

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 636**

51 Int. Cl.:

D21H 27/00	(2006.01)	D21H 19/60	(2006.01)
C09D 129/04	(2006.01)	D21H 19/62	(2006.01)
C09J 7/04	(2006.01)	C09D 183/10	(2006.01)
C08G 77/42	(2006.01)	C08G 77/12	(2006.01)
C08G 77/48	(2006.01)	C08G 77/20	(2006.01)
C08G 77/50	(2006.01)	C08G 77/442	(2006.01)
D21H 17/34	(2006.01)	C08L 83/04	(2006.01)
D21H 17/36	(2006.01)	D21H 19/32	(2006.01)
D21H 17/46	(2006.01)		
D21H 17/59	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.07.2014 PCT/EP2014/064314**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15004017**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2014 E 14734838 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 3019661**

54 Título: **Materiales de impregnación para papeles antiadhesivos**

30 Prioridad:

10.07.2013 DE 102013107329

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

04.10.2017

73 Titular/es:

**KURARAY EUROPE GMBH (100.0%)
Phillip-Reis-Strasse 4
65795 Hattersheim, DE**

72 Inventor/es:

**MICHEL, SAMUEL y
DUDEK, EVA**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 635 636 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

Materiales de impregnación para papeles antiadhesivos

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la impregnación de material a base de celulosa, en particular de papel usando alcohol polivinílico que contiene dobles enlaces olefínicos.

Campo técnico

- 10 Para la elaboración de así denominados papeles antiadhesivos se conoce desde hace tiempo dotar los soportes de papel con una capa de silicona, por lo que éstos contienen propiedades antiadhesivas.

- La aplicación directa de las capas de silicona sobre el soporte de papel, es decir, directamente sobre las fibras de celulosa es difícil y conduce a propiedades antiadhesivas insatisfactorias. Dado que la mayoría de los papeles
15 contienen alcohol polivinílico como producto de imprimación y la unión de la capa de silicona con estos polímeros se desarrolla de forma más sencilla, para ello se han establecido ya una serie de procedimientos para la siliconización de las superficies de papel de superficies de papel a través del alcohol polivinílico.

- Así el documento EP 1625254 A1 propone con esta finalidad la reacción de un alcohol polivinílico que contiene
20 silanos con un polisiloxano terminado en vinilo y un siloxano que contiene H. El alcohol polivinílico usado que contiene silano contiene grupos Si en la cadena principal del polímero y es obtenible a partir de la copolimerización de uno o varios esteres de vinilo con un monómero no saturado olefínicamente que contiene silano. En este procedimiento es desventajoso que el alcohol polivinílico que contiene silano se debe elaborar de forma costosa y la unión del alcohol de silicona a este producto de imprimación no se realiza a través de interacciones químicas, sino
25 físicas (puentes de hidrógeno). Como resultado la capa de impregnación obtenida es insuficiente mecánicamente.

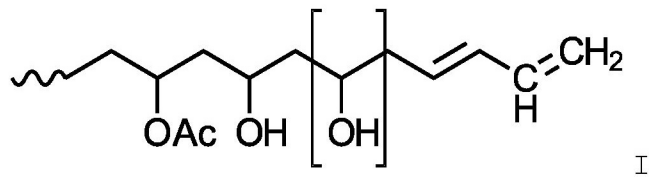
- Por el documento WO 2009/147283 A1 se conoce usar alcoholes polivinílicos acetalizados con grupos Si en una cadena lateral como producto de impregnación. Tales acetatos de polivinilo que contienen silano son obtenibles mediante acetalización de alcohol polivinílico con cetonas o aldehídos sustituidos con silano correspondientemente.
30 La elaboración de aldehídos o cetonas modificadas con silano es muy costosa y su reacción con alcohol polivinílico es difícil en particular de alcoholes polivinílicos ya introducidos en el papel. La reacción de estos alcoholes polivinílicos modificados con silano con agentes reticuladores y aceite de silicona se realiza a través de enlaces de puente de hidrógeno, de modo que aquí también resulta un revestimiento insatisfactorio igualmente mecánicamente.
35 Por ello existe el objetivo de proporcionar un procedimiento para la impregnación de material a base de celulosa, en particular para la elaboración de papel antiadhesivo, que proporcione revestimientos resistentes químicamente y mecánicamente y evite la preparación de alcoholes polivinílicos modificados con silano.

- Sorprendentemente se ha constatado que los alcoholes polivinílicos se pueden dotar de dobles enlaces no saturados olefínicamente C-C y estos dobles enlaces se pueden usar para la unión química de agentes reticuladores de siloxano. Con este procedimiento es posible impregnar superficies, sobre las que se ha aplicado un alcohol polivinílico modificado semejante, con compuestos siloxanos, lo que conduce en particular para las superficies de papel a así denominadas papeles antiadhesivos.

- 45 El objeto de la presente invención es por ello un producto de impregnación, obtenible por reacción de alcohol polivinílico que contiene dobles enlaces olefínicos C-C con un agente reticulador que contiene grupos silanos y un compuesto de silicona que contiene dobles enlaces olefínicos C-C. La reacción se cataliza en particular mediante sales o complejos de platino, paladio o rodio. Preferiblemente se usan complejos de platino y olefinas, dado que la reacción con ello se puede catalizar a temperatura ambiente. Los complejos de platino que contienen compuestos
50 de nitrógeno, como piridina, benzonitrilo o benzotriazol catalizan la reacción a temperatura aumentada.

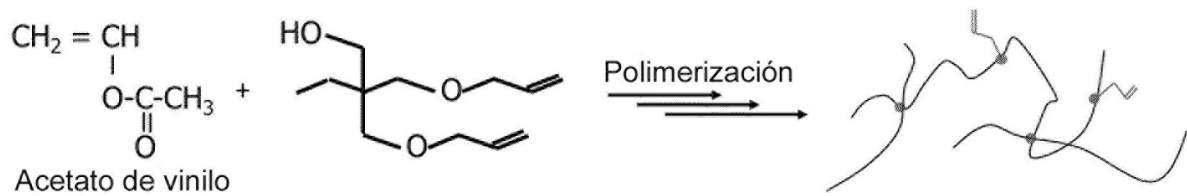
- Preferiblemente el alcohol polivinílico contiene los dobles enlaces olefínicos C-C en la cadena principal. Los compuestos de este tipo son obtenibles p. ej. mediante tratamiento térmico de alcohol polivinílico. Alcoholes polivinílicos con dobles enlaces olefínicos C-C en la cadena principal se ofrecen bajo la designación de tipo Poval
55 L8, L9 o L10 de la empresa Kuraray Europe GmbH.

Preferiblemente se usan compuestos de la fórmula general I:



con $n = 100 - 3000$.

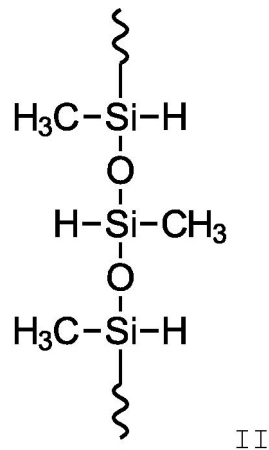
- 5 Alternativamente el alcohol polivinílico puede contener dobles enlaces olefínicos C-C en las cadenas laterales. Los compuestos de este tipo son obtenibles mediante copolimerización de acetato de vinilo con divinil éter p. ej. según la siguiente ecuación química:



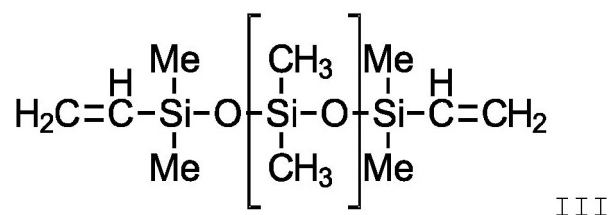
10

En ambas variantes el grado de hidrólisis de los alcoholes polivinílicos es del 90-99% en moles y la fracción de dobles enlaces olefínicos C-C es del 0,01 - 5% en moles.

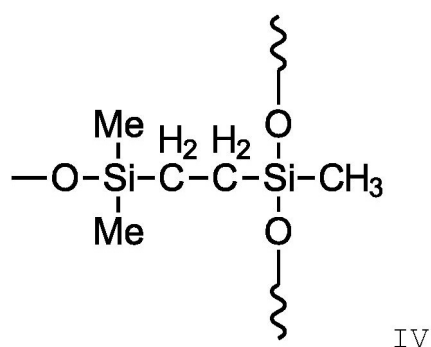
- 15 Preferiblemente en el producto de impregnación según la invención, como agentes reticuladores que contienen grupos silanos se usan compuestos de la fórmula general II



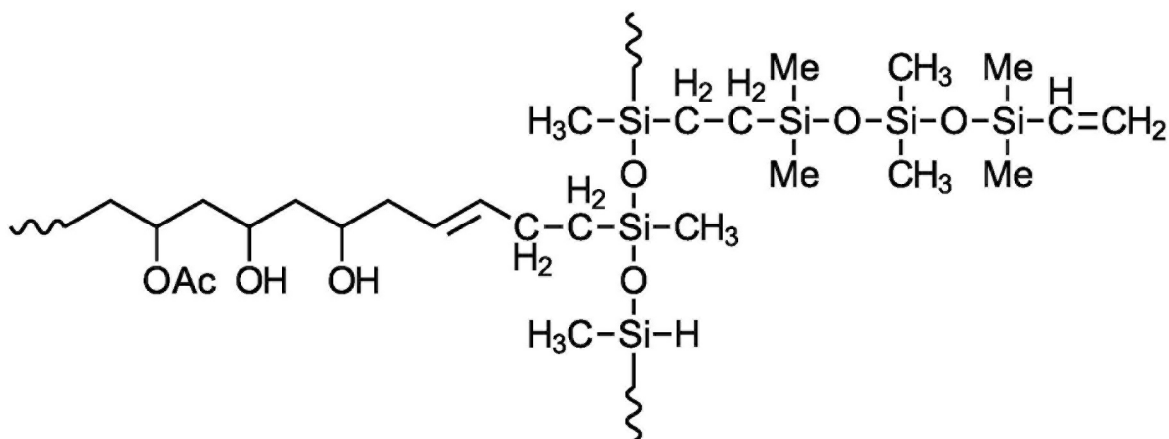
- 20 Preferiblemente en el producto de impregnación según la invención, como compuesto de silicona que contiene dobles enlaces olefínicos C-C se usan compuestos de la fórmula general III:



5 La reacción del compuesto de silicona que contiene dobles enlaces olefínicos C-C con el agente reticulador que contiene grupos silanos conduce a un producto intermedio, esbozado a modo de ejemplo en la fórmula general IV



10 Este producto intermedio reacciona a continuación con el alcohol polivinílico que contiene dobles enlaces olefínicos C-C formando el producto de impregnación, esbozado a modo de ejemplo en la fórmula general V.



15 Sustratos preferidos para el procedimiento según la invención son materiales a base de celulosa, que están hechos de papel o cartón.

Igualmente es objeto de la presente invención un procedimiento para la impregnación de material a base de celulosa mediante aplicación de un producto de impregnación, obtenible por reacción de alcohol polivinílico que contiene dobles enlaces olefínicos C-C con un agente reticulador que contiene grupos silanos y un compuesto de silicona que contiene dobles enlaces olefínicos C-C.

20 El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente de modo que el alcohol polivinílico que contiene dobles enlaces olefínicos C-C se aplica sobre un material a base de celulosa y a continuación reacciona con un agente reticulador que contiene grupos silanos y un compuesto de silicona que contiene dobles enlaces olefínicos C-

C.

Todas las variantes de realización descritas para el producto de impregnación también se pueden usar en el procedimiento según la invención.

5

EJEMPLOS

Los alcoholes polivinílicos usado se han disuelto en una estación de disolución de vapor a 98 °C aprox. 40 min. y a continuación se han filtrado para retirar partículas eventualmente no disueltas.

- 10 Los papeles de 80 g/m² habituales en el mercado se han dotado de una pintura base a partir del K-Control-Coater K202 de la empresa Erikson. A continuación se ha aplicado la disolución de PVA mediante un rascador y el papel revestido se seca 2 veces a 130 °C con una cinta secadora de la empresa Dow. Luego se ha secado posteriormente a 120 °C 2 min. en un armario de secado para determinar el gramaje. Los papeles revestidos se han prealisado con una prensa de planchado 1 min. a 100 °C. A continuación de ello se han rehumedecido los papeles a 50 °C y 85% de humedad relativa del aire 24h para calandrar luego 2 pinchazos con 1,8 kN/cm 80 °C.

El papel así obtenido se ha siliconizado en el procedimiento de laboratorio. Durante la elaboración de la mezcla se debe prestar atención al orden de dosificación. La siliconización de los papeles se realizó con un K-Control Coater K202 de la empresa Erikson mediante rascador de hilo.

20

Para ajustar el gramaje deseado se ha diluido la mezcla de silicona con un disolvente apropiado (ICP solvent 64742-47-8). El papel se ha enviado 2 veces a través del recorrido de secado a 168 °C. A continuación se ha determinado el gramaje después del secado (a 120 °C 2 min en el armario de secado).

- 25 Se han elaborado papeles con los revestimientos siguientes:

Ensayo	Composición
A	100 partes en peso Mowiol 15-99, alcohol polivinílico de la empresa Kuraray Europe GmbH sin dobles enlaces olefínicos, no según la invención
B	100 partes en peso KRE-509, alcohol polivinílico de la empresa Kuraray Europe GmbH con 0,35% en moles de dobles enlaces olefínicos y un grado de polimerización de 1000, según la invención

Ensayo	Composición
C	100 partes en peso Mowiol 15-99
	100 partes en peso resina Silicoleas 11362
	5 partes en peso agente reticulador Silicoleas 12031
	5 partes en peso catalizador Silicoleas 12070

Ensayo	Composición
D	100 partes en peso KRE-509
	100 partes en peso resina Silicoleas 11362
	5 partes en peso agente reticulador Silicoleas 12031
	5 partes en peso catalizador Silicoleas 12070

- 30 La cantidad aplicada de silicona fue de 2 ó 3 g/m².

Los papeles ahora equipados de una pintura cobertora se han alisado con una prensa de planchado 1 min. a 100 °C.

- 35 El primer "test rub off" se ha realizado inmediatamente después del planchado. A continuación de ello el papel se almacena a 23 °C y 50% de humedad relativa del aire y el test se realiza tras 1 día, 1 semana y a continuación semanalmente durante 8 semanas.

El examen se realiza como sigue:

- 40 Se frota con el dedo 10 veces sobre el film de silicona, la presión se debería seleccionar de modo que el dedo se calienta claramente. Un deterioro del revestimiento de silicona se muestra en forma de bultos retirados frotando (rub-off) y en puntos mate (smear) cuando el papel examinado se observa bajo una fuente de luz oblicua.

La tabla 1 muestra que con alcoholes polivinílicos que contiene dobles enlaces olefínicos se obtiene un claro anclaje mecánico de silicona. Esto conduce a una mejora clara del rub-off y por consiguiente de la adhesión de la silicona en

el papel.

Como evaluación adicional de la sollicitación mecánica de la superficie del papel se ha tratado la superficie examinada con reactivos de comprobación de PVA (solución yodo-yodo-potasa) para dar así una información respecto a la estabilidad del anclaje de la silicona a través de la intensidad de coloración. Cuanto más estable mecánicamente el revestimiento de silicona tanto más se recubre la pintura base de alcohol polivinílico y tanto menor la coloración.

La tabla 2 muestra que los alcoholes polivinílicos usados según la invención posibilitan una anclaje de silicona claramente más resistente mecánicamente.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Ensayo	Inmediata- mente	1 día	1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas	5 semanas	6 semanas	7 semanas	8 semanas	9 semanas
A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5
C	2	1	1	1	1	1	2	2	3	3	3
D	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
D	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabla 1
1 = poco rub off, 2 = rub off más bajo, 3 = rub-off más intenso

Ensayo	Inmediata- mente	1 día	1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas	5 semanas	6 semanas	7 semanas	8 semanas	9 semanas
A	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
B	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	15
C	2	1	1	1	1	1	2	2	3	3	3
C	3	1	1	1	1	1	2	2	3	3	3
D	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
D	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

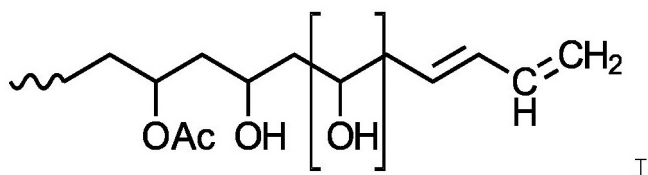
Tabla 2
1 = sin coloración, 2 = coloración más baja, 3 = coloración más intensa

REIVINDICACIONES

1. Producto de impregnación, obtenible por reacción de alcohol polivinílico que contiene dobles enlaces olefínicos C-C con un agente reticulador que contiene grupos silanos y un compuesto de silicona que contiene 5 dobles enlaces olefínicos C-C.

2. Producto de impregnación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el alcohol polivinílico contiene dobles enlaces olefínicos C-C en la cadena principal.

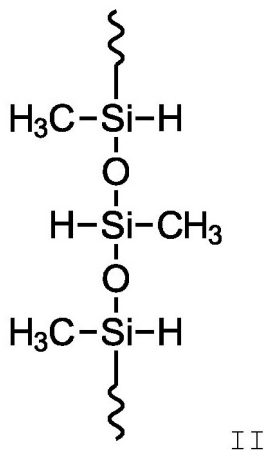
10 3. Producto de impregnación según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** como alcohol polivinílico se usan compuestos de dobles enlaces olefínicos C-C de la fórmula general I



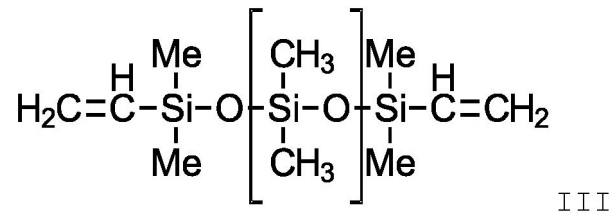
15 con n = 100 – 3000.

4. Producto de impregnación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el alcohol polivinílico contiene dobles enlaces olefínicos C-C en las cadenas laterales.

20 5. Producto de impregnación según una de las reivindicaciones 1 – 4, **caracterizado porque** como agentes reticuladores que contienen grupos silanos se usan compuestos de la fórmula general II



25 6. Producto de impregnación según una de las reivindicaciones 1 – 5, **caracterizado porque** como compuesto de silicona que contiene dobles enlaces olefínicos C-C se usan compuestos de la fórmula general III



7. Procedimiento para la impregnación de material a base de celulosa mediante aplicación de un producto de impregnación, obtenible mediante reacción de alcohol polivinílico que contiene dobles enlaces olefínicos C-C con un agente reticulador que contiene grupos silanos y un compuesto de silicona que contiene dobles enlaces olefínicos.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el alcohol polivinílico que contiene dobles enlaces olefínicos C-C se aplica sobre un material a base de celulosa y a continuación reacciona con un agente reticulador que contiene grupos silanos y un compuesto de silicona que contiene dobles enlaces olefínicos C-C.
9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** la reacción se cataliza mediante sales o complejos de platino, paladio o rodio.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** como material a base de celulosa se usa papel o cartón.