

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 851**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00** (2006.01)

**C09D 135/06** (2006.01)

**C09D 133/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2017 E 17201297 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3483223**

54 Título: **Recubrimientos de fricción**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.06.2020**

73 Titular/es:

**PAL-CUT A/S (100.0%)  
Hedegårdvej 13  
7500 Holstebro, DK**

72 Inventor/es:

**LARSEN, JOHNNY MOLLERUP y  
HANSEN, CHRISTOFFER BJERREMAND**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 765 851 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

Recubrimientos de fricción

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la protección de cargamentos durante el transporte, por ejemplo, por carretera, ferrocarril, barco y/o flete aéreo. En particular, la presente invención se refiere a productos y métodos destinados a garantizar que el cargamento transportado se mantenga en su lugar en el vehículo de transporte correspondiente durante el transporte. Esto resulta posible a través de la provisión de superficies de fricción basadas en composiciones de copolímero de estireno/acrílico, que se pueden recubrir directamente sobre las superficies del cargamento correspondiente o el vehículo de transporte correspondiente, o sobre uno o ambos lados de las láminas, por ejemplo, en forma de material similar al papel o al cartón, dando como resultado superficies de alta fricción, antideslizantes, antiadherentes, resistentes al rayado y resistentes al calor y/o láminas de fricción, lo que permite la reducción del desplazamiento o deslizamiento del cargamento durante el transporte.

Antecedentes de la invención

El transporte de flete es importante para todas las industrias que dependen de la producción, y posterior venta, de productos físicos. Por tanto, existe una necesidad cada vez mayor no solo de un transporte de flete eficaz, sino también seguro. Tanto los requisitos legales como el sentido común dictan que se proteja el cargamento transportado en vehículos para proteger a las personas implicadas en la carga, descarga y conducción del vehículo en cuestión, la carga en sí y el vehículo. La protección del cargamento se puede obtener de diferentes maneras, pero los principios básicos incluirían la protección del cargamento de tal manera que no se pueda empujar, voltear, alejar debido a las vibraciones, caer del vehículo o hacer que el vehículo se vuelque.

Normalmente, se considerarán varios métodos al proteger el cargamento, incluyendo la inmovilización, el bloqueo, el amarre directo, el amarre superior o las combinaciones de estos métodos. Sin embargo, independientemente del/de los método/s general/es que se use/n, también resulta necesario, en la mayoría de las circunstancias, el uso de un equipo, que respalde adicionalmente la protección del cargamento, tal como láminas/esteras de fricción, tablas para caminar y/o vigas de borde.

En relación con la tendencia del cargamento a deslizarse durante el transporte, la denominada fuerza de fricción, es decir, la fuerza ejercida entre un objeto y una superficie cuando el objeto se mueve sobre la superficie o está influenciado por las fuerzas que dan como resultado un esfuerzo para mover el objeto sobre la superficie, es central.

La fuerza de fricción se puede expresar como

$$40 \quad F_f = \mu F_n$$

Donde  $F_f$  = fuerza de fricción (N),  $\mu$  = coeficiente de fricción y  $F_n$  = fuerza normal (N). En un objeto de cargamento (es decir, mercancías), que se desliza o se tira/empuja de manera horizontal, la fuerza normal -  $F_n$  - es proporcional al peso:

$$45 \quad F_n = m g$$

Donde  $m$  = masa del objeto de cargamento (kg) y  $g$  = constante de gravitación.

Las causas de la fricción y, por tanto, el coeficiente de fricción estática aplicable ( $\mu_s$ ) y el coeficiente de fricción dinámica ( $\mu_d$ ), en principio, se pueden subdividir en tres fenómenos, en concreto, la adhesión molecular, la rugosidad de superficie y el arado.

La adhesión es la fuerza molecular resultante cuando dos materiales se ponen en contacto cercano entre sí. El intento de deslizar objetos uno a lo largo del otro requiere la rotura de estos enlaces adhesivos. Por tanto, cuando dos objetos se ponen en contacto, muchos átomos o moléculas de un objeto están tan cerca de los/as del otro objeto que las fuerzas moleculares o electromagnéticas atraen las moléculas de los dos materiales entre sí. El intento de deslizar un objeto sobre el otro requiere la rotura de estos enlaces adhesivos. Algunos materiales pueden tener una composición que aumenta, en gran medida, su adhesión y los hace "adherentes" al tacto.

La rugosidad de superficie es un factor que contribuye cuando los materiales son lo suficientemente rugosos como para causar una abrasión grave. Todos los materiales sólidos tienen cierto grado de rugosidad de superficie. Si las superficies de dos sólidos duros son extremadamente rugosas, los puntos altos o asperezas pueden interferir en el deslizamiento y causar fricción debido a la abrasión o al desgaste que puede tener lugar al deslizar un objeto contra el otro. Esto se puede considerar como un "efecto de papel de lija", donde las partículas de los materiales se desprenden de sus superficies. En tal caso, la fricción es causada en parte por la rugosidad de superficie, aunque el efecto de adhesión sigue desempeñando un papel importante.

5 Cuando uno o más de los materiales son relativamente blandos, gran parte de la resistencia al movimiento es causada por las deformaciones de uno de los objetos o por un efecto de arado. Los materiales blandos se deformarán cuando estén a presión. Esto también aumenta la resistencia al movimiento. Cuando los materiales se deforman, el material más duro se debe "arar" a través del material más blando para moverse, creando, por tanto, una fuerza resistiva. Cuando la deformación se hace grande, de tal manera que un objeto se hunde en el otro, esto puede afectar a la fricción.

10 Durante el transporte, las fuerzas de fricción estática resultantes de la interacción de dos superficies, por ejemplo, la superficie de un vehículo y la superficie de los objetos de cargamento, actuarán como punto de partida para evitar cualquier movimiento relativo de los objetos relevantes. El umbral de movimiento se caracteriza por el coeficiente de fricción estática ( $\mu_s$ ). La resistencia a la fricción estática normalmente coincidirá con la fuerza aplicada hasta el umbral de movimiento. Cuando dos superficies (por ejemplo, la superficie de un vehículo y la superficie del cargamento) se mueven una con respecto a la otra, la resistencia a la fricción es casi constante en un amplio intervalo de velocidades bajas y se caracteriza por el denominado coeficiente de fricción dinámica ( $\mu_d$ ). En la mayoría de los casos, resulta más fácil mantener algo en movimiento sobre una superficie horizontal que ponerlo en movimiento desde el reposo, lo que indicaría que el coeficiente de fricción dinámica ( $\mu_d$ ) es menor o igual que el coeficiente de fricción estática ( $\mu_s$ ). Por otro lado, la fricción que se debe superar para iniciar el movimiento (fricción estática), en algunos escenarios (por ejemplo, metales secos), no excederá, de manera significativa, la fuerza requerida para mantener el movimiento (fricción dinámica).

25 Los coeficientes de fricción dinámica y estática se pueden determinar usando un frictómetro, que, por ejemplo, se puede construir, usando una celda de carga conectada a un convertidor analógico a digital, que se conecta de nuevo a un PC con el fin de obtener los datos a través de una aplicación de soporte lógico hecha a medida.

En la Figura 3, se representa un posible diseño de un frictómetro capaz de medir la fricción relevante para situaciones de transporte.

30 El período de tiempo que dos objetos están en contacto entre sí antes de someterse a fuerzas laterales también puede desempeñar un papel en relación con el coeficiente de fricción estática resultante. Esto resulta importante porque el tiempo de reposo variable del cargamento se puede aplicar en situaciones de la vida real antes de que se aplique, de hecho, una presión de acción. Por tanto, un objeto de cargamento podría estar cinco días en camino a su destino antes de que el método de transporte provoque que el objeto experimente una gran cantidad de fuerza lateral, en tal caso, el tiempo de reposo podría dar como resultado una fricción estática suficiente para que el objeto permanezca estacionario. Otro objeto podría haber salido de la instalación de producción cuando se aplica la misma cantidad de fuerza lateral, lo que da como resultado una fricción estática que no es lo suficientemente alta como para evitar el movimiento y, por lo tanto, el daño.

40 Asimismo, la presión de contacto que actúa sobre el recubrimiento es importante, ya que se espera que las propiedades viscoelásticas de un recubrimiento den como resultado una disminución en cuanto al coeficiente de fricción estática con una presión de contacto aumentada.

45 El contacto entre diferentes materiales dará lugar a diferentes coeficientes de fricción. La Tabla 1, a continuación, muestra valores convencionales para los coeficientes de fricción estática, que son válidos siempre que ambas superficies de contacto estén secas, limpias y libres de, por ejemplo, escarcha, hielo y nieve.

TABLA 1

COMBINACIÓN DE MATERIAL	$\mu_s$
MADERA PARA CONSTRUCCIÓN/MADERA	
Madera para construcción aserrada contra madera contrachapada/plyfa/madera	0,5
Madera para construcción aserrada contra aluminio ranurado	0,4
Madera para construcción aserrada contra acero de metal	0,4
Madera para construcción aserrada contra película retráctil	0,3
Ladrillo contra madera	0,6
Fundido contra roble de hierro	0,5
Cuerda de cáñamo contra madera para construcción	0,5
Cuero contra roble	0,6
Cuero contra madera	0,4
Roble contra roble (grano paralelo)	0,6
Roble contra roble (grano transversal)	0,5
Madera contra hormigón	0,6
PELÍCULA RETRÁCTIL/NAILON/POLIESTIRENO/CAUCHO	
Película retráctil contra plyfa	0,3

(continuación)

Película retráctil contra aluminio ranurado	0,3
Película retráctil contra metal de acero	0,3
Película retráctil contra film retráctil	0,3
Nailon contra nailon	0,2
Poliestireno-poliestireno	0,5
Caucho contra caucho	1,2
CARTÓN DE PAPEL (SIN SOMETER A TRATAMIENTO)	
Cartón contra cartón	0,5
Cartón contra palé de madera	0,5
Caucho contra cartón	0,8
SACO	
Saco contra palé de madera	0,4
ACERO Y LÁMINA DE METAL	
Acero plano contra madera para construcción aserrada	0,5
Lámina de metal rugosa sin pintar contra madera para construcción aserrada	0,5
Lámina de metal rugosa pintada contra madera para construcción aserrada	0,5
Lámina de metal rugosa sin pintar contra lámina de metal rugosa sin pintar	0,4
Lámina de metal rugosa pintada contra lámina de metal rugosa pintada	0,3
Barril de metal pintado contra barril de metal pintado	0,2
Bronce contra acero	0,2
Carbón contra acero	0,1
Cuero contra metal	0,4
Papel contra hierro fundido	0,2
Plexiglás contra acero	0,5
Poliestireno contra acero	0,4

Tal como resulta evidente por los valores indicados anteriormente, la mayoría de las combinaciones, aparte de aquellas que implican caucho, dan lugar a coeficientes de fricción estática, ya sea en o por debajo de 0,6.

## 5 Sumario de la invención

Tal como se ha expuesto anteriormente, el uso de recubrimientos de fricción, por ejemplo, en forma de láminas/esteras recubiertas con un recubrimiento de fricción para aumentar la fricción (es decir, la fricción entre la superficie del vehículo de cargamento y el cargamento y entre las capas de los objetos de cargamento si es necesario), normalmente se considerará al proteger el cargamento durante el transporte y el uso de láminas/esteras de fricción (y el consiguiente aumento del coeficiente de fricción aplicable) normalmente permitirá una reducción en cuanto al número de amarres que de otro modo se requeriría.

En la técnica se conocen diferentes tipos de recubrimientos de fricción y láminas/esteras de fricción, por ejemplo, alfombras, estereras de caucho y láminas de papel (también conocidas como láminas deslizantes), recubiertas con un material diseñado para aumentar la fricción.

En la aplicación de recubrimientos de fricción, por ejemplo, en forma de láminas/esteras de fricción, resulta importante garantizar que las propiedades, tales como la fricción, la resistencia, el espesor y la granularidad, de las estereras/láminas usadas sean proporcionales tanto a la carga (peso y superficie) del cargamento como a las condiciones medioambientales (temperatura y humedad) que probablemente se encuentren durante el viaje.

Los recubrimientos y las láminas/esteras de fricción ya conocidos en la técnica incluirían, entre otros, el Regupol Load Secure™ basado en caucho y las estereras de fricción producidas por Regupol y que se indica que tienen coeficientes de fricción estática de 0,80-1,05, las estereras antideslizantes RUBBERTECH SPECIAL™, PROTECT™ y SECURE™ producidas por RUBBERTECH, que se indica que tienen coeficientes de fricción (dinámica) de 0,62-1,05, las láminas de papel y cartón STABULON™ antideslizantes producidas por CGP que se indica que proporcionan una fricción suficiente hasta un ángulo de 42° (lo que a través de la relación  $\mu_s = \tan(42^\circ)$  implicaría un coeficiente de fricción estática de 0,9) y las láminas de papel y cartón antideslizantes producidas por W.Bosch+Co que se indica que tienen coeficientes de fricción de > 0,60. El material usado se corta, de manera convencional, en tiras de 5 a 20 m de longitud y 150, 200 o 250 mm de ancho, por lo que el espesor varía de 2 a 20 mm.

El documento WO94/26513A1 desvela determinadas composiciones de recubrimiento y su uso para el recubrimiento de determinados sustratos, que (es decir, los sustratos) se describen como que tienen un peso base en el intervalo de 36 a 136 kg (de 80 a 300 libras) por 278,7 m<sup>2</sup> (3.000 pies cuadrados) y un espesor en el intervalo de 203,2 (0,008) a 63,5 (0,0025) micrómetros (pulgadas). La cantidad de recubrimiento que se aplicará a estos sustratos de acuerdo con el documento WO94/26513A1 se desvela en términos de un peso de recubrimiento en seco (véase la reivindicación 9

y las líneas 25-30 de la página 5). Todos los ejemplos del documento WO94/26513A1 se refieren a recubrimientos basados en la emulsión de copolímero de acrílico-estireno comercial Rhoplex®P-376 mezclada con otra emulsión de polímero acrílico, Rhoplex B-85®. Aunque la composición de Rhoplex®P-376 se describe además en el documento WO94/26513A1, en la página 8, líneas 11 a 22, y la de Rhoplex B-85®, de la página 8, línea 31, a la página 9, línea 5, no se desvela el contenido molar de las partes de acrílico y las partes de estireno de estas emulsiones de copolímero (y, en consecuencia, tampoco se describe la relación molar entre las dos). Las composiciones de recubrimiento en emulsión basada en agua desveladas en los ejemplos comprenden una mezcla de Rhoplex®P-376 y Rhoplex B-85® en relaciones variables indicadas cómo % en peso de recubrimiento en húmedo aproximado, pero no proporcionan ninguna información con respecto a la composición de Rhoplex®P-376 y Rhoplex B-85®. En conclusión, ni el espesor de los recubrimientos del documento WO94/26513A1 ni el contenido molar de las partes de acrílico y las partes de estireno de los recubrimientos del documento WO94/26513A1 se desvelan en el documento WO94/26513A1.

Tal como se puede observar a partir de lo anterior, existe la necesidad continua de recubrimientos de fricción alternativos, que proporcionen tanto coeficientes de fricción aumentados (y, de ese modo, se garantiza que los objetos de cargamento tengan un buen agarre en el transporte cuando se apilan en palés o entre sí) y una adhesión moderada (y, de ese modo, se garantiza que los objetos de cargamento se sigan descargando fácilmente cuando estos llegan a su destino), al mismo tiempo que proporcionen resistencia al rayado, alta resistencia al calor y bajo peso. Por tanto, resultaría deseable proporcionar recubrimientos de fricción alternativos que satisfagan todas las necesidades anteriores, ya sea que i) se usen directamente sobre el cargamento o sobre la superficie del vehículo de cargamento como tal o ii) se usen como recubrimiento para láminas/esteras de fricción.

Por tanto, en el contexto de lo anterior, un objetivo de la presente invención es proporcionar recubrimientos de fricción, que al mismo tiempo muestren una adhesión moderada en aplicaciones donde resulta importante que el objeto experimente un agarre firme a la superficie deseada, pero tampoco se adhiera a la misma, lo que, de otro modo, sería el resultado de propiedades adhesivas exageradas. En cuanto al coeficiente de fricción estática, este debería, con el fin de satisfacer las necesidades de uso práctico, ser al menos tan alto como 0,6, véase, por ejemplo, la conferencia alemana de TÜV, Technischer Überwachungs-Verein (2013).

En línea con lo anterior, el término recubrimiento de fricción ha de entenderse, en el contexto de la presente invención, como un recubrimiento que da como resultado un coeficiente de fricción estática (cuando se mide tal como se describe en el presente documento) de al menos 0,6 y preferentemente por encima de 0,6.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar objetos, por ejemplo, cargamentos, cuya superficie esté recubierta al menos parcialmente con un recubrimiento de fricción de acuerdo con lo anterior.

Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar láminas de fricción, por ejemplo, elaboradas a partir de un material de papel o cartón, cuya superficie esté recubierta al menos parcialmente con un recubrimiento de fricción de acuerdo con lo anterior.

Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar el uso de objetos, por ejemplo, cargamentos, cuya superficie esté recubierta al menos parcialmente con un recubrimiento de fricción de acuerdo con lo anterior, para la protección del cargamento durante el transporte.

Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar el uso de láminas de fricción, por ejemplo, elaboradas a partir de un material de papel o cartón, cuya superficie esté recubierta al menos parcialmente con un recubrimiento de fricción de acuerdo con lo anterior, para la protección del cargamento durante el transporte.

Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método de colocación de un objeto de cargamento sobre una superficie de un vehículo de transporte para aumentar la fricción entre este objeto de cargamento y la superficie de un vehículo de transporte durante el transporte, en donde bien el objeto de cargamento, la superficie del vehículo de transporte o una lámina de fricción colocada entre el objeto de cargamento y la superficie del vehículo de transporte está recubierta al menos parcialmente con un recubrimiento de fricción de acuerdo con lo anterior.

La presente invención logra todos los objetivos anteriores mediante la provisión de objetos o superficies, que están recubiertos al menos parcialmente con los recubrimientos de fricción definidos en el presente documento. En una realización preferida, los objetos recubiertos de la invención son láminas de fricción, preferentemente elaboradas de un material de papel o cartón, recubiertas sobre uno o ambos lados con un recubrimiento de copolímero de estireno/acrílico, dando como resultado láminas de fricción que presentan altos coeficientes de fricción, siendo al mismo tiempo no adherentes (es decir, mostrando solo una adhesión moderada) y, de ese modo, mostrando un agarre potenciado sobre superficies relevantes, lo que elimina prácticamente el desplazamiento o el deslizamiento de mercancías/cargamentos durante el transporte, al mismo tiempo que permite la descarga fácil de objetos de cargamento cuando estos llegan a su destino.

Dado que una alta rugosidad de superficie limita el área de contacto, los materiales blandos, como los cauchos, se han usado de manera típica para obtener una fricción alta. Actualmente, las láminas de fricción más usadas ampliamente se basan en estereras de caucho costosas. Sin embargo, esto no es práctico y es costoso; i) debido al

coste de las esteras de caucho, estas ocasionalmente se reusan y transportan de vuelta después de su uso, II) estas se añaden a los costes de transporte debido al peso y al consumo de espacio.

Por el contrario, la presente invención proporciona objetos recubiertos al menos parcialmente con un copolímero de estireno/acrílico y preferentemente objetos en forma de láminas basadas en material de papel o cartón recubiertas al menos parcialmente con un copolímero de estireno/acrílico, que no se someten a las mismas restricciones que las esteras de caucho en cuanto a costes. Las láminas de fricción recubiertas preferidas pueden, además, en una realización preferida, adherirse sobre los objetos de carga aplicables mediante el uso de un recubrimiento adicional aplicado a un lado que consiste en un polímero sensible al calor, por ejemplo, basado en polietileno, por lo que se pueden reducir de manera significativa los costes de transporte y se aumenta la seguridad, dado que cualquier posible aplicación incorrecta de las láminas de fricción se elimina de este modo por completo.

Se reconoce ampliamente dentro del campo de la presente invención que la adición de una denominada carga a un recubrimiento de fricción basado en polímero puede reducir adicionalmente el coste aplicable, ya que el coste de tales cargas es, en general, más bajo que el de los materiales de polímero, así como la adición de una carga puede contribuir a la reducción de la entrada de energía necesaria en la producción de láminas de fricción recubiertas con el recubrimiento aplicable, por ejemplo, como consecuencia de un requerimiento reducido de secado. Sin embargo, de manera similar, se reconoce, en general, que el impacto sobre el coeficiente de fricción (tanto estática como dinámica) de la adición de una carga a un recubrimiento de fricción dependerá también de la composición del recubrimiento de fricción y la carga en cuestión, es decir, las características químicas y físicas del copolímero y la carga específicos usados, como la cantidad de carga añadida al recubrimiento (véase, por ejemplo, Yadav y col., JERS/Vol. II/Edición IV/octubre-diciembre 2011/178-182). Por tanto, aunque la adición de una carga, desde un punto de vista general, se puede considerar, en general, deseable, la identificación del tipo exacto y la cantidad de la misma, que resultaría beneficioso en el contexto de un recubrimiento de fricción dado basado en una composición de copolímero dada, normalmente está lejos de ser insignificante.

Además, el recubrimiento de la presente invención cumple los criterios convencionales aplicables relacionados con el papel recubierto para el envasado en la industria del envasado de alimentos secundarios y la industria del agua mineral (por ejemplo, certificación de ISEGA, Alemania).

#### Breve descripción de las figuras

Figura 1: serie de mediciones típicas que usa un frictómetro. El registro del soporte lógico se inicia en  $tiempo = 0$ . Después de 1,8 segundos, se enciende el frictómetro y, a los 2 segundos, se obtiene el coeficiente máximo de fricción en el valor 1,8. Después de aproximadamente 2,2 segundos, el coeficiente de fricción se estabiliza aproximadamente en el valor 0,25.

Figura 2: imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM en inglés) con un aumento de 500 veces de un material de cartón típico usado en láminas de fricción de la técnica anterior. A la izquierda; el lado más compacto. A la derecha; el lado más poroso. La lente usada tiene un diámetro de aproximadamente 600  $\mu\text{m}$ .

Figura 3: posible diseño de un frictómetro que comprende un motor de CC (1), que hace girar un tornillo de bolas (2), deslizando así la bancada (3), que contiene un bloque térmico (4), que se aleja de la celda de carga (5).

Figura 4: fuerzas que actúan en la configuración del frictómetro. Una ilustración simple de las fuerzas que actúan en la configuración del frictómetro.  $F_f$  es la fuerza de fricción,  $F_n$  la fuerza normal,  $L$  la carga,  $F_p$  la fuerza de arrastre aplicada y  $m$  la masa del objeto.

Figura 5: ejemplo de un equipo de recubrimiento a escala industrial.

Figura 6a: coeficientes de fricción medidos para una dispersión que comprende una mezcla 50/50 de dispersiones A y B, es decir, la relación de la dispersión A (relación alta entre las partes de acrílico y de estireno) respecto a la dispersión B (relación baja entre las partes de acrílico y de estireno) de polímero, y el 0, 10, 25 y 50 % en peso de MYANIT™ 0-30 (Mya30), respectivamente.

Figura 6b: coeficientes de fricción medidos para una dispersión que comprende una mezcla 100/0 de dispersiones A y B, es decir, la relación de la dispersión A (relación alta entre las partes de acrílico y de estireno) respecto a la dispersión B (relación baja entre las partes de acrílico y de estireno) de polímero, y el 20, 30, 40 y 50 % en peso de MYANIT™ 0-30 (Mya30), respectivamente.

Figura 6c: coeficientes de fricción medidos para una dispersión que comprende una mezcla 100/0 de dispersiones A y B, es decir, la relación de la dispersión A (relación alta entre las partes de acrílico y de estireno) respecto a la dispersión B (relación baja entre las partes de acrílico y de estireno) de polímero, y el 20, 30, 40 y 50 % en peso de MYANIT™ 0-200 (Mya200), respectivamente.

Figura 6d: coeficientes de fricción medidos para una dispersión que comprende una mezcla 50/50, 80/20 o 100/0

de dispersiones A y B, es decir, la relación de la dispersión A (relación alta entre las partes de acrílico y de estireno) respecto a la dispersión B (relación baja entre las partes de acrílico y de estireno) de polímero, y el 0 o 50 % en peso de MYANIT™ 0-30 (Mya30) o MYANIT™ 0-200 (Mya200), respectivamente.

- 5 Figura 7: dispositivo de ensayo de tracción (Zwick Roell Z0.5, Zwick, Alemania) equipado con una celda de carga de 500 N y soportes de aluminio hechos a medida con muestras de papel. El soporte superior está equipado con una almohadilla térmica de silicio de 100 W y un termopar conectados, ambos, a un controlador de temperatura (PID XMT-7100).
- 10 Figura 8: el trabajo necesario para separar la interfaz de polímero/polímero al variar la cantidad de Rolovit que se añade al recubrimiento. 50/50 y 70/30. 30 µm de L<sub>D</sub> y 46 horas de tiempo de reposo.

#### Descripción detallada de la invención

15 La presente invención proporciona recubrimientos de fricción basados en copolímeros de estireno/acrílico. Estos recubrimientos se pueden usar, entre otros, i) directamente sobre las superficies de objetos de cargamento o las superficies de vehículos de cargamento como tales o ii) como recubrimientos sobre láminas para usarse como láminas de fricción.

20 En principio, las láminas a recubrir con los recubrimientos de fricción de acuerdo con la presente invención se pueden elaborar a partir de cualquier material aplicable. En la práctica, sin embargo, las láminas de fricción de este tipo normalmente se producen a partir de un material de papel/cartón. Por tanto, en una realización preferida, las láminas de fricción de acuerdo con la presente invención se elaboran a partir de láminas de papel o cartón, recubiertas al menos parcialmente con un recubrimiento de fricción de acuerdo con la presente invención. Independientemente del material a partir del que se producen las láminas de fricción, las láminas de fricción de la presente invención normalmente incluirán al menos un recubrimiento parcial sobre al menos un lado de la lámina con un recubrimiento que da lugar a un coeficiente de fricción aumentado.

25 En una realización particularmente preferida, la presente invención tiene como objetivo proporcionar recubrimientos aprobados para láminas elaboradas a partir de un material de papel o cartón que son para usarse como láminas de fricción.

30 Se deben tener en cuenta varios parámetros en el contexto del logro de recubrimientos de alta fricción, por ejemplo, en forma de láminas de papel o cartón recubiertas aplicables como láminas de fricción para fines de transporte. Estos incluirían ambas propiedades del recubrimiento terminado, pero también las propiedades del material sobre el que se va a recubrir el recubrimiento, por ejemplo, un palé de madera o lámina de papel o cartón, y las propiedades de la dispersión de polímero que se usará durante el proceso de recubrimiento.

Los parámetros clave incluirían:

- 40
- la propiedades del material, incluyendo la interacción entre la composición química de los polímeros y el material principal del objeto a recubrir,
  - la aplicación de recubrimiento, incluyendo el espesor, la viscosidad y la fracción de polímero de la capa recubierta de la dispersión de recubrimiento, la temperatura de secado, el tiempo de secado,
  - 45 - la elección del material aplicable de la contracara sólida para la determinación de los coeficientes de fricción estática y dinámica, la velocidad de deslizamiento,
  - la dureza resultante de la superficie recubierta (adhesión), la presión de contacto aplicable por área,
  - la resistencia al calor resultante, las propiedades de desgaste (resistencia al rayado).

50 Un parámetro clave que se determinará en la identificación de los polímeros aplicables sería la identificación de las propiedades relevantes para la capacidad de los polímeros de adherirse al material principal de los objetos a recubrir, por ejemplo, las superficies de palés de madera, papel o cartón.

55 En cuanto a los coeficientes de fricción, el coeficiente de fricción estática es más importante que el coeficiente de fricción dinámica, porque este último especifica las propiedades de fricción cuando el cargamento transportado está en movimiento, lo que no se pretende que sea en primer lugar.

60 Otra propiedad importante son las propiedades de adhesión de la superficie recubierta, ya que esto es importante cuando los objetos recubiertos, por ejemplo, las láminas de fricción basadas en papel, se usarán para su fin previsto, ya que una gran cantidad de adhesión entre dos objetos separados, por ejemplo, láminas de fricción, podría dar como resultado dificultades de aplicación. Por tanto, la adhesión debería ser lo suficientemente grande como para contribuir a un coeficiente de fricción satisfactorio, pero, al mismo tiempo, lo suficientemente baja como para tener una aplicación práctica.

65 La resistencia al calor, al agua y al rayado también son propiedades de recubrimiento importantes. La resistencia al calor es especialmente importante cuando el recubrimiento de fricción se ha de aplicar para el recubrimiento de láminas

de fricción que se usarán en realizaciones donde estas láminas se adherirán al cargamento por medio de un pegamento sensible al calor, por ejemplo, basado en polietileno (PE). En tales escenarios, el recubrimiento aplicado por fricción debería ser capaz de soportar condiciones correspondientes a aproximadamente 170-250 °C durante 10-15 segundos de contacto directo con el metal, lo que no resultaría posible en el caso de la mayoría de los recubrimientos de fricción comúnmente usados hoy en día.

#### Superficies aplicables

De manera ideal, los recubrimientos relevantes deberían ser capaces de adherirse/unirse a varias superficies, dado que el material usado tanto para los objetos de cargamento como para las superficies de los vehículos de cargamento puede variar de manera significativa.

En la práctica, sin embargo, las superficies de la mayoría de los objetos de cargamento (ya sea como tales o empaquetados en palés) y las superficies de la mayoría de los vehículos de cargamento se basarán en material celulósico. Además, tal como se ha mencionado anteriormente, uno de los materiales de lámina más comunes usados en láminas de fricción (aparte del caucho) en la técnica anterior es el papel o cartón, que también se elaboran, principalmente, a partir de celulosa, hemicelulosa y/o lignina. La celulosa es un conjunto lineal de múltiples unidades de D-Glucosa unidas entre sí con enlaces de 1,4 β-glucósidos. La hemicelulosa también se elabora de glucosa, pero, a diferencia de la celulosa, esta consiste en varios otros azúcares, tales como la xilosa o la manosa, y la estructura de la molécula es amorfa. La lignina es un polímero complejo de alcoholes aromáticos. Todas estas macromoléculas comprenden grupos -OH en forma de grupos alcohólicos, hemiacetálicos, carboxílicos o fenólicos. Además, el proceso de fabricación de papel normalmente incluirá un tratamiento previo con sulfito del material relevante, que dejará grupos ácido sulfónico en la lignina. Por tanto, en la mayoría de los casos, la superficie del material de papel o cartón se cargará de manera negativa.

El material de papel o cartón usado en las láminas de fricción de la técnica anterior tiene, de manera típica, un lado más poroso y más compacto. Esto se visualiza, por ejemplo, en la Figura 2, que muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) con un aumento de 500 veces de un material de cartón típico usado en láminas de fricción de la técnica anterior.

Como esto podría tener un impacto al recubrir cualquiera de los dos lados (es decir, considerando que se necesitaría más material de recubrimiento de polímero para lograr el mismo espesor de capa al recubrir el lado más poroso en comparación con el lado más compacto), se eligió el lado más poroso para todos los experimentos, descritos a continuación, también porque las láminas de fricción de la técnica anterior normalmente están recubiertas sobre ese lado.

#### Objetos aplicables

En el contexto de la presente invención, los objetos recubiertos con un recubrimiento de fricción de acuerdo con la presente invención pueden ser de cualquier forma física que sea visible o tangible y que sea relativamente estable y tenga superficies en 3 dimensiones; por ejemplo, x, y e z.

En realizaciones preferidas de la presente invención, un objeto de acuerdo con la invención será sólido y tendrá una cara plana relativamente grande, también conocida como base de dicho objeto, y su superficie global se definirá adicionalmente por las caras que se cruzan en líneas.

Las formas geométricas de relevancia para los objetos de acuerdo con la presente invención incluirían, pero sin limitación:

Prismas: objetos con dos caras congruentes y paralelas, por ejemplo, en forma de prismas rectangulares, por ejemplo, en forma de cubos o láminas. Sin embargo, los objetos de la presente invención también puede estar en forma de, por ejemplo, prismas triangulares octogonales o hexagonales.

Pirámides: objetos con una base poligonal (por ejemplo, triangular o cuadrada) y lados triangulares.

Cilindros: objetos con dos bases circulares paralelas.

Conos: objetos con una base circular y un lado curvo que termina en un punto.

Esferas: objetos donde todos los puntos sobre la superficie están a la misma distancia del punto central.

Donut: objetos cuya superficie se genera al girar un círculo en un espacio tridimensional alrededor de un eje coplano con el círculo.

En realizaciones preferidas de acuerdo con la presente invención, los objetos incluirían, pero sin limitación, láminas, rollos (por ejemplo, rollos de papel), tambores, cajas, bolsas, fardos, sacos, palés (por ejemplo, palés de ruedas o

europalés), vigas, bobinas, varillas, neumáticos o barras.

En determinadas realizaciones preferidas, por ejemplo, las láminas, una dimensión del objeto recubierto con un recubrimiento de fricción de acuerdo con la invención, por ejemplo, x, podría ser relativamente pequeña en comparación con las otras dos dimensiones del objeto, por ejemplo, y e z. Asimismo, en determinadas realizaciones preferidas, por ejemplo, las láminas, una de las dimensiones del objeto recubierto con un recubrimiento de fricción de acuerdo con la invención, por ejemplo, y, podría ser relativamente extensa en comparación con las otras dos dimensiones, por ejemplo, x e z. Por tanto, en determinadas realizaciones preferidas, por ejemplo, las láminas, el objeto se podría presentar en sí en una forma, donde no todas las superficies, por ejemplo, las superficies recubiertas, son accesibles de inmediato. Por tanto, las láminas se podrían presentar en sí en forma de rollos en lugar de en forma de láminas individuales.

En el contexto de la presente invención, el tamaño del área de superficie de un objeto, ya sea en su totalidad o en parte, se define preferentemente en m<sup>2</sup>.

#### Espesor de película

En el contexto de la presente invención, el espesor en húmedo o el espesor de película en húmedo (WFT en inglés) es el espesor de una dispersión de recubrimiento de polímero una vez aplicada a la superficie del objeto a recubrir. El espesor en húmedo está en su punto máximo justo después de la aplicación de la dispersión de recubrimiento de polímero. Este disminuye una vez que los productos volátiles de la película de recubrimiento se someten a evaporación. Resulta necesario medir el espesor de película en húmedo para identificar la cantidad de dispersión de recubrimiento que se necesita aplicar para lograr un espesor en seco particular o un espesor de película en seco (DFT en inglés) después del curado/secado.

En el contexto de la presente invención, el espesor en seco o el espesor de película en seco (DFT) es el espesor de un recubrimiento de polímero medido sobre el objeto al que se ha aplicado el recubrimiento de polímero. El espesor en seco o el espesor de película en seco (DFT) se mide en recubrimientos curados (es decir, después de que el recubrimiento de polímero se haya secado o se haya secado y curado). Este puede consistir en una sola capa o múltiples capas.

Tal como sabrán bien aquellos expertos en la técnica del recubrimiento, el espesor en seco de un recubrimiento dependerá tanto de la dispersión de polímero aplicada como del tipo de proceso empleado. Por tanto, se podría obtener el espesor deseado de numerosas maneras mediante el ajuste de los parámetros del sistema de recubrimiento, tales como la fracción y la densidad de polímero. Por tanto, a modo de ejemplo, una dispersión dada empleada en un proceso dado con un espesor en húmedo (WFT) dado, dará como resultado, en el escenario más sencillo (es decir, cuando el secado/curado aplicable no da como resultado ninguna reducción del volumen del polímero usado para el recubrimiento y en donde no se ha añadido carga/diluyente a la dispersión), un espesor en seco (DFT) dado de acuerdo con la siguiente Fórmula, en donde P es la fracción de polímero (v/v) de la dispersión usada.

$$DFT = WFT * P$$

Las principales normas para las mediciones de espesor en seco o espesor de película en seco (DFT) incluirían la SSPC-PA 2, la norma australiana AS 3894.3, la norma internacional ISO 19840 y la resolución de la Organización Marítima Internacional (OMI) MSC 215(88). Sin embargo, también se pueden usar las imágenes de microscopía electrónica de barrido para determinar el espesor de recubrimiento, de la misma manera que se pueden usar recortes simples de papel recubierto para estimar de manera estadística el espesor de recubrimiento mediante el pesaje de los recortes antes y después del recubrimiento (curado).

En el contexto de la presente invención, el espesor de recubrimiento (ya sea en húmedo o seco) se especifica preferentemente en µm.

El espesor real de la película en húmedo (WFT), cuando se aplica un recubrimiento de acuerdo con la invención, puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 60 µm. Sin embargo, el espesor en húmedo del recubrimiento, como en los recubrimientos de fricción y las láminas de fricción de la técnica anterior, puede variar dependiendo de la aplicación prevista específica del recubrimiento o la lámina y el espesor puede ser de 2-100 µm, tal como de 4-90 µm, por ejemplo, de 5-80 µm, tal como de 6-70 µm, preferentemente de 10-70 µm y más preferentemente de 20-60 µm.

Dependiendo de las condiciones específicas (por ejemplo, fracción de polímero (v/v) de la dispersión) aplicadas para el recubrimiento, el espesor de la capa en seco resultante puede ser de 1-50 µm, tal como de 2-45 µm, por ejemplo, de 3-40 µm, tal como de 3-35 µm, preferentemente de 5-30 µm y más preferentemente de 10-25 µm.

#### Secado

El recubrimiento aplicado se ha de secar lo suficiente antes de su uso y antes de la medición del coeficiente de fricción

estática. Se obtiene un secado suficiente cuando no se puede registrar más pérdida de masa con el paso del tiempo. El método de secado aplicado puede diferir en relación con las diversas escalas de recubrimiento. A escala de laboratorio, el recubrimiento se puede secar en un horno a una temperatura suficientemente alta, por ejemplo, de más de 100 °C, por lo que, con un recubrimiento continuo a escala completa, el método de secado podría depender de elementos de calentamiento IR, paneles de secado por convección con aire caliente y/o secado por difusión. La persona experta también conocería otros métodos que podrían dar como resultado el secado requerido del recubrimiento.

#### Peso de recubrimiento en seco

En el contexto de la presente invención, el peso de recubrimiento en seco se define como el aumento de peso del objeto por área de superficie, cuando el recubrimiento de acuerdo con la invención se ha aplicado y, a continuación, secado/curado. En el contexto de la presente invención, el peso de recubrimiento en seco se especifica preferentemente en g de recubrimiento/(m<sup>2</sup> de superficie recubierta).

El aumento de peso real de un objeto, cuando se aplica el recubrimiento de acuerdo con la invención y, a continuación, se seca, puede ser de más de 25 g/(m<sup>2</sup> de superficie recubierta). Sin embargo, el peso del recubrimiento, como en los recubrimientos de fricción y las láminas de fricción de la técnica anterior, puede variar dependiendo de la aplicación prevista específica del recubrimiento o la lámina y el peso podría ser, por ejemplo, de 3-50 g/(m<sup>2</sup> de superficie recubierta), tal como de 4-40 g/(m<sup>2</sup> de superficie recubierta), preferentemente de 5-30 g/(m<sup>2</sup> de superficie recubierta) e incluso más preferentemente de 6-25 g/(m<sup>2</sup> de superficie recubierta).

#### Relación molar

En el contexto de la presente invención, la relación molar es la cantidad de un constituyente, por ejemplo, un monómero, (expresada en moles) con respecto a la cantidad de todos los componentes, por ejemplo, incluyendo otro monómero, en una mezcla, por ejemplo, un polímero, en moles.

En el contexto de la presente invención, el porcentaje en moles o porcentaje molar (% en moles) es la relación molar tal como se ha definido anteriormente expresada con un denominador de 100.

#### Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>)

La temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, es la temperatura a la que un polímero dado pasa de un estado rígido amorfo a un estado más flexible. En el contexto de la presente invención, la temperatura de transición vítrea se puede determinar mediante la observación de la dependencia de la temperatura de la capacidad térmica del polímero relevante, es decir, mediante la realización de un análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC en inglés). Basándose en una curva de DSC típica, la T<sub>g</sub> se define como la temperatura a media altura del aumento de la capacidad térmica (mayor reproducibilidad; punto preferido), también denominada "temperatura de media descongelación", que está muy cerca de la temperatura en el punto de inflexión.

En el contexto de la presente invención, cualquier mención a las temperaturas de transición vítrea individuales, por ejemplo, 10 °C, se referirá a la temperatura a media altura del aumento de la capacidad térmica (T<sub>g</sub>) con una precisión de +/- 2 °C, así como cualquier mención a los intervalos de temperatura de transición vítrea, por ejemplo, de -10 a 50 °C, se referirá a la temperatura a media altura del aumento de la capacidad térmica, T<sub>g</sub>, tanto en lo que respecta a la temperatura más alta del intervalo como en lo que respecta a la temperatura más baja del intervalo, y de nuevo con una precisión de +/- 2 °C.

Las mediciones en DSC se pueden realizar en un Perkin Elmer DSC 8000, con una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 20 °C/min y un reposo en temperaturas extremas de 1 min. Se pueden usar vasos de ventilación.

#### Dispersiones de copolímeros de acuerdo con la presente invención

Las dispersiones de copolímeros son dispersiones (por ejemplo, emulsiones) de micropartículas de polímero en un medio líquido, por ejemplo, un medio acuoso. El tamaño de partícula normalmente variará entre 3 nm y 1.000 µm, por ejemplo, 50 nm - 300 µm, tal como 100 nm - 1 µm, y el contenido de sólido normalmente será inferior al 90 %, por ejemplo, hasta el 70 %, tal como hasta el 65 %, por ejemplo, del 50 %. Además, las dispersiones de copolímeros de acuerdo con la presente invención pueden comprender aditivos tradicionales bien conocidos en la técnica del recubrimiento, tales como iniciadores, tensioactivos, estabilizantes no de tensioactivo, agentes de transferencia de cadena, agentes tamponadores, sales inertes u otras cargas y conservantes, por ejemplo, en forma de sílice pirógena, trihidróxido de aluminio, carbonato de calcio, microesferas Fillite y Noblite.

Tal como se ha mencionado anteriormente, se esperaría que el efecto sobre los coeficientes de fricción estática y dinámica de la adición de cargas a una composición de polímero dada variara de una manera no insignificante como consecuencia de la carga específica añadida y no menos importante la cantidad de carga añadida. Sin embargo, tal

como resulta evidente a partir de los resultados presentados a continuación en los Ejemplos 3 y 4, los recubrimientos de la presente invención están, independientemente de la relación específica de la dispersión A (alta relación entre las partes de acrílico y estireno) respecto a la dispersión B (baja relación entre las partes de acrílico y estireno), caracterizados por ser capaces de albergar cantidades relativamente grandes de diferentes cargas, es decir, desde el 10 y hasta el 50 %, sin un efecto drástico concomitante en los coeficientes de fricción resultantes, en particular, en lo que respecta al coeficiente de fricción dinámica. Tal como también resulta evidente a partir de los resultados presentados a continuación, los productos comerciales basados en carbonato de calcio MYANIT™ de JANCON ApS y Rollovit™ de Lhoist y el Europerl basado en dióxido de silicio de Nordisk Perlite Aps son, actualmente, particularmente preferidos como cargas en el contexto de los recubrimientos de la presente invención. Las cargas elaboradas a partir de mezclas de Rollovit basado en carbonato de calcio y Eurperl Perlite basado en dióxido de silicio son particularmente preferidas.

Rollovit y Myanit son cargas basadas en piedra caliza y basadas en mármol disponibles en el mercado. Estas consisten principalmente en  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de calcio) y cantidades variables de  $\text{MgCO}_3$  (carbonato de magnesio) y están disponibles en tamaños de partícula de 0-0,04 mm y una densidad de 0,06-0,1  $\text{g/cm}^3$ .

El Perlite (por ejemplo, Europerl Perlite de Nordisk Perlite Aps) se basa en un vidrio volcánico amorfo de producción natural que contiene principalmente  $\text{SiO}_2$  (dióxido de silicio). Se somete a tratamiento térmico a 1.100 °C para evaporar el agua atrapada, expandiendo así el granulado 20 veces para dar un polvo de color blanco de gran tamaño de partícula con una densidad de 0,04 a 0,1  $\text{g/cm}^3$ . Perlite comercial está disponible en varias calidades diferentes con tamaños de partícula variables, por ejemplo, de 0-1 mm, 0-1,5 mm, 0,5-1,5 mm y hasta de 6 mm.

En el contexto de la presente invención, una carga, que es una mezcla que comprende una carga basada en dióxido de silicio y una carga basada en carbonato de calcio, en donde la relación relativa de la carga basada en dióxido de silicio respecto a la carga basada en carbonato de calcio está en un intervalo de 1:1 a 1:3, tal como de 1:1,5 a 1:2,5, por ejemplo, de 1:2 a 1:2,5 o de 1:1,5 a 1:2, es particularmente preferida.

El contenido de polímero de la dispersión usada en el recubrimiento de objetos de acuerdo con la presente invención puede estar en el intervalo del 10-70 % antes de la aplicación, pero preferentemente está en el intervalo del 15-65 %, más preferentemente en el intervalo del 20-60 %, incluso más preferentemente en el intervalo del 25-55 %, incluso más preferentemente del 30-50 %, incluso más preferentemente del 35-50, incluso más preferentemente del 40-50 % y lo más preferentemente del 45-50 %.

En una realización preferida, el recubrimiento se realiza con una mezcla de dos dispersiones de copolímero de estireno/acrílico, A y B, donde el contenido de polímero de las dos dispersiones es el mismo, pero donde la relación entre las partes de estireno y acrílico de estas dispersiones es diferente y la mezcla exacta usada determinará, por tanto, la dureza/suavidad resultante de la superficie recubierta. Una mayor cantidad de estireno aumentará la rigidez de la estructura molecular, lo que hace, por tanto, que la superficie sea más dura y, al final, se reduzca el carácter adhesivo del recubrimiento. En esta realización, la relación de A/B, es decir, la relación de la dispersión A (alta relación entre las partes de acrílico y de estireno) respecto a la dispersión B (baja relación entre las partes de acrílico y de estireno) de polímero, será decisiva en relación con el producto final obtenido.

Por tanto, si, por ejemplo, la dispersión A pura se considera poco práctica debido a la muy alta adhesión entre las láminas recubiertas cuando se apilan una encima de la otra, la dispersión B se puede mezclar con la dispersión A con el fin de reducir la adhesión. Esto puede hacerse en una relación de elección, que variará dependiendo de las circunstancias específicas, pero de manera típica será de 20/80 en v/v a 80/20 en v/v, tal como de 30/70 en v/v a 70/30 en v/v, es decir, de 40/60 en v/v a 60/40 en v/v, por ejemplo, de 50/50 en v/v.

El contenido de carga en los recubrimientos de la presente invención puede estar entre el 2 y el 50 % en peso, tal como del 3 al 50 % en peso, por ejemplo, del 4 al 50 % en peso, tal como del 5 al 50 % en peso, por ejemplo, del 6 al 50 % en peso, tal como del 7 al 50 % en peso, por ejemplo, del 8 al 50 % en peso, tal como del 9 al 50 % en peso. Preferentemente, el contenido de carga en los recubrimientos de la presente invención es del 5-50 % en peso, tal como de al menos el 10 % en peso, tal como de al menos el 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 o 19 % en peso. Por tanto, el contenido de carga en los recubrimientos de la presente invención puede ser de al menos el 20 % en peso, tal como de al menos el 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 o 29 % en peso. En determinadas realizaciones, el contenido de carga en los recubrimientos de la presente invención es de al menos el 30 % en peso, tal como del 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48 o 49 % en peso. En determinadas realizaciones, el contenido de carga en los recubrimientos de la presente invención puede ser tan alto como hasta el 50 % en peso.

Se prefieren las dispersiones de copolímero de estireno/acrílico en agua, pero, en principio, se puede usar cualquier disolvente.

#### Copolímeros de acuerdo con la presente invención

Los recubrimientos de la presente invención se basan en copolímeros de estireno/acrílico, que, tal como se ilustrará a continuación, han mostrado ser altamente eficaces como recubrimiento de alta fricción y baja adhesión sobre

superficies. Cuando se aplica directamente sobre superficies de objetos de cargamento, sobre las denominadas láminas de fricción o sobre superficies de vehículos de transporte, este recubrimiento tiene muchas propiedades valiosas, tales como; resistencia al calor, al agua y al rayado.

5 En el contexto de la presente invención, los copolímeros de estireno/acrilato se han de entender como polímeros que comprenden estireno y un monómero seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico o uno de sus ésteres simples. Además del estireno y un monómero seleccionado de entre ácido acrílico, ácido metacrílico o uno de sus ésteres simples, los copolímeros de acuerdo con la presente invención también pueden comprender cantidades menores de otros monómeros convencionales usados comúnmente como comonómeros en los polímeros de acrilato.

10 El estireno, también conocido como etenilbenceno, vinilbenceno y feniletano, tiene la fórmula química  $C_6H_5CH=CH_2$ . Este derivado del benceno es el precursor del poliestireno y varios copolímeros, de los que se mencionan los siguientes solo con fines ilustrativos:

15 poli(estireno-co-acrilonitrilo),  
 poli(estireno-co-alcohol de alilo),  
 poli(estireno-co-alcohol de vinilo),  
 poli(estireno-co-4-bromoestireno-co-divinilbenceno),  
 poli(estireno-co-butadieno),  
 20 poli(estireno-co-clorometilestireno),  
 poli(estireno-co-4-clorometilestireno-co-4-metoximetilestireno),  
 poli(estireno-co-ácido maleico),  
 poli(estireno-co-anhídrido maleico),  
 poli(estireno-alt-anhídrido maleico),  
 25 poli(estireno-co-ácido metacrílico),  
 poli(estireno-co-metacrilato de metilo) y poli(estireno-co-a-metilestireno).

Los monómeros de acrilato se basan en la estructura del ácido acrílico, que consiste en un grupo vinilo y un terminal de ácido carboxílico. Otros monómeros de acrilato típicos son los derivados del ácido acrílico, tales como metacrilato de metilo, en el que el hidrógeno de vinilo y el hidrógeno de ácido carboxílico se reemplazan, ambos, por grupos metilo, y acrilonitrilo, en el que el grupo ácido carboxílico se reemplaza por el grupo nitrilo relacionado. Los ejemplos adicionales de monómeros de acrilato son: metacrilatos, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo y triacrilato de trimetilopropano. Los monómeros de acrilato se usan como precursores de varios copolímeros, de los que se mencionan los siguientes solo con fines ilustrativos: poli(acrilatos),

35 poli(etileno-co-acrilato),  
 poli(acrilato-co-polivinilpirrolidona),  
 poli(acrilato-co-alcohol de vinilo),  
 poli(estearat-10 alilo-co-acrilato),  
 poli(acrilato-co-estearat-20 alilo),  
 40 poli(acrilato-co-estearat-50 alilo),  
 poli(estireno-co-acrilato) y  
 poli(polivinilpirrolidona-co-dimetilaminoetilmetacrilato).

Los copolímeros de la presente invención incluirían, entre otros:

45 - copolímeros alternantes con monómeros de estireno y acrilato alternantes regulares  
 - copolímeros periódicos con monómeros de estireno y acrilato dispuestos en una secuencia repetitiva  
 - copolímeros estadísticos en los que la secuencia de monómeros es completamente aleatoria  
 - copolímeros de bloques en los que dos o más subunidades de homopolímero están unidas por enlaces covalentes.

50 Los copolímeros de la presente invención incluirían, entre otros:

- copolímeros lineales  
 - copolímeros ramificados, incluyendo los copolímeros de tipo estrella, los copolímeros de tipo pincel y los  
 55 copolímeros de tipo peine  
 - copolímeros de gradiente.

Los copolímeros particularmente preferidos en el contexto de la presente invención se caracterizan por tener una relación molar de partes de acrílico respecto a partes de estireno del 5-50 % en moles, tal como del 6-45 % en moles, es decir, del 7-40 % en moles, por ejemplo, del 8-35 % en moles, tal como del 9-30 % en moles, es decir, del 10-25 % en moles, por ejemplo, del 11-20 % en moles.

Los copolímeros particularmente preferidos en el contexto de la presente invención se caracterizan, además, por tener una  $T_g$  de -5 a 28 °C, por ejemplo, de 10 a 25 °C. Por tanto, los copolímeros que tienen una  $T_g$  de -5 a 28 °C, tal como de 15 a 25 °C, son particularmente preferidos.

65

Los copolímeros de estireno/acrilato que comprenden metacrilato de butilo son particularmente preferidos en los recubrimientos y objetos de fricción, por ejemplo, láminas de fricción, que se recubren al menos parcialmente con recubrimientos de fricción de acuerdo con la presente invención.

5 Coefficientes de fricción de los recubrimientos de la presente invención

En la Figura 1, se representa una serie de mediciones típicas que usa un frictómetro tal como se ha descrito anteriormente. El registro del soporte lógico se inicia en *tiempo* = 0. Después de 1,8 segundos, se enciende el frictómetro y, a los 2 segundos, se obtiene el coeficiente máximo de fricción en el valor 1,8, que es el equivalente al coeficiente de fricción estática. Después de aproximadamente 2,2 segundos, el coeficiente de fricción dinámica se estabiliza aproximadamente en el valor 0,25.

El coeficiente de fricción estática medido en recubrimientos de acuerdo con la presente invención usando un frictómetro tal como se ha descrito anteriormente es tan alto como  $2,97 \pm 0,09$ , que se debería comparar con los coeficientes de fricción obtenibles con:

- los recubrimientos aparentemente aplicados en láminas de fricción basadas en papel de la técnica anterior, que se indica que dan lugar a valores que varían de aproximadamente 0,4 a 0,9,
- los recubrimientos con diferentes polímeros de la técnica anterior disponibles en el mercado, que dan lugar a valores que varían de aproximadamente 0,4 a 0,7,
- las láminas de fricción basadas en caucho de la técnica anterior, que se indica que dan lugar a valores que varían de aproximadamente 0,6 a 1,0.

Tal como también se ha expuesto anteriormente, los mismos objetos, por ejemplo, las mismas láminas de papel o cartón del mismo tipo que las usadas en la técnica anterior, se pueden recubrir con los polímeros de la presente invención y se pueden recubrir como en la técnica anterior con un espesor de capa en húmedo de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , que correspondería, en el caso de una fracción de polímero de aproximadamente el 50 % (v/v), a un espesor de capa en seco de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , tal como, por ejemplo, de 2-50  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de 3-40  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de 4-30  $\mu\text{m}$ .

De esta manera, se pueden obtener coeficientes de fricción estática tan altos como 1,17 con los copolímeros de la presente invención, cuando se someten a ensayo inmediatamente después de la aplicación de un objeto modelo de cargamento.

Se observan valores similares o superiores en los recubrimientos de fricción de acuerdo con la presente invención cuando se aplican tiempos de reposo más largos y en condiciones más complejas, por ejemplo, un suelo polvoriento y sucio, y presiones de contacto tan altas como 280 g/cm<sup>2</sup>.

Por tanto, los ensayos con un objeto modelo de cargamento de un peso similar que haya estado en reposo sobre un objeto, por ejemplo, una lámina de papel, que se recubre con un recubrimiento de polímero de acuerdo con la presente invención durante períodos de tiempo más largos, muestran que cuanto más tiempo esté el objeto estacionario en reposo sobre el objeto recubierto, por ejemplo, la lámina de papel, mayor será el coeficiente de fricción estática. Cuando está en reposo durante aproximadamente 1 día, se pueden obtener coeficientes de fricción estática tan altos como 3,3, sin una adhesión potenciada.

La medición del coeficiente de fricción estática a diversos espesores de la capa recubierta de acuerdo con la presente invención muestra una ligera correlación entre el espesor de capa y el coeficiente de fricción estática, donde un mayor espesor da como resultado una mayor fricción estática, por lo que no se observa ninguna correlación aparente entre el espesor de capa y el coeficiente de fricción dinámica.

Un ensayo de desgaste de recubrimientos de acuerdo con la presente invención muestra que los objetos, por ejemplo, las láminas, que se recubren con un recubrimiento de acuerdo con la invención, se pueden usar en la práctica múltiples veces. Por tanto, los múltiples ciclos de mediciones en un frictómetro usando el mismo objeto recubierto, es decir, una lámina, no afectaron ni a la fricción estática ni a la dinámica. Para este fin, el coeficiente de fricción dinámica se midió 20 veces, donde una medición incluía tirar de la bancada de medición con un peso estacionario en una dirección para obtener una medición y en la otra para reajustarla.

Una superficie de polímero recubierta de acuerdo con la presente invención puede soportar, además, el calor. Por tanto, el sometimiento de la superficie recubierta a aproximadamente 200 °C durante aproximadamente 10 segundos no produce ningún signo de desprendimiento del recubrimiento del objeto recubierto, así como no produce signos de ningún daño en el recubrimiento.

Por tanto, en una realización preferida, un recubrimiento sensible al calor (por ejemplo, un recubrimiento de PE), se puede colocar sobre el lado opuesto de la lámina de fricción (en comparación con el recubrimiento de la presente invención), que puede, por tanto, fundirse posteriormente con el fin de pegar la lámina de fricción sobre la superficie de un objeto de cargamento, sin dañar el recubrimiento de alta fricción de la presente invención.

## Aspectos de la presente invención

- 5 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un objeto cuya superficie está al menos parcialmente recubierta con un recubrimiento de fricción, en forma de copolímero de estireno/acrílico, que comprende del 2 al 50 % en peso de una carga, con un espesor en seco (DFT) de al menos 1  $\mu\text{m}$ , tal como se mide mediante la SSPC-PA 2, la norma australiana AS 3894.3, la norma internacional ISO 19840 y la resolución de la Organización Marítima Internacional (OMI) MSC 215(88), y/o con un peso de recubrimiento en seco de al menos 3 g de recubrimiento/( $\text{m}^2$  de superficie recubierta), medido como el aumento de peso del objeto por área de superficie, caracterizado por que dicho
- 10 polímero tiene una relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno del 5-50 % en moles y una  $T_g$  de - 5 a 28 °C, y caracterizado, además, por que dicho copolímero de estireno/acrílico comprende metacrilato de butilo
- 15 en donde la  $T_g$  es la temperatura a media altura del aumento de la capacidad térmica medida mediante un análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC), y
- en donde dicha carga es una mezcla que comprende una carga basada en dióxido de silicio y una carga basada en carbonato de calcio, en donde la relación relativa de la carga basada en dióxido de silicio respecto a la carga basada en carbonato de calcio está en un intervalo de 1:1 a 1:3.
- 20 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un objeto de acuerdo con el primer aspecto, caracterizado, además, por que dicho recubrimiento de fricción está en forma de una dispersión de copolímero de estireno/acrílico que comprende
- una primera dispersión de copolímero de estireno/acrílico que tiene una relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno del 5-50 % en moles y una  $T_g$  de 7,5-12,5 °C, y
  - 25 - una segunda dispersión de copolímero de estireno/acrílico que tiene una relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno del 5-50 % en moles y una  $T_g$  de 26-30 °C,
- en donde dicha relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno es mayor en dicha primera dispersión que en dicha segunda dispersión.
- 30 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un objeto de acuerdo con el aspecto mencionado anteriormente, en donde dicha relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno de dicha primera dispersión es del 25-50 % en moles.
- 35 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un objeto de acuerdo con cualquiera de los aspectos mencionados anteriormente, en donde dicha relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno de dicha segunda dispersión es del 5-25 % en moles.
- 40 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un objeto de acuerdo con cualquiera de los aspectos mencionados anteriormente, en donde dicha dispersión de copolímero de estireno/acrílico comprende menos v/v de dicha primera dispersión que de dicha segunda dispersión.
- 45 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un objeto de acuerdo con los aspectos mencionados anteriormente, en donde la relación de dicha primera dispersión respecto a dicha segunda dispersión es de 20/80 en v/v.
- 50 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un objeto de acuerdo con los aspectos mencionados anteriormente, en donde dicha dispersión de copolímero de estireno/acrílico comprende más v/v de dicha primera dispersión que de dicha segunda dispersión.
- 55 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un objeto de acuerdo con los aspectos mencionados anteriormente, en donde la relación de dicha primera dispersión respecto a dicha segunda dispersión es de 70/30 en v/v.
- 60 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un objeto de acuerdo con los aspectos mencionados anteriormente, caracterizado, además, por que dicho objeto tiene la forma de una lámina.
- 65 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un objeto de acuerdo con los aspectos mencionados anteriormente, caracterizado, además, por que dicha lámina se elabora a partir de papel o cartón.
- En un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de un objeto de acuerdo con cualquiera de los aspectos del procedimiento para la protección de un cargamento durante el transporte.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un método de colocación de un objeto sobre una superficie de un vehículo de transporte para aumentar la fricción entre el cargamento transportado y la superficie de un vehículo de transporte durante el transporte, en donde el objeto es de acuerdo con cualquiera de los aspectos mencionados anteriormente.

5 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un recubrimiento de fricción elaborado a partir de una composición de recubrimiento de fricción que comprende un copolímero de estireno/acrílico, que comprende del 2 al 50 % en peso de una carga, estando dicho recubrimiento de fricción recubierto con un espesor en seco (DFT) de al menos 1  $\mu\text{m}$ , tal como se mide mediante la SSPC-PA 2, la norma australiana AS 3894.3, la norma internacional ISO 10 19840 y la resolución de la Organización Marítima Internacional (OMI) MSC 215(88), y/o con un peso de recubrimiento en seco de al menos 3 g de recubrimiento/( $\text{m}^2$  de superficie recubierta), medido como el aumento de peso del objeto por área de superficie, caracterizado por que dicho polímero tiene una relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno del 5-50 % en moles y una Tg de -5 a 28 °C y en donde la Tg es la temperatura a media altura 15 en donde dicha carga es una mezcla que comprende una carga basada en dióxido de silicio y una carga basada en carbonato de calcio, en donde la relación relativa de la carga basada en dióxido de silicio respecto a la carga basada en carbonato de calcio está en un intervalo de 1:1 a 1:3.

20 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de un recubrimiento de fricción de acuerdo con cualquiera de los aspectos mencionados anteriormente para el recubrimiento de al menos parte de la superficie de un objeto.

**Ejemplos**

25 A continuación, se ilustran los beneficios de los recubrimientos de acuerdo con la presente invención en comparación con los recubrimientos de la técnica anterior mediante una serie de ejemplos.

Ejemplo 1: Polímeros y recubrimientos de la técnica anterior

30 Basándose en el hecho de que los materiales que componen ambas superficies de la mayoría de los objetos de cargamento (ya sea como tales o empaquetados en palés), las superficies de la bancada de cargamento de la mayoría de los vehículos y uno de los materiales de lámina más comunes usados en láminas de fricción en la técnica anterior se basan principalmente en celulosa, hemicelulosa y/o lignina (y, por tanto, en la mayoría de los casos con carga negativa), se podría suponer que los polímeros con una carga positiva neta serían, en general, buenos candidatos 35 para el recubrimiento de este tipo de materiales, ya que se pensaría que se adherirían más fácilmente a la superficie de la lámina.

40 Por tanto, se usó un conjunto de 35 polímeros disponibles en el mercado, teniendo todos grupos funcionales cargados positivamente, para recubrir láminas de cartón usando dispersiones a una concentración de 1 g de polvo de polímero en 50 ml de agua y en un espesor de capa en húmedo uniforme de 60  $\mu\text{m}$  mediante el uso del K Hand Coater de RK Print sobre material de cartón, seguido del secado a 150 °C durante cuatro minutos.

*Tabla 2. Resultado del experimento que aclara la capacidad de adherencia a la superficie de papel/cartón. Solo se halló que los polímeros en negrita se adherían a la superficie de papel/cartón.*

1	BASF Magnafloc® 351	13	BASF Zetag® 63	25	BASF Zetag® 7878
2	BASF Magnafloc® 155	14	BASF Zetag® 92	26	BASF Zetag® 78F581
3	BASF Magnafloc® 292	15	BASF Zetag® 63L	27	BASF Zetag® 689
4	BASF Zetag® 59	16	BASF Zetag® 7587	28	Kemira Superfloc® 4816 RS
5	BASF Zetag® 7653	17	BASF Zetag® 87	29	Kemira Superfloc® C-446
6	BASF Zetag® 7630	18	BASF Zetag® 57	30	Kemira Superfloc® SD-2083
7	BASF Zetag® 43	19	BASF Zetag® 7623	31	Kemira Superfloc® C-2260
8	BASF Zetag® 75F540	20	BASF Zetag® 7633	32	Kemira Superfloc® SD-2081

45

			(continuación)		
9	BASF Zetag® 7898	21	BASF Zetag® 7529	33	Kemira Superfloc® A-1883 RS
10	BASF Zetag® 7631	22	BASF Zetag® 7541	34	BASF Percol® 63
11	BASF Zetag®7867F540	23	BASF Zetag® 7899	35	BASF Percol® 163
12	BASF Zetag® 7563	24	BASFZetag®78671		

De los 35 polímeros de la técnica anterior sometidos a ensayo, de hecho, solo 12 se adhirieron a la superficie de cartón (obvio a partir de una inspección visual y mecánica de las muestras).

5 Las muestras de cartón recubiertas con los 12 polímeros de la técnica anterior mencionados anteriormente que se había hallado que se adherían a la superficie del cartón se sometieron posteriormente a mediciones de fricción usando un frictómetro del tipo descrito anteriormente y que comprendía los componentes mostrados en la Figura 3. El diseño hace uso de una bancada que se desliza debajo de una contracara estacionaria elaborada a partir de un objeto modelo de cargamento (por ejemplo, un palé de madera auténtico) con un bloque de peso sobre la parte superior, que tiene una masa total casi distribuida uniformemente. Se usa un cable grueso para conectar la celda de carga ortogonal a un punto bajo en el peso estacionario, con el fin de obtener una conexión casi sin pérdidas con fuerzas distribuidas uniformemente durante la medición. Se monta un bloque térmico sobre la parte superior de la bancada móvil y se conecta a un tanque de agua con temperatura controlada con una bomba de agua. El tanque de agua funciona desde temperatura ambiente hasta 100 °C mediante su calentamiento con un calentador de agua incorporado. A fin de medir los coeficientes de fricción relevantes para un objeto dado, por ejemplo, una lámina recubierta con un recubrimiento de polímero, este se sujeta firmemente al bloque térmico.

20 Como el material de la contracara estacionaria es crítico cuando se mide la fricción, se eligió un trozo de madera de palé como objeto modelo de cargamento, ya que este es el material principal de la superficie de los palés y las bancadas de vehículos de cargamento, que serían los principales materiales de contacto para muchos de los usos previstos de los recubrimientos de láminas de fricción de acuerdo con la presente invención.

25 La conexión del motor de CC (1) del frictómetro que se muestra en la Figura 3 al sistema a través de engranajes garantiza que el motor pueda funcionar a toda velocidad con el par máximo, al tiempo que la bancada móvil se desliza lentamente. El motor de CC funciona a toda velocidad manteniendo constante la velocidad de deslizamiento en todas las mediciones. Al mismo tiempo, la fuerza con la que el objeto modelo de cargamento (trozo de madera de palé) influye en la muestra se registra mediante la celda de carga (5) y se envía al PC a través de un convertidor analógico a digital. El peso (un bloque de aluminio) tiene una masa total casi uniformemente distribuida de 1,143 kg, lo que da como resultado una fuerza normal de 11,2 N. La conexión entre el peso estacionario y la celda de carga (5) es un cable grueso, que minimiza la pérdida de fuerza entre el peso estacionario y la celda de carga (5).

35 El área de contacto aparente de la contracara estacionaria del objeto modelo de cargamento (palé de madera) y la lámina de cartón/papel recubierta es de 110 cm<sup>2</sup>. Esto da como resultado una presión de contacto de 10,4 g/cm<sup>2</sup>, que se mantiene constante durante las mediciones de fricción.

Las diferentes fuerzas que actúan en la configuración del frictómetro se muestran en la Figura 4. De las fuerzas representadas en la Figura 4, el PC solo registra la fuerza de fricción. Los datos registrados se dividirán, a continuación, por la fuerza normal que es igual a 11,2 N (1,1428 kg x 9,8 m/s<sup>2</sup>).

40 Con el fin de tener información fiable sobre la fricción, se tomaron 6 mediciones diferentes usando dos muestras de cartón diferentes recubiertas con un espesor de 60 µm. Todas las mediciones de fricción se realizaron 24 horas después de la finalización del recubrimiento (es decir, después del final de la etapa de secado).

45 De los recubrimientos de polímeros de la técnica anterior sometidos a ensayo en el frictómetro, se halló que solo 12 se podían usar como recubrimientos de lámina de fricción. Los resultados (es decir, el coeficiente de fricción, si corresponde) de todos los polímeros sometidos a ensayo se muestran en la Tabla 3.

*Tabla 3. Coeficiente de fricción estática con un recubrimiento de 60 µm (espesor en húmedo) usando polímeros de la técnica anterior.*

N.º	8	9	11	23	24	25	26	28	30	31	32	33
Fricción	0,56	0,61	0,74	0,55	0,55	0,59	0,66	arado	0,54	0,35	0,43	arado

50 Tal como se puede observar, el recubrimiento con los polímeros de la técnica anterior dio lugar a coeficientes de fricción entre 0,35 y 0,74, que parece corresponder bien a los valores indicados para las láminas de fricción basadas en papel y cartón disponibles en el mercado a través de, por ejemplo, CGP y W.Bosch+Co (véase lo anterior).

55 Ejemplo 2: Recubrimientos y polímeros de acuerdo con la presente invención

Tal como se ha expuesto anteriormente, los recubrimientos de la presente invención se basan en copolímeros de

estireno/acrílico.

Se prepara una dispersión de copolímero de estireno/acrílico en agua basada en dos dispersiones individuales, A y B. Ambas dispersiones A y B se elaboran a partir de copolímeros de estireno/acrílico, donde la relación entre las partes de estireno y acrílico de estas dispersiones determina la dureza/suavidad de la superficie. Una mayor cantidad de estireno aumentará la rigidez de la estructura molecular, lo que hace, por tanto, que la superficie sea más dura y, al final, se reduzca el carácter adhesivo del recubrimiento.

Las láminas de papel de muestra en blanco para ensayo del mismo tipo de papel usado para el recubrimiento con polímeros de la técnica anterior se usan para el recubrimiento con los polímeros de la presente invención.

Además de los experimentos de recubrimiento realizados con los polímeros de la técnica anterior descritos anteriormente (es decir, usando un K Hand Coater de RK Print), también se realizó un recubrimiento a escala completa con los polímeros de la presente invención.

El equipo de proceso usado para recubrir continuamente un rollo de papel o cartón de tamaño industrial estaba compuesto como una prensa offset, donde se imprime el recubrimiento sobre el papel. La sección de recubrimiento se ilustra en la Figura 5. El papel de muestra en blanco para ensayo se alimenta desde un rollo a la sección de recubrimiento, donde un flujo continuamente reciclado de dispersión de recubrimiento líquida se deposita en un rollo de cerámica grabado con pequeñas hendiduras ovales. Estas hendiduras se llenan con la dispersión de recubrimiento líquida y, a continuación, se depositan sobre un rollo de caucho que gira en sentido contrario, que, a continuación, imprime la dispersión en el papel. Entre el rollo de cerámica y el rollo de caucho hay una acumulación de dispersión que se puede regular en cuanto a profundidad mediante el ajuste de la posición del rollo de cerámica con respecto al rollo de caucho. La configuración de recubrimiento total se refleja y copia en el lado opuesto del papel con el fin de poder recubrir el papel dos veces. El papel pasa continuamente a través de la sección de recubrimiento, tras lo que este llega a una pared vertical de doble cara de elementos de calentamiento que constituyen un horno.

La relación de dispersión A (una alta relación entre las partes de acrílico y estireno, es decir, de aproximadamente el 25-50 % en moles y una  $T_g$  de aproximadamente 5-10 °C) y dispersión B (una baja relación entre las partes de acrílico y estireno, es decir, de aproximadamente el 5-25 % en moles y una  $T_g$  de aproximadamente 24-28 °C) define la relación A/B de la dispersión resultante. La primera dispersión fue la dispersión A pura. Esta dispersión mostró una adhesión muy alta entre las láminas recubiertas, cuando se apilan una encima de la otra. La dispersión B se mezcló con la dispersión A con el fin de reducir la adherencia. Las siguientes tres composiciones de ensayo tuvieron una cantidad aumentada de dispersión B. Ninguna de las mismas era adherente y se observó la mejor fricción estática con la menor cantidad de dispersión B. A continuación, se realizaron tres muestras nuevas, ahora con una cantidad decreciente de dispersión B, lo que mostró que ninguna de las mismas era adherente. Los mejores coeficientes de fricción se observaron con la menor cantidad de dispersión B. Mediante la disminución de la cantidad de dispersión B a menos del 20 %, la superficie recubierta comenzó a adherirse a otras láminas de papel.

Al igual que en los experimentos con la técnica anterior, las láminas se recubrieron con un espesor de capa aparente (en húmedo) de 60  $\mu\text{m}$  (que correspondía a un espesor en seco de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ ). El coeficiente de fricción estática mostró un aumento con menor cantidad de dispersión B. La fricción estática no se midió en relaciones de A/B adherentes. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

*Tabla 4: Resultados de fricción y adhesión a partir de diversas relaciones de A/B.*

Relación de A/B	Adherente	Coefficiente de fricción estática (tiempo de reposo de 30 s)
20/80	no	0,78 $\pm$ 0,04
33/66	no	0,74 $\pm$ 0,09
50/50	no	1,00 $\pm$ 0,11
60/40	no	0,89 $\pm$ 0,14
70/30	no	1,02 $\pm$ 0,19
80/20	no	1,17 $\pm$ 0,21
90/10	sí	-
95/5	sí	-
100/0	sí	-

El coeficiente de fricción estática también se sometió a ensayo con el objeto modelo de cargamento (bloque de madera), que está en reposo sobre la lámina de papel recubierta durante aproximadamente 1 día. Este solo se sometió a ensayo en la relación 80/20 (9 (+/-)2)°C, con un resultado de coeficiente de fricción estática de 3,3 - 2,9 (+/- 0,1). La  $T_g$  en la relación 20/80 se determinó que era de 22 (+/-)2)°C. Se observaron valores similares o superiores en los recubrimientos de fricción de acuerdo con la presente invención en condiciones más complejas, por ejemplo, un suelo polvoriento y sucio, y presiones de contacto tan altas como 280 g/cm<sup>2</sup>, incluso tan altas como por encima de 300 g/cm<sup>2</sup>.

5 El coeficiente de fricción estática se midió en diversos espesores en húmedo de la capa recubierta: 12, 24, 40 y 60  $\mu\text{m}$  (que correspondían a un espesor en seco de aproximadamente 6, 12, 20 y 30  $\mu\text{m}$ , respectivamente). Se usaron tres formulaciones de ensayo diferentes. Se realizaron dos ensayo con diferentes tiempos de reposo; uno con 30 s y otro con 480 s. Se halló una ligera correlación entre el espesor de capa y el coeficiente de fricción estática, donde un mayor espesor da como resultado una mayor fricción. También se sometió a ensayo la fricción dinámica en diversos espesores de la capa recubierta con un tiempo de reposo de 30 segundos. No se observó correlación aparente entre el espesor de capa y el coeficiente de fricción dinámica.

10 El aumento de peso real del papel, cuando se aplicó el recubrimiento y, a continuación, se secó, se midió mediante el uso de una cortadora de perforaciones huecas para perforar 10 trozos de la lámina de papel. La cortadora de perforaciones tiene un diámetro interno de 15,0 mm, por tanto, el área de un solo trozo de papel perforado es de 1,77  $\text{cm}^2$ . Los 10 trozos se miden en conjunto en una balanza analítica con legibilidad de 0,1 mg. El peso recubierto en seco de las barras K; 24, 40 y 60  $\mu\text{m}$  varió entre aproximadamente 2 y 23  $\text{g}/(\text{m}^2$  de superficie recubierta).

15 La fracción de polímero frente a disolvente en la dispersión usada para el recubrimiento, en donde la dispersión tenía una relación de A/B de 80/20, se determinó mediante el secado del polímero durante aproximadamente 1 día a 110-130  $^{\circ}\text{C}$ . Tres vasos de precipitados; vacíos, con dispersión de polímero y con polímero secado, se pesaron a continuación y la fracción de polímero se calculó al 49,250  $\pm$  0,006 %.

20 Se realizó un ensayo de desgaste para determinar si los múltiples ciclos de mediciones tuvieron un efecto sobre la fricción. El coeficiente de fricción dinámica se midió 20 veces en un recubrimiento con una relación de A/B de 50/50, con un espesor de capa en húmedo aparente de 60  $\mu\text{m}$  (que correspondía a un espesor en seco de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ ) y con un tiempo de reposo de 30 s, donde una medición incluía tirar de la bancada de medición con el peso estacionario en una dirección para obtener una medición y en la otra para reajustarla. Resultaba evidente que varios  
25 ciclos de mediciones sobre la misma superficie no disminuían la fricción dinámica. El coeficiente de fricción dinámica promedio fue de  $0,35 \pm 0,01$ , por lo que la fricción estática (medida simultáneamente con la fricción dinámica), mostró un promedio de  $0,75 \pm 0,17$ . Por tanto, ni la fricción estática ni la fricción dinámica disminuyen con múltiples ciclos de láminas de fricción recubiertas con recubrimientos de acuerdo con la presente invención.

30 A fin de someter a ensayo si la superficie de polímero recubierta de la presente invención puede soportar altas temperaturas, se realizó un ensayo simple con una plancha doméstica. El hierro se calentó hasta su máximo rendimiento a 180-190  $^{\circ}\text{C}$  y se prensó directamente sobre la superficie durante aproximadamente 10 segundos. La temperatura se midió usando una pistola de termómetro IR. El recubrimiento no mostró ningún signo de desprendimiento de la lámina de papel y no pareció estar dañado. Un recubrimiento de PE, colocado sobre el lado  
35 opuesto de la lámina (en comparación con el recubrimiento de alta fricción), se fundió según lo previsto y pegó entre sí dos láminas de papel, sin que el recubrimiento de alta fricción interfiriera con este proceso.

Además, los recubrimientos de fricción de la presente invención se sometieron a ensayo a temperaturas tan bajas como -20  $^{\circ}\text{C}$  sin efecto aparente sobre el coeficiente de fricción estática.

40 El coeficiente de fricción estática obtenido con las láminas de acuerdo con la presente invención puede ser tan alto como  $2,97 \pm 0,09$  y todos están por encima de 0,74, lo que se debería comparar con ambos resultados obtenibles tanto con los polímeros de la técnica anterior, que dan lugar a valores que varían de 0,4 a 0,74, como con las láminas de fricción ya disponibles en el mercado, que se indica que tienen valores superiores a 0,60. Además, se muestra que  
45 los recubrimientos y las láminas de fricción de la presente invención son resistentes al calor y al desgaste y duraderos.

#### Ejemplo 3: Recubrimientos que contienen MYANIT

50 Recubrimientos de la presente invención basados en copolímeros de estireno/acrílico y al menos una carga.

Los recubrimientos de fricción de acuerdo con la presente invención se sometieron a ensayo con los productos MYANIT <sup>TM</sup> disponibles en el mercado a través de JANCON ApS como material de carga. Las mediciones de fricción se realizaron usando una configuración, tal como se expone en los Ejemplos anteriores, con una presión de contacto superior a 300  $\text{g}/\text{cm}^2$ .

55 Se sometieron a ensayo dos cualidades de MYANIT <sup>TM</sup>, MYANIT <sup>TM</sup> 0-30 (Mya30) y MYANIT <sup>TM</sup> 0-200 (Mya200). El contenido de MYANIT <sup>TM</sup> se sometió a ensayo en el intervalo del 10 % al 50 % en dispersiones de copolímeros con diversas relaciones de A/B. Los resultados se muestran en la Figura 6a-d.

#### 60 Ejemplo 4: Recubrimientos que comprenden Rollovit

Recubrimientos de la presente invención basados en copolímeros de estireno/acrílico y al menos una carga.

65 Los recubrimientos de fricción de acuerdo con la presente invención se sometieron a ensayo con el producto Rollovit <sup>TM</sup> de 0-30  $\mu\text{m}$  disponible en el mercado a través de Lhoist como material de carga. Las mediciones de fricción se realizaron usando una configuración, tal como se expone en los Ejemplos anteriores, con una presión de contacto

superior a 300 g/cm<sup>2</sup>.

Los resultados fueron los siguientes:

Espesor de recubrimiento en húmedo	Relación de A/B	Tiempo de reposo (s)	Cantidad de Rollovit (% en peso)	Coefficiente de fricción estática
24 µm	50/50	15	0	1,32 ± 0,02
		180	0	1,67 ± 0,03
	20/80	15	0	1,05 ± 0,03
		180	0	1,19 ± 0,03
		15	10	1,09 ± 0,03
		180	10	1,33 ± 0,03
60 µm	50/50	180	0	1,86 ± 0,03
	20/80	180	0	1,17 ± 0,01
		180	10	1,25 ± 0,03

5

Ejemplo 5: Procedimiento de medición de adhesión

Un dispositivo de ensayo de tracción (Zwick Roell Z0.5, Zwick, Alemania) equipado con una celda de carga de 500 N y soportes de aluminio hechos a medida se muestra en la Figura 7. Este consiste en dos placas planas (150,0 cm<sup>2</sup>) sobre las que se pueden sujetar láminas de papel. La separación por arrastre de las mismas produce una medición de adhesión a macroescala.

El soporte superior está equipado con una almohadilla térmica de silicio de 100 W y un termopar conectados, ambos, a un controlador de temperatura (PID XMT-7100). Después de montar los papeles sobre los soportes, se prensan entre sí hasta una presión de contacto de 68,0 ± 10,2 g/cm<sup>2</sup>. La presión se mantiene durante 46 horas (es decir, 2 días). Posteriormente, los soportes se separan a 50,0 mm/s. Si los papeles no muestran daños, se considera que estos no "bloquean" y aprueban el ensayo. Si se desea, el trabajo aparente requerido para separar las dos placas se calcula mediante la integración numérica de la fuerza resultante frente a la curva de distancia.

20 Ejemplo 6: Adhesión de recubrimientos que comprenden Rollovit

Recubrimientos de la presente invención basados en copolímeros de estireno/acrílico y al menos una carga.

25 Los recubrimientos de fricción de acuerdo con la presente invención se sometieron a ensayo con el producto Rollovit™ de 0-30 µm disponible en el mercado a través de Lhoist como materia de carga. Con el fin de determinar en qué punto la adición de Rollovit disminuye la adhesión hasta un nivel satisfactorio, se midió la adhesión en recubrimientos de 50/50 y 70/30 con diversas cantidades de Rollovit añadido. La Figura 8 muestra el trabajo necesario para separar las interfaces de polímero/polímero en función de la variación de la cantidad de Rollovit añadido al recubrimiento.

30 Todos los recubrimientos de 70/30 mostraron cantidades inaceptables de daño. Los recubrimientos de 50/50 sin carga y que contenían hasta el 10 % en peso de Rollovit no aprobaron el ensayo de adhesión. Todos los recubrimientos de 50/50 que contenían el 15 % en peso o más de Rollovit aprobaron el ensayo de adhesión. El µ<sub>s</sub> en el recubrimiento de 50/50 sin cargas fue de 1,86 ± 0,03 (60 µm de WFT, 180 s de tiempo de reposo, carga de contacto de 307 g/cm<sup>2</sup>). El valor de µ<sub>s</sub> en un recubrimiento de 20/80 sin cargas, en condiciones similares, se disminuyó de manera significativa hasta 1,17 ± 0,01. De nuevo, mediante la adición del 10 % en peso de Rollovit, el recubrimiento de 20/80 tenía un aumento en cuanto al µ<sub>s</sub> hasta un valor de 1,25 ± 0,03.

Ejemplo 7: Recubrimientos que comprenden Myanit.

40 La variación en cuanto al µ<sub>d</sub> con la relación de A/B y las cargas Myanit añadidas, es decir, el µ<sub>d</sub> de diversas composiciones que contienen cargas Myanit y Rollovit (24 µm de WFT, carga de contacto de 307 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de guía de 100 mm/min) se resume a continuación:

Relación de A/B	Myanit30 (% en peso)	Myanit200 (% en peso)	Rollovit (% en peso)	µ <sub>d</sub>
50/50	0	0	0	0,88 ± 0,01
50/50	10	0	0	0,82 ± 0,01

(continuación)

Relación de A/B	Myanit30 (% en peso)	Myanit200 (% en peso)	Rollovit (% en peso)	$\mu$ d
50/50	25	0	0	0,76 ± 0,02
50/50	50	0	0	0,73 ± 0,01
100/0	30	0	0	0,93 ± 0,04
100/0	40	0	0	0,77 ± 0,01
100/0	50	0	0	0,73 ± 0,01
100/0	0	30	0	0,78 ± 0,01
100/0	0	50	0	0,82 ± 0,01
60/40	0	5	10	0,67 ± 0,01
60/40	0	10	10	0,74 ± 0,01

Ejemplo 8: Recubrimientos que comprenden Perlite y Rollovit.

- 5 Se realizó la fricción estática y dinámica junto con un ensayo de adhesión de 2 días en diversas composiciones. El coeficiente de fricción estática y dinámica de diversas composiciones que contienen cargas Perlite y Rollovit (DFT de 30  $\mu$ m, presión de contacto de 307 g/cm<sup>3</sup>, temperatura de adhesión de 25 °C) se muestra a continuación.

Relación de A/B	% en peso de Perlite	% en peso de Rollovit	Coefficiente de fricción estática (10 s)	Coefficiente de fricción dinámica	Ensayo de adhesión de 2 días
50/50	0	0	1,40 ± 0,01	0,83 ± 0,02	No aprobado
50/50	1	0	1,30 ± 0,02	0,85 ± 0,00	No aprobado
50/50	5	0	1,25 ± 0,02	0,82 ± 0,00	No aprobado
50/50	10	0	1,07 ± 0,01	0,78 ± 0,01	Aprobado
70/30	6	6	1,21 ± 0,03	0,80 ± 0,02	Aprobado

Ejemplo 9: Recubrimientos que comprenden Perlite y Rollovit

- 10 Las mediciones de fricción estática y dinámica, junto con un ensayo de adhesión de 46 horas, se llevaron a cabo en diversas composiciones que contenían carga Perlite y Rollovit. A continuación, se muestra el coeficiente de fricción estática y dinámica en diversas composiciones que contienen cargas Perlite y Rollovit (60  $\mu$ m de WFT, carga de contacto de 307 g/cm<sup>3</sup>, tiempo de reposo de 10 s, velocidad del guía de 100 mm/min y temperatura de adhesión de 25 °C. Un (+) indica un ensayo de adhesión aprobado y (-) no aprobado).
- 15

Relación de A/B	Perlite (% en peso)	Rollovit (% en peso)	$\mu$ s	$\mu$ d	Trabajo aparente, 46 h (J/m <sup>2</sup> )
50/50	0	0	1,40 ± 0,01	0,83 ± 0,02	(-)
50/50	1	0	1,30 ± 0,02	0,85 ± 0,00	(-)
50/50	5	0	1,25 ± 0,02	0,82 ± 0,00	11,9 (-)
50/50	10	0	1,07 ± 0,01	0,78 ± 0,01	0,5 (+)
70/30	6	6	1,21 ± 0,03	0,80 ± 0,02	8,4 (-)
70/30	6	12	1,24 ± 0,01	0,83 ± 0,00	9,9 (+) <sup>a</sup>
80/20	5	10	-	-	22,2 (-)

<sup>a</sup> Se midió a las 70 h.

Ejemplo 10: Absorción de agua

- 20 La tendencia a absorber agua (es decir, la capacidad de absorción de agua) de diversos recubrimientos se midió usando Cobb60 de acuerdo con la ISO 535:2014(E). El recubrimiento se expresa como WFT. RR indica que el recubrimiento se aplicó mediante rotogrado inverso.

Recubrimiento	Absorción de agua (g/m <sup>2</sup> )
Sin recubrimiento, lado de color blanco	144,4
Sin recubrimiento, lado de color marrón	28,1
50/50, 24 $\mu$ m	0,4
100/0, 24 $\mu$ m	0,6
Myanit30 al 20 % en peso, 100/0, 24 $\mu$ m	1,1
Myanit30 al 50 % en peso, 50/50, 24 $\mu$ m	1,3
Myanit200 al 20 % en peso, 100/0, 24 $\mu$ m	0,7
Myanit200 al 50 % en peso, 50/50, 24 $\mu$ m	1,8
Rollovit al 10 % en peso, 60/40, 60 $\mu$ m	0,3

(continuación)

Recubrimiento	Absorción de agua (g/m <sup>2</sup> )
Rollovit al 20 % en peso, 60/40, 60 µm	0,3
Perlite al 10 % en peso, 50/50, 60 µm	1,2
RR, 60/40	0,6
RR, Perlite al 6 % en peso, Rollovit al 12 % en peso, 70/30	1,1
RR, Rollovit al 15 % en peso, 70/30	0,7
RR, Rollovit al 15 % en peso, 50/50	0,6
RR, lado de PE	0,1

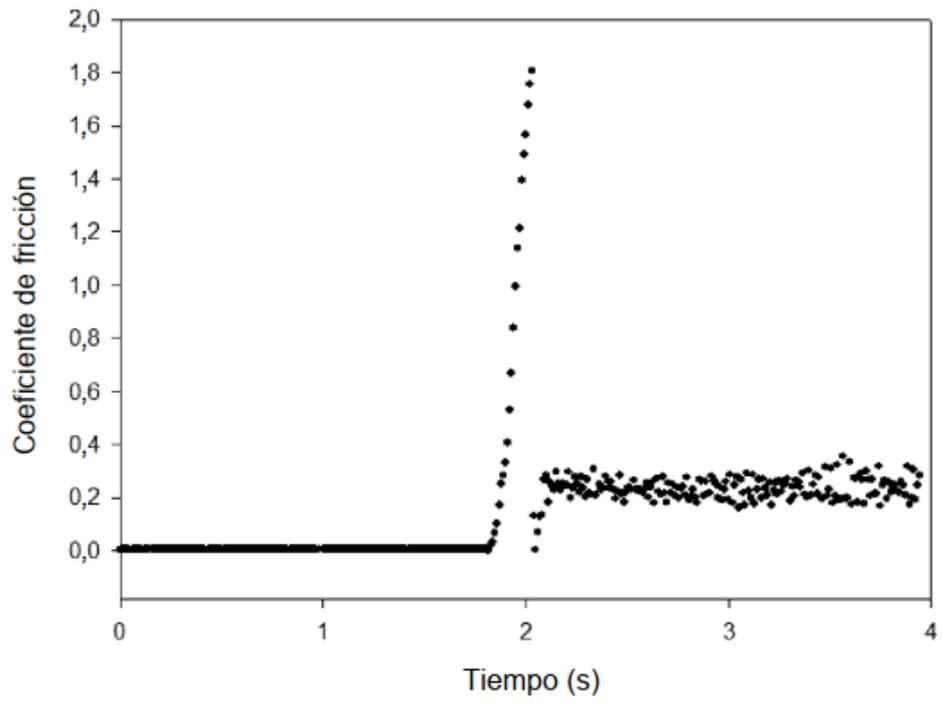
Los resultados del papel sin recubrimiento mostraron que el lado de color blanco del papel absorbió 144 g/m<sup>2</sup>. El lado de color marrón del papel absorbió 28 g/m<sup>2</sup>, por tanto, el lado de color blanco absorbe aproximadamente cinco veces más agua que el lado de color marrón. En el papel recubierto, se observaron valores superiores entre 0,3 y 1,8 g/m<sup>2</sup> en diversos espesores y concentraciones de carga.

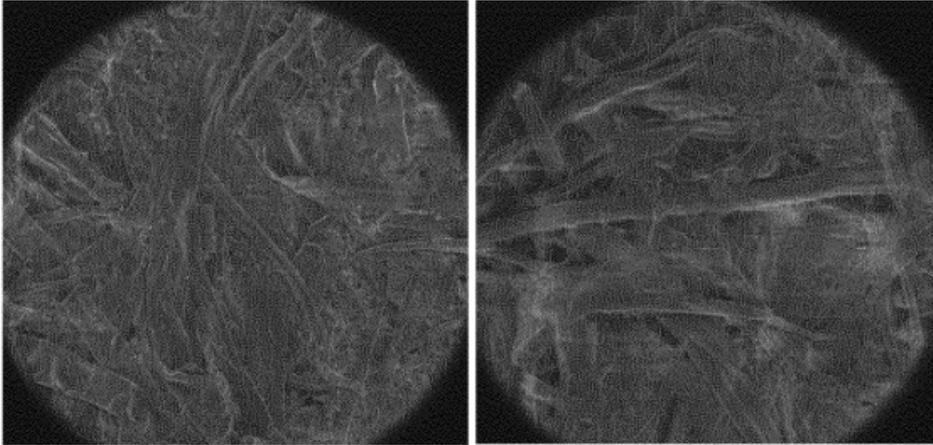
5

**REIVINDICACIONES**

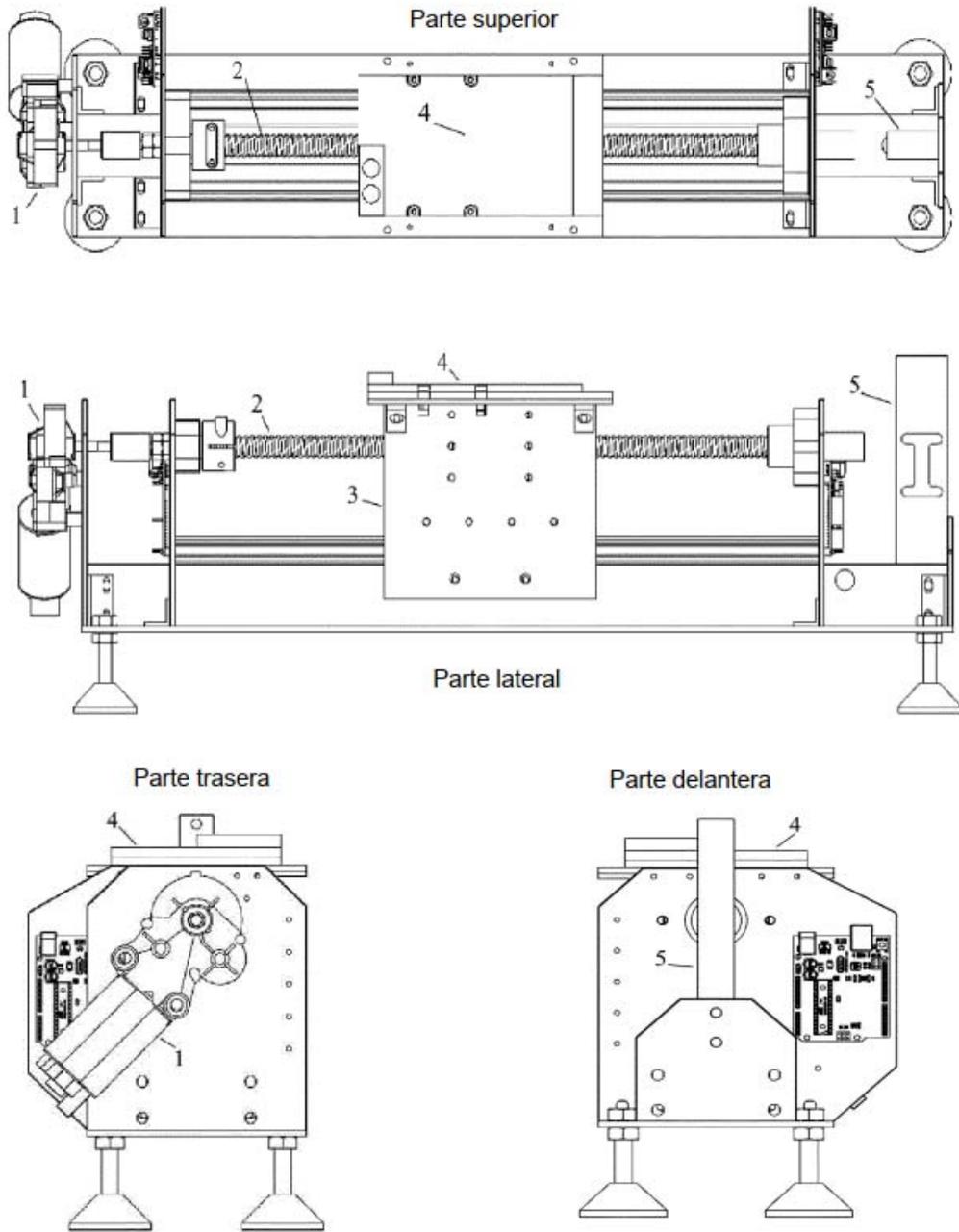
1. Un objeto cuya superficie está al menos parcialmente recubierta con un recubrimiento de fricción, en forma de copolímero de estireno/acrílico, que comprende del 2 al 50 % en peso de una carga, con un espesor en seco (DFT en inglés) de al menos 1 µm, tal como se mide mediante la SSPC-PA 2, la norma australiana AS 3894.3, la norma internacional ISO 19840 y la resolución de la Organización Marítima Internacional (OMI) MSC 215(88), y/o con un peso de recubrimiento en seco de al menos 3 g de recubrimiento/(m<sup>2</sup> de superficie recubierta), medido como el aumento de peso del objeto por área de superficie, caracterizado por que dicho polímero tiene una relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno del 5-50 % en moles y una Tg de -5 a 28 °C y caracterizado, además, por que dicho copolímero de estireno/acrílico comprende metacrilato de butilo en donde la Tg es la temperatura a media altura del aumento de la capacidad térmica medida mediante un análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC en inglés), y en donde dicha carga es una mezcla que comprende una carga basada en dióxido de silicio y una carga basada en carbonato de calcio, en donde la relación relativa de la carga basada en dióxido de silicio respecto a la carga basada en carbonato de calcio está en un intervalo de 1:1 a 1:3.
2. Un objeto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado, además, por que dicho recubrimiento de fricción en forma de dispersión de copolímero de estireno/acrílico comprende
- una primera dispersión de copolímero de estireno/acrílico que tiene una relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno del 5-50 % en moles y una Tg de -5-10 °C,
  - una segunda dispersión de copolímero de estireno/acrílico que tiene una relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno del 5-50 % en moles y una Tg de 15-28 °C
- en donde dicha relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno es mayor en dicha primera dispersión que en dicha segunda dispersión.
3. El objeto de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dicha relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno de dicha primera dispersión es del 25-50 % en moles.
4. El objeto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en donde dicha relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno de dicha segunda dispersión es del 5-25 % en moles.
5. El objeto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en donde dicha dispersión de copolímero de estireno/acrílico comprende menos v/v de dicha primera dispersión que de dicha segunda dispersión, tal como en una relación de 20/80 en v/v.
6. El objeto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado, además, por que dicho objeto se elabora a partir de un material celulósico.
7. El objeto de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado, además, por que dicho objeto tiene la forma de una lámina.
8. El objeto de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado, además, por que dicha lámina se elabora a partir de papel o cartón.
9. El uso de un objeto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la protección de un cargamento durante el transporte.
10. Un método de colocación de un objeto sobre la superficie de un vehículo de transporte para aumentar la fricción entre el cargamento transportado y la superficie de un vehículo de transporte durante el transporte, en donde el objeto es de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
11. Un recubrimiento de fricción en forma de copolímero de estireno/acrílico, que comprende del 2 al 50 % en peso de una carga, con un espesor en seco (DFT) de al menos 1 µm, tal como se mide mediante la SSPC-PA 2, la norma australiana AS 3894.3, la norma internacional ISO 19840 y la resolución de la Organización Marítima Internacional (OMI) MSC 215(88), y/o con un peso de recubrimiento en seco de al menos 3 g de recubrimiento/(m<sup>2</sup> de superficie recubierta), medido como el aumento de peso del objeto por área de superficie, caracterizado por que dicho polímero tiene una relación molar de las partes de acrílico respecto a las partes de estireno del 5-50 % en moles y una Tg de -5 a 28 °C y caracterizado, además, por que dicho copolímero de estireno/acrílico comprende metacrilato de butilo, en donde la Tg es la temperatura a media altura del aumento de la capacidad térmica medida mediante un análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC), y en donde dicha carga es una mezcla que comprende una carga basada en dióxido de silicio y una carga basada en carbonato de calcio, en donde la relación relativa de la carga basada en dióxido de silicio respecto a la carga basada en carbonato de calcio está en un intervalo de 1:1 a 1:3.

12. Uso de un recubrimiento de fricción de acuerdo con la reivindicación 11 para el recubrimiento de al menos parte de la superficie de un objeto.

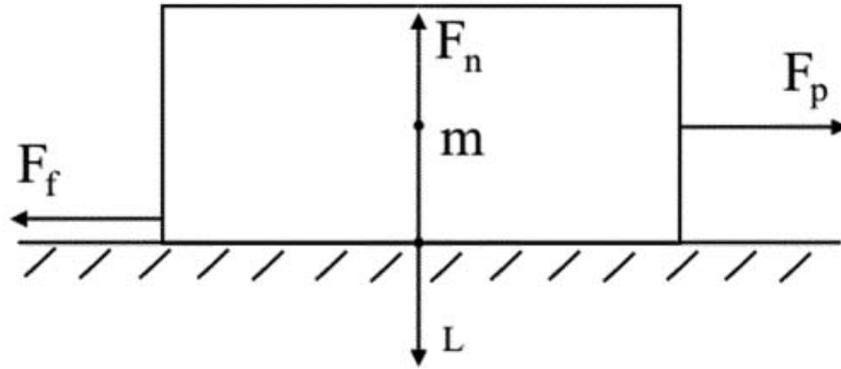




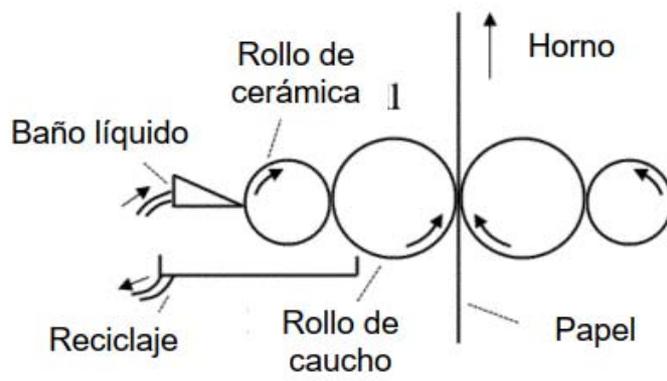
**FIG 2**



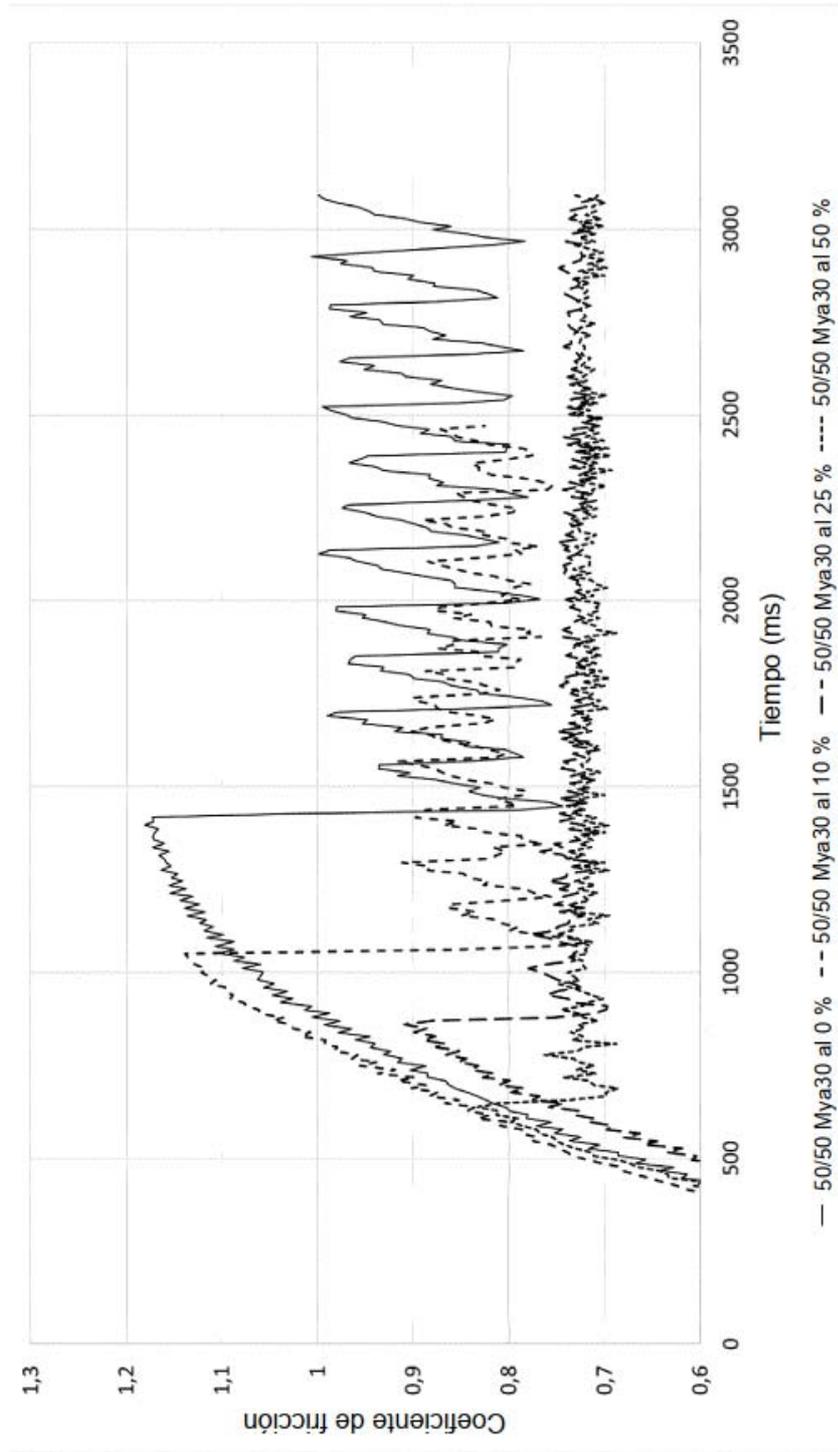
**FIG 3**



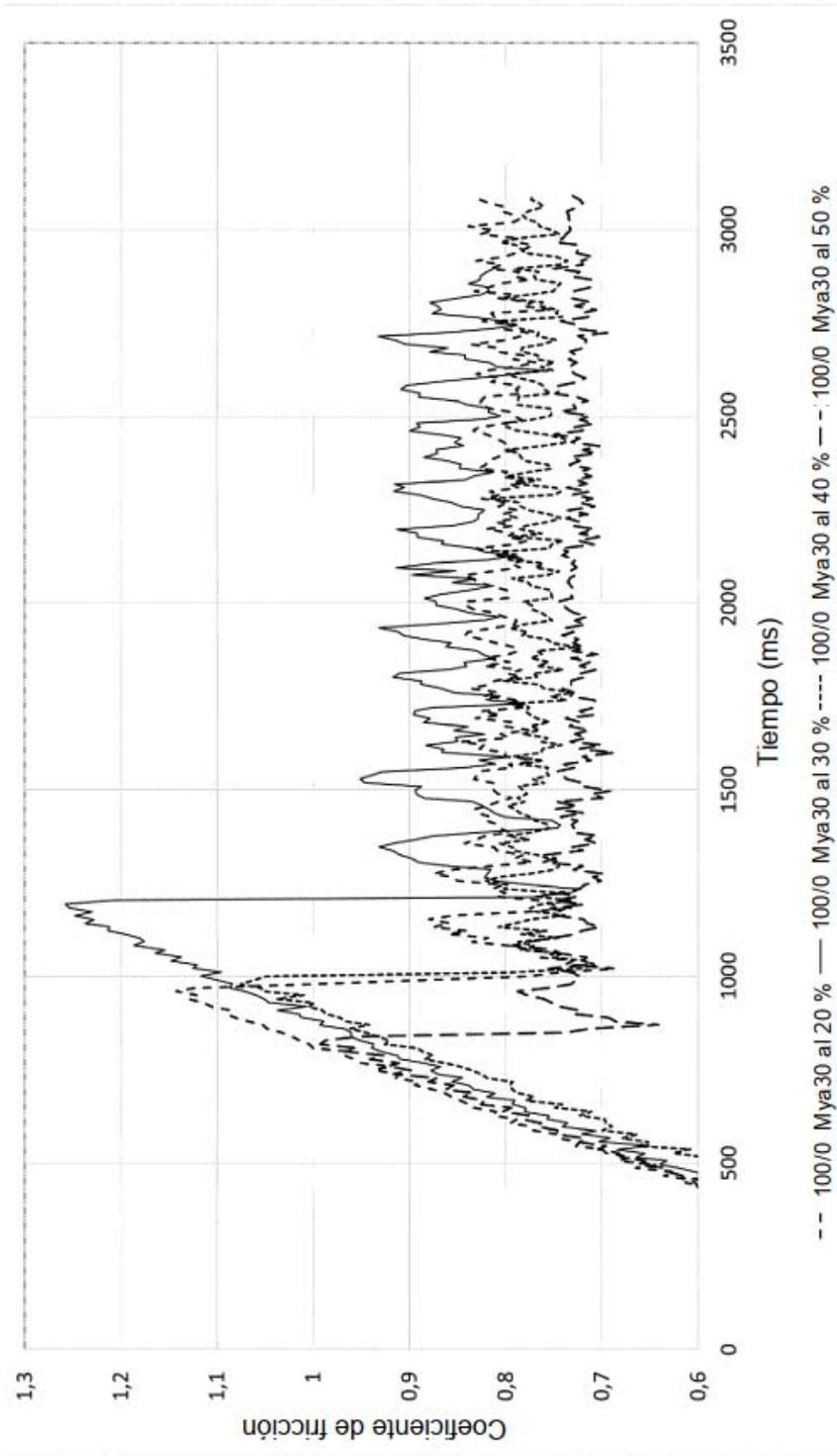
**FIG 4**



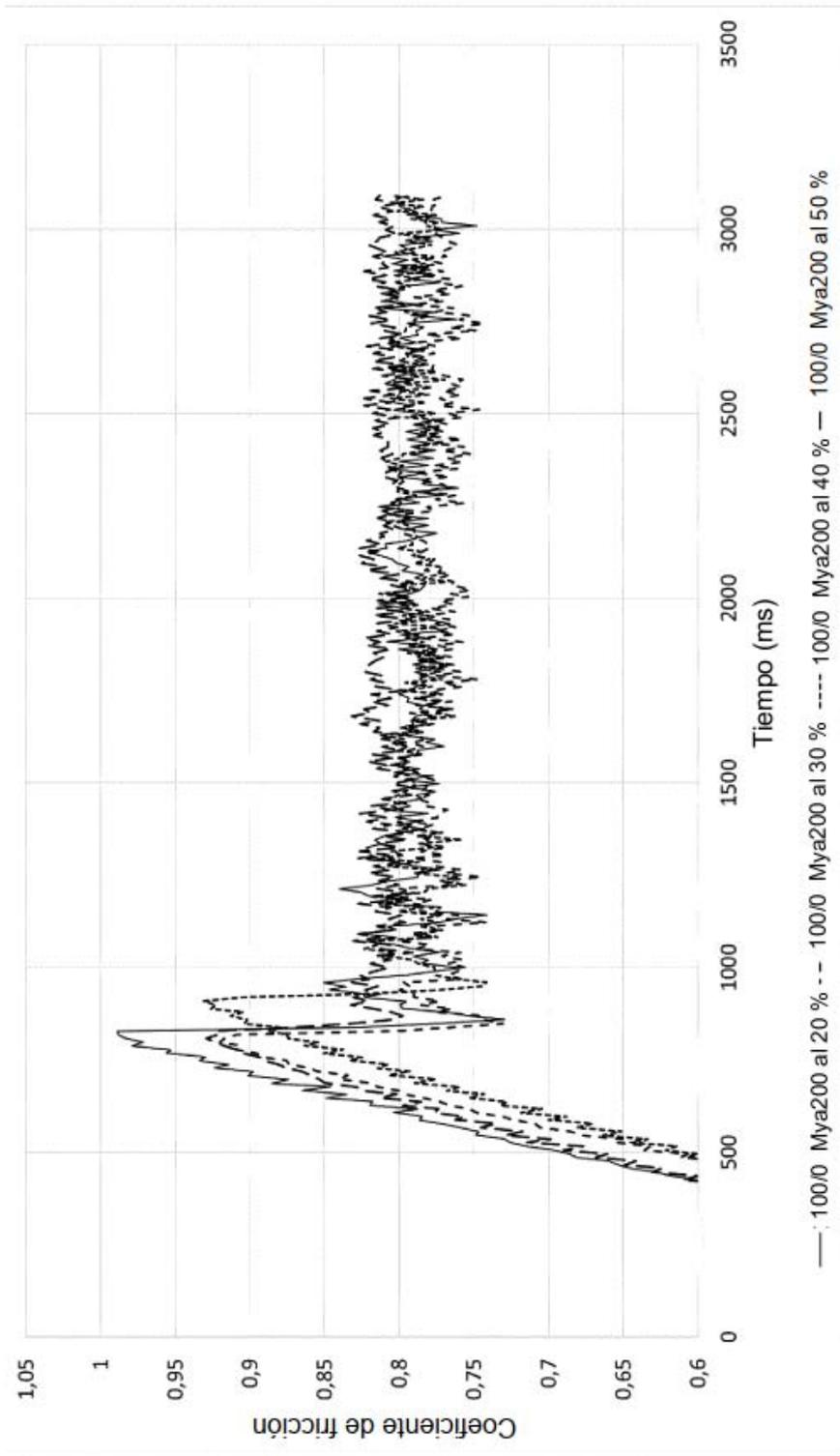
**FIG 5**



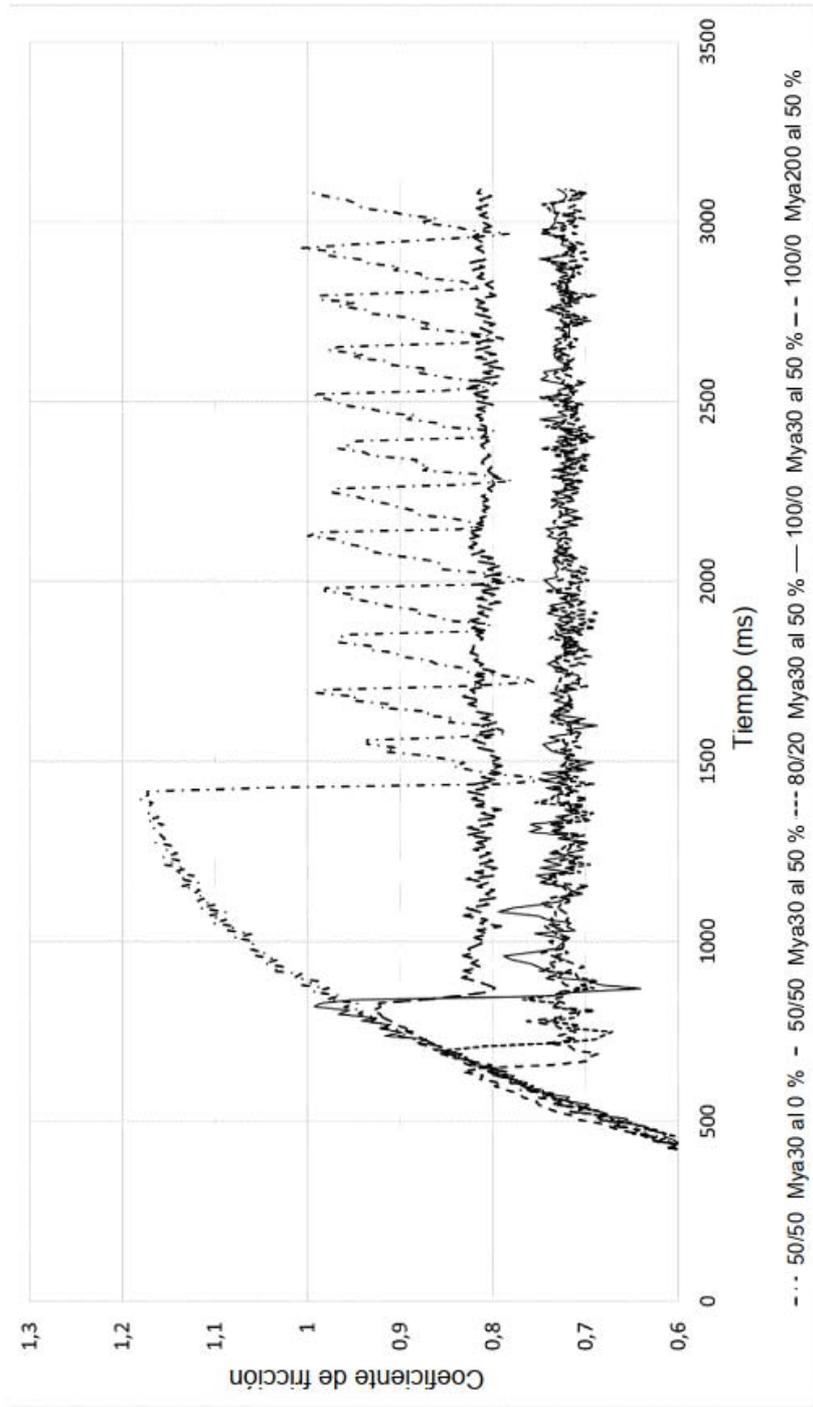
**FIG 6a**



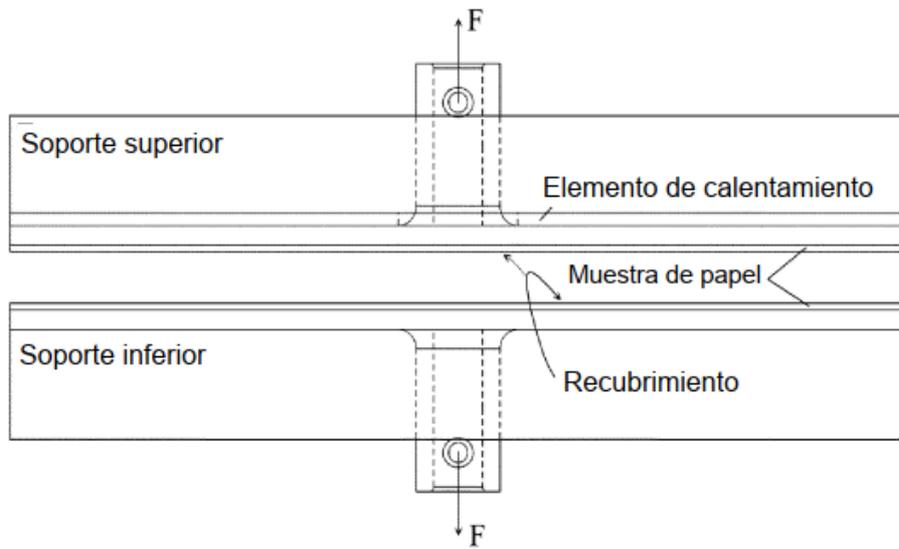
**FIG 6b**



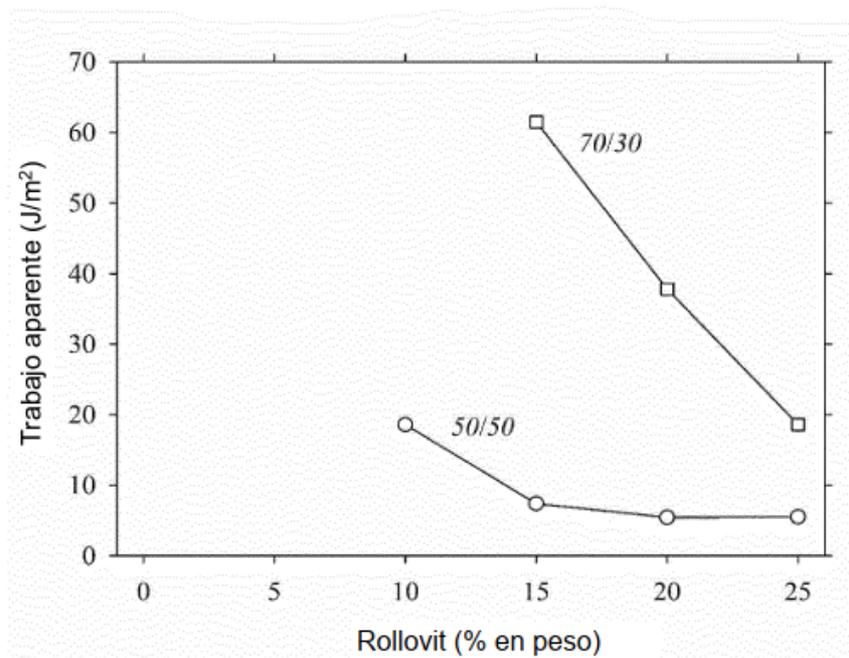
**FIG 6c**



**FIG 6d**



**FIG 7**



**FIG 8**