido o

cloruro de ácido o anhídrido de ácido o éster de ácido o alqueno halogenado o aldehído o cetona como el grupo reactivo de la molécula que contiene un grupo vinilo.

19. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por que el procedimiento comprende crear enlaces entre los grupos vinilo de la capa de tratamiento de superficie y los grupos reactivos de la capa de recubrimiento de silicona para evitar la extracción por frotamiento de un recubrimiento de silicona que se debe aplicar sobre la capa de tratamiento de superficie y mejorar la adhesión de la silicona.

20. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que la mejora de la adhesión se basa en un agente de tratamiento de superficie polimérico funcionalizado que comprende una cadena principal polimérica.

21. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que se selecciona el agente de tratamiento de superficie polimérico funcionalizado de entre el grupo de polímeros solubles en agua de: alcohol polivinílico, polietilenglicol, óxido de polietileno, polivinilamina, almidón, éster de almidón, éter de almidón, carboximetilcelulosa, éter de carboximetilcelulosa, éster de carboximetilcelulosa, quitosano, xantano, o poliacrilamida.

22. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que la capa de tratamiento de superficie consiste exclusivamente en el agente de tratamiento de superficie.

23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16 a 22, caracterizado por que la capa de tratamiento de superficie se aplica sobre un sustrato no recubierto o sobre un sustrato previamente recubierto.

24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 16 a 23, caracterizado por que el agente de tratamiento de superficie forma un enlace químico con el recubrimiento de silicona o por que el agente de tratamiento de superficie forma un enlace covalente con el recubrimiento de silicona.

25. Utilización de un agente de tratamiento de superficie en una composición de revestimiento de liberación para mejorar la adhesión entre un recubrimiento de silicona y una capa de tratamiento de superficie sobre un sustrato de papel y para reducir la extracción por frotamiento de silicona, caracterizada por que el agente de tratamiento de superficie se basa en grupos vinílicos en la estructura de un agente de tratamiento de superficie polimérico funcionalizado en la composición de revestimiento de liberación.

26. Utilización según la reivindicación 25, caracterizada por que el agente de tratamiento de superficie se utiliza para formar un enlace químico con un recubrimiento de silicona, o por que el agente de tratamiento de superficie se utiliza para formar un enlace covalente con el recubrimiento de silicona.

27. Utilización de un material de base de revestimiento de liberación como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para una o más de las aplicaciones siguientes:

- unos revestimientos de liberación;
- unos papeles de hornear.

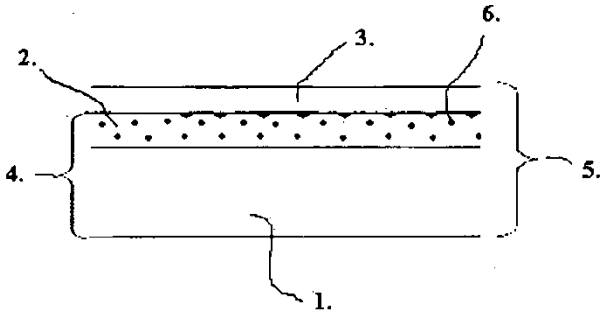


Fig. 1

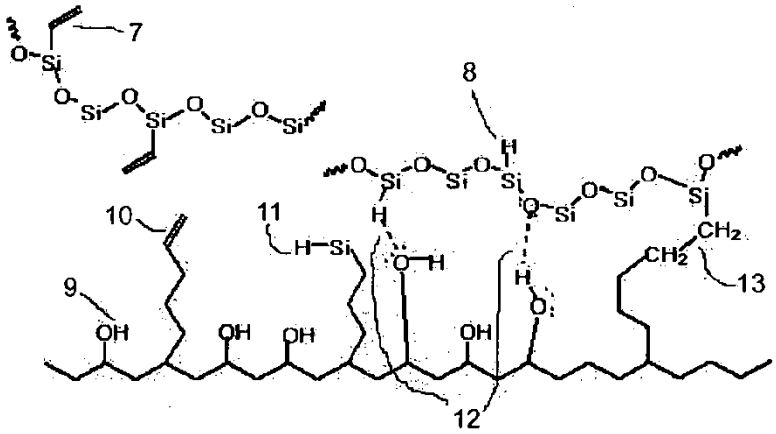


Fig. 2

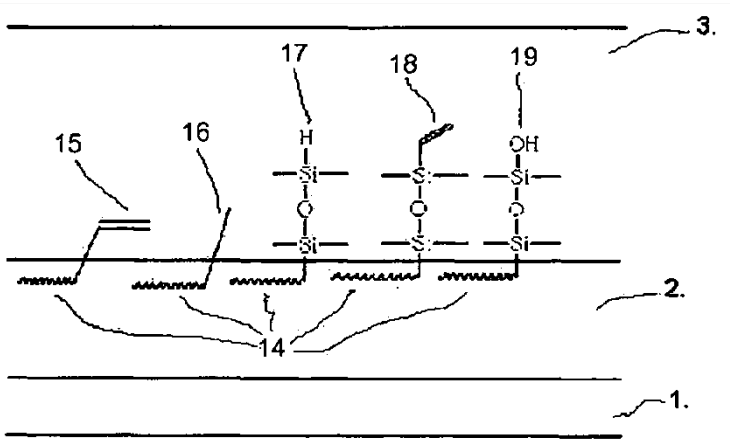


Fig. 3