



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-164200- -00000-0000

Fecha: 2012-09-21 15:54:49 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 76

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD DE

**PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL**

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO: SOPORTE BASADO EN FIBRA DE CELULOSA, METODO
PARA PRODUCIRLO Y USO DEL SOPORTE

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: D21H 19/20, D21H 19/32,
D21H 21/16, D21H 27/00,
D21H 27/06, G09F 3/10

71. SOLICITANTE: AHLSTROM CORPORATION

DOMICILIO: Salmisaarenaukio 1, FI-00180 Helsinki -
FINLANDIA

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C., _____

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	Espacio reservado para el adhesivo de radicación SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 12-164200- -0000-0000 Fecha: 2012-09-21 15:54:49 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 76
---	---

DIRECCION DE NU
SOLICITUD FASE NACIONAL

1	(12) TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de Invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/FI2011/050039	Fecha 19/01/2011
Publicación Internacional No.		WO 2011/104427 A1	Fecha 01/09/2011
3	(54) TITULO DE LA INVENCION (200 caracteres o espacios máximos)		
SOPORTE BASADO EN FIBRA DE CELULOSA, METODO PARA PRODUCIRLO Y USO DEL SOPORTE			
4	CLASIFICACION INTERNACIONAL (51) CIP		
D21H 19/20, D21H 19/32, D21H 21/16, D21H 27/00, D21H 27/06, G09F 3/10			
5	(71) SOLICITANTE(S) Esta persona también es inventor Para datos adicionales utilizar hoja de información adicional		
APELLIDOS O RAZON SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACION TIPO
AHLSTROM CORPORATION			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCION		Salmisaarenaukio 1	No. TELEFONO
CIUDAD		FI-00180 Helsinki	E-MAIL
DEPARTAMENTO/ESTADO			NACIONALIDAD O
PAIS DE RESIDENCIA		FINLANDIA	LUGAR DE CONSTITUCION FINLANDESA
7	(72) INVENTOR(ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información adicional		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. DUFOUR		Menno	FRANCESA
2. FANTINI		Diego	ITALIANA
3. GAUTHIER		Gilles	FRANCESA
4.			
5.			
DIRECCION DE CORREO ELECTRONICO:			
8	DATOS INVENTOR(ES)		
PAIS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCION
1. FRANCIA		F-69007 Lyon	29 rue Bechvelin
2. FRANCIA		F-38780 Pont-Evêque	1 Plan Des Aures
3. FRANCIA		F-38150 Salaise Sur Sanne	7 rue Richard Wagner
4.			
5.			
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/U OTRO(S) INVENTOR(ES)			
Los demás solicitantes y/o demás inventores se indican en una hoja a continuación			
9	(74) REPRESENTANTE X APODERADO		
APELLIDOS	NOMBRES	IDENTIFICACION	
CASTELLANOS ABONDANO	MARGARITA	C.C. 39.779.654 T.P. 70.819	
DIRECCION	Calle 94A No. 7A-09	No. TELEFONO	7560770
CIUDAD	BOGOTA	E-MAIL	info@castellanosyco.co
PAIS	COLOMBIA	No. DE PROTOCOLO	EN LA OFICINA

10	(30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
1. 2. 3.	(33) PAIS DE ORIGEN FRANCIA	CODIGO PAIS FR	(31) NUMERO 1051283	(32) FECHA (AAA/MM/DD) 2010/02/23
11	DECLARACION SOBRE USO DE RECURSOS GENETICOS O BIOLOGICOS			
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen. ☐ SI ☒ NO NOTA: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro expedido por la Autoridad competente.				
12	DECLARACION SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina. ☐ SI ☒ NO NOTA: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.				
13	REDUCCION DE TASAS			
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente ☐ SI ☒ NO NOTA: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
Micro, pequeñas y medianas empresas		Universidades públicas o privadas		Entidades sin animo de lucro
☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación. Acreditación Colciencias.		☐ Copia de registro vigente en Cámara de Comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar.
14	AUTORIZACION DE NOTIFICACION EN LINEA ☐ SI ☒ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deber ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				
14	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRONICO	N° 12-0092593, 12-0092601	Fecha: Sept. 10, 2012	
15	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)			
Margarita Castellanos Abondano MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO - APODERADO 21 SET. 2012				
16	ORDEN Y RELACION DE DOCUMENTOS QUE ACOMPAÑAN LA SOLICITUD			
Documentación Técnica Solicitud Internacional en Castellano		Documentación Jurídica		
1. ☒ Descripción N° de folios: 34		9. ☐ Poderes, si fuera el caso.		
2. ☒ Reivindicaciones N° de reivindicaciones: 16		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.		
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° de folios: 7		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.		
4. ☒ Resumen		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.		
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal, cuando el solicitante es persona jurídica.		
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.		
7. ☒ Arte final 12 x 12		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad		
8. ☐ Anexo formato digital.		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.		
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.		

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

600003

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 0092593
		Bogotá D.C., Septiembre 10 de 2012 - 15:43:56

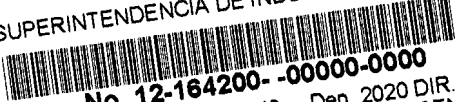
RECIBIDO DE : CASTELLANOS Y Y CO					NI 800.174.641
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	462586832	10/09/2012	8.690.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
			\$590.000.00
=====			

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 12-164200- -00000-0000
Fecha: 2012-09-21 15:54:49 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 76

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

000004

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 0092601
		Bogotá D.C., Septiembre 10 de 2012 - 15:43:56

RECIBIDO DE : CASTELLANOS Y Y CO					NI 800.174.641
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	462586832	10/09/2012	8.690.000.00

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
6 50005-01-01	SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	30.000.00	180.000.00
				\$180.000.00
=====				

SON: **CIENTO OCHENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 12-164200- -00000-0000
Fecha: 2012-09-21 15:54:49 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 76

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
1 September 2011 (01.09.2011)(10) International Publication Number
WO 2011/104427 A1

PCT

(51) International Patent Classification:

D21H 19/20 (2006.01) D21H 27/00 (2006.01)
D21H 19/32 (2006.01) D21H 27/06 (2006.01)
D21H 21/16 (2006.01) G09F 3/10 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/FI2011/050039

(22) International Filing Date:

19 January 2011 (19.01.2011)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

1051283 23 February 2010 (23.02.2010) FR

(71) Applicant (for all designated States except US):
AHLSTROM CORPORATION [FI/FI]; Salmisaare-
naukio 1, FI-00180 Helsinki (FI)..

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **DUFOUR, Menno**
[FR/FR]; 29 rue Bechvelin, F-69007 Lyon (FR). **FANTI-**
NI, Diego [IT/FR]; 1 Plan Des Aures, F-38780 Pont-
Evêque (FR). **GAUTHIER, Gilles** [FR/FR]; 7 rue
Richard Wagner, F-38150 Salaise Sur Sanne (FR).(74) Agent: **COOR SERVICE MANAGEMENT KARHU-**
LA OY; P.O.Box 18, Antintie 7, FI-48601 Kotka (FI).(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

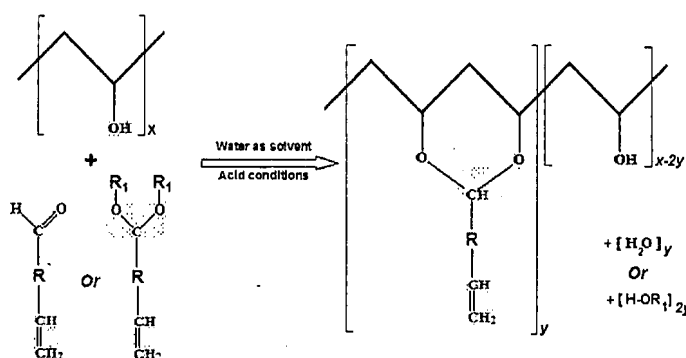
(54) Title: CELLULOSE FIBRE - BASED SUPPORT CONTAINING A MODIFIED PVA LAYER, AND A METHOD ITS
PRODUCTION AND USE

Fig. 1

(57) Abstract: A cellulose fibre-based support of which at least one surface is coated with a layer containing at least one water-soluble polymer having hydroxyl functions, at least some of which have been reacted beforehand with at least one organic molecule that contains at least one vinylic function, characterized in that said organic molecule also has an aldehyde function. Method for production thereof.

CELLULOSE FIBRE-BASED SUPPORT CONTAINING A MODIFIED PVA LAYER, AND A METHOD FOR ITS PRODUCTION AND USE

5 FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to a novel support based on cellulose fibres and to the production method therefor. It further relates to the use of the support for siliconizing.

- 10 The area of application of the present invention relates to supports that are intended for siliconizing for all self-adhesive products, such as pressure sensitive labels or adhesive tape, for the envelope industry, weight/price equipment, feminine hygiene products or graphic applications, for vegetable parchment and greaseproof paper representing a non-limiting selection of applications.

15

SURVEY OF THE RELATED ART

- 20 Supports that are to be siliconized must possess certain properties which are defined in advance according to the final application for which they are intended. Thus, once they have been siliconized, such support must guarantee two primary functions: they must protect the self-adhesive products before they are used and they must be capable of a perfect adhesive transfer upon removal.

- 25 These supports generally consist of a cellulose base substrate coated with a layer of a water-soluble binding agents and latexes, and pigments. They may be produced by coating, size-press or metering-size-press methods. These various deposition methods are all familiar to one skilled in the art and are followed by a calendering or supercalendering step.

- 30 The chief properties required when manufacturing such cellulose fibre-based supports include mechanical strength, silicone anchorage, silicone hold-out and transparency.

- 35 Depending on the market that is being targeted in particular, more or less emphasis may be placed on transparency of the support. For example, the weight/price market requires supports that are more transparent than the market for envelopes.

The silicone hold-out must provide good surface coverage and afford uniform

protection. This objective is generally achieved with a quantity of silicone in the order of 1 to 2 g/m². However, it is important to be able to limit the quantity of silicone required without loss of its coverage capabilities so as to avoid possible risks of additional costs.

5

The cost and the reactivity of the silicones require that the support, on which they are applied, fulfils a certain number of criteria.

10 First of all, the chemical structure of the support must not prevent the silicone system from cross-linking, i.e. the polyaddition reaction between the vinylic functional groups of the silicone resin and the hydrogen siloxane functional groups of the cross-linking agent. Next, it is necessary that the support provides a perfect anchorage of the silicone to the surface thereof. Furthermore, considering the high cost of silicone, it is important that the amount of silicone deposited on the support is as small as possible.

15 To do this, the support has to form a barrier and thus limit as much as possible the penetration of the silicone inside the support. Likewise, the surface of the support has to be as regular as possible so as to allow a homogenous application of the silicone.

20 In other words, the first problem set is how to develop a support that allows simultaneously an efficient anchorage and an optimal cross-linking of the silicone while still reducing as much as possible the penetration of the said silicone inside the support itself.

25 The siliconizing step thus depends on the support, but also on the silicone and the cross-linking agent used. The siliconizing methods are defined according to the silicone cross-linking mode, and these are divided into two categories, the first being silicones that are cross-linked under UV radiation or electron beams, and the second being "thermal cross-linking" silicones. Since the first category is less exploitable from both the technical and financial points of view, thermally cross-linked silicones

30 account for the larger market.

Silicones are cross-linked thermally by passing the support, coated in silicone beforehand, through a kiln. The kiln temperature must be such that the surface of the support reaches the temperature at which silicone cross-linking takes place. In order to

35 enable cross-linking at a lower temperature, silicones have been developed, and are called "LTC silicones" (low temperature curing). Now, new silicone systems are on the market: fast curing system with lower catalyst content (i.e.: Platinum). People in

the self-adhesive business are using the term of "curing" while speaking about the cross-linking reaction of silicone. The range of temperatures at which cross-linking occurs with LTC silicones is from 60 to 100°C rather than 110 to 150°C for conventional silicones. However, the main disadvantage of using LTC silicones is that
5 the cross-linked silicone presented a very low anchorage on the support.

There are essentially four types of support that lend themselves to siliconizing, these being "coated" papers, vegetable parchment, glassine and greaseproof paper.

10 "Coated" papers, so called CCK (Clay Coated Kraft), are obtained by depositing at least one coated layer of a mixture containing pigments (clay, calcium carbonate for example) and binders (starch, polyvinyl alcohol, latex) on a cellulose fibre-based support. To obtain a satisfactory silicone hold-out, the coated layer is typically created in a quantity of 5 to 12 g/m². The support is then calendered. In general, coated papers
15 are designed particularly for applications with envelopes, office labels, hygiene, and graphic applications...

Vegetable parchment paper is a paper made by passing a waterleaf sheet (completely unsized sheet of paper, and having low water resistance), made from chemical wood
20 pulp through a bath of sulfuric acid, or (at times) zinc chloride, under established conditions of time, temperature, and the like. The treated paper is then washed thoroughly so as to remove the acid or zinc salt, after which it is dried. The chemical partially dissolves or gelatinizes the paper, which is then regenerated when the chemical is diluted by the washing. This forms a very tough, stiff paper with an
25 appearance somewhat like that of a genuine parchment. Because paper treated in this manner has a tendency to become brittle and to wrinkle upon drying, it is frequently treated with a plasticizing agent, usually glycerine or glucose.

Such vegetable parchment can be then coated with silicone (generally water based
30 silicone system), either on one side, or on both side. Silicone coating can occur either on the parchmentizing line, or on an off-line coater, to produce release vegetable parchment. Such release paper has a variety of applications in packing, storage and restoration, in composites industry, in dry mounting presses, and as slip sheets for printing. It will withstand heat. Nothing will stick to it.

35

Glassine is a more refined support than clay coated paper. The process by which it is manufactured differs also in the method used to form the coating. In fact, the film is

formed in a size-press or metering size-press coating process and in the final step calendering is replaced by supercalendering. As a result, the product obtained is denser. It also has greater mechanical resistance and transparency than clay coated paper. Glassine is less dimensionally stable than clay coated paper. The mixture used
5 to coat the cellulose support is composed of water-soluble binders having a film-forming nature (such as starch, polyvinyl alcohol (PVA) and carboxymethyl cellulose (CMC)), and often of a viscosifying agent (CMC). The weight of the coating is in the order of 1 to 2 g/m² on each surface.

10 Greaseproof paper is similar to glassine in term of machine process, except that the silicone layer may be applied on paper machine using water based emulsion of silicone. Final applications are packing, storage and restoration.

The technical problems encountered in the known art are chiefly associated with the
15 transparency of the support, anchorage of the silicone on the support, and the cross-linking of silicone. The quantities of silicone and catalyst (i.e.: Platinum) used in the siliconizing step must also be limited because of the high cost of these substances.

In the past, any changes to the siliconizing method, in particular either by reducing the
20 quantity of the catalyst (i.e.: Platinum) used or by using LTC silicones, have resulted in difficulties with regarding the anchorage of silicone.

Document WO2005/071161 describes a glassine that is coated with a compound consisting mostly of PVA. This cellulose-based support is then functionalized by
25 grafting onto it an organic molecule containing a vinylic function and an acid halide function. The hydroxyl functionalities of the substrate react with the acid halide function of the organic molecule to create covalent bonds between them. The chain-terminal vinylic function enables good anchorage and excellent cross-linking of the silicone due to the formation of covalent bonds between the support and the silicone.
30 This siliconizing step of this glassine may also be performed with LTC silicones. The results obtained demonstrate an improvement of the anchorage of silicone on the support.

Grafting reaction presented in the previous paragraph could be performed either in a
35 solvent based process or by applying the pure reactant on the substrate. It can not be done in a water based process due to the fact that this type of organic molecules are very sensitive to water as the acid halide function reacts with water and forms a

functionality that will not react anymore with the substrate. So, such a type of molecules can not be used in conventional surface paper treatments that are mostly water based. Another drawback is the production of hydrochloric acid as a by-product which renders it unattractive for industrial applications.

5

Using a solvent based process could be envisaged but is facing huge problems in term of safety and environmental issues.

10

Up to now, the technology to apply very low amount of such pure organic molecules on a paper machine is not set yet.

15

In other words, the problems that the present invention is intended to solve are an improved support that does suffer less from at least one or more of the drawbacks described in the preceding.

20

The present invention suggests functionalizing with vinylic functionalities a water soluble polymer that contains hydroxyl functionalities. This functionalization can be done in a water based process before it is deposited on the cellulose support. In the present invention the organic molecule used present an aldehyde function, optionally in the form of a hemiacetal or acetal, and at least one vinylic functionalitiy. The linkage between the water soluble polymer and the organic molecule results in an acetalization reaction between two hydroxyl functions of the water soluble polymer and the aldehyde functionalitiy from the organic molecule. It is known from the prior art that the product of this reaction is an acetal.

25

The acetalization reaction between PVA and an aldehyde containing a vinylic function is disclosed in document JP 2007269673. The use of the product of a reaction between PVA and undecylenic aldehyde is described for applications in the field of oral and dental hygiene.

30

The water soluble polymer functionalized with the method reported in this invention can be then coated onto a support based on cellulosic fibres, using any kind of surface treatment in the paper industry.

35

As soon as the functionalized water soluble polymer is applied on the paper, vinylic functions are present on the paper surface. The presence of the vinylic function enables the silicone to react with the substrate in the siliconizing stage generating covalent

bounds between the silicone layer and the substrate.

The present invention provides to the substrate to be siliconized an improved silicone anchorage and represents a significant contribution to the search for technical and industrial solutions.

BRIEF DESCRIPTION OF THE INVENTION

Accordingly, the present invention represents a new approach to improve cellulose fibre-based supports that are intended to be covered with a silicone film. The products obtained by various embodiments of the invention demonstrate one or more enhanced properties like improved cross-linking and silicone anchorage properties, while enabling a reduction in the quantities of catalyst (i.e.: Platinum) and silicone used in the siliconization step.

In general, the present invention consists in functionalizing a water soluble polymer containing hydroxyl functions, that can be done in a water based process, before the film is formed on the cellulose support, in contrast to the prior art which consisted in grafting an organic molecule onto the cellulose support that had been coated with a compound containing a water-soluble binder.

The term cellulose fibre-based support is understood to mean a support that contains cellulose fibres that have been more or less adapted in proportions ranging from 80 to 99% by weight for purposes of their desired characteristics (density, transparency, mechanical properties).

More precisely, one object of one advantageous embodiment of the invention is a cellulose fibre-based support of which at least one surface is coated with a layer that is designed to endow the surface with barrier properties, in which the coated layer contains a water-soluble polymer having hydroxyl functions, at least some of which have been reacted beforehand with at least one organic molecule that contains at least one vinylic function and one aldehyde function (optionally in the form of a hemiacetal or acetal). The linkage between the water soluble polymer and the organic molecule is made by an acetal or hemiacetal functionality.

In addition, the coated layer with the water-soluble polymer base may be constituted of at least one water-soluble polymer containing hydroxyl functions that have been

functionalized beforehand and at least one water-soluble polymer containing hydroxyl functions that have not been functionalized. The functionalized and unfunctionalized hydroxyl functions may be contained in the same water-soluble polymer, or they may be contained in a mixture of a least two water-soluble polymers comprising different
5 hydroxyl functions.

Further, the coated layer that contains the functionalized water-soluble polymer may also contain other water-soluble binders, conventional additives, pigments and latexes.

10 This water-soluble polymer containing hydroxyl functions is advantageously chosen from the group including PVA, starch, alginate, CMC, hydrolysed or partially hydrolysed copolymers of vinyl acetate, which may be obtained for example by hydrolysing ethylene – vinyl acetate (EVA) or vinyl chloride – vinyl acetate, N-vinyl pyrrolidone – vinyl acetate, and maleic anhydride – vinyl acetate copolymers. This
15 water-soluble polymer containing hydroxyl functions is advantageously PVA, whose molecular weight is preferably between 1,000 and 1,000,000 a.m.u., advantageously between 50,000 and 150,000 a.m.u.

This organic molecule typically represents a molecule containing at least one element
20 from the group of C, H, N, O, non-metals such as the halogens, Si, S, P, metals such as Na, Li, K, Mg, Pb, etc.

The organic molecule contains at least one vinylic function ($-\text{CH}=\text{CH}_2$ functionality) and one aldehyde function ($-\text{CH}=\text{O}$ functionality) that enables the organic molecule to
25 be grafted onto the water-soluble polymer containing hydroxyl functions by acetalization reaction. The acetalization reaction is catalysed by acid conditions it is very familiar to one skilled in the art.

Such functionalized water soluble polymer can be then coated onto a support based on
30 cellulosic fibres using any kind of surface treatment from the paper industry.

Therefore, the paper produced by the described process presents at the web surface vinylic functionalities that enable a better anchorage of the silicone during the subsequent step of siliconizing.

35 Accordingly, the water-soluble polymer containing the hydroxyl functions is functionalized before the coated layer is formed on the cellulose support, thereby

producing, in a single, rapid step, a cellulose support including a molecule whose chain length enables the barrier between the silicone and the cellulose to be controlled.

- For the sake of simplicity, the water-soluble polymer containing hydroxyl functions will be referred to by the abbreviation "PH" in the following. The terms "functionalized PVA" and "functionalized PH" will be used to denote the products of the reaction between PVA and PH and the organic molecule described in the preceding.
- 10 The formula of the organic molecule selected to functionalize the water-soluble polymer containing hydroxyl functions is advantageously as follows: $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{-CH=O}$ where R = linear, branched or cyclic carbon chain that may contain heteroatoms.
- 15 The cellulose fibre-based support according to the present invention is preferably characterized in that said organic molecule is undecylenic aldehyde, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{16})\text{-CH=O}$. This compound contains a linear chain of eleven carbon atoms, with an aldehyde function at one end and a vinylic function at the other end thereof.
- 20 In a preferred embodiment, said organic molecule constitutes between 0.1% and 5% by weight of the PH. More advantageously, the organic molecule constitutes 1% by weight of the PH. Control of the grafting rate thus enables the silicone anchorage to be controlled afterwards, and this is assisted by the presence of the vinylic function.
- 25 The functionalized PH preferably constitutes at least 10 % by weight of the top layer applied on the cellulose fibre-based support, advantageously between 20 and 100%.

The cellulose layer that forms the support according to the invention is typically has a mass in the range between 30 and 160 g/m², preferably between 55 and 140 g/m², and most advantageously in the order of 58 g/m². At least one surface of this support covered by the described mixture in a quantity of 0.2 to 20 g/m², preferably 1 g/m².

The support according to one embodiment of the present invention may be prepared by the following method:

- 35 - formation of the cellulose fibre-based foil; with or without a parchementizing process.
- functionalization of the PH by grafting at least one organic molecule having at least

one vinylic function and one aldehyde function that are capable of forming covalent bonds with the hydroxyl functionality of the PH.

- coating the cellulose support, by methods known to one skilled in the art, with at least the functionalized PH; this step will advantageously be carried out at a temperature
- 5 between 20 and 80°C, preferably at 65°C.
- calendering or supercalendering of the support if required.

According to a preferred method, the functionalized PH is prepared in an aqueous phase, at a temperature between 20 and 100°C, preferably between 80 and 95°C.

10

Coating techniques known to one skilled in the art further include size-press, metering-size-press, foulard coating, rod coating, "Champion" bar coating, "Meyer" bar coating, air-knife coating, gravure coating, scraper blade coating, sliding blade coating, single- and multilayer curtain coating, reverse roll coating, spray coating, atomisation coating,

15 liquid application system (LAS) coating, kiss coating, foam coating, and any surface coating application process.

Generally, a cellulose fibre-based support according to the invention will be treated in a siliconizing step for use in supports for self-adhesive labels, adhesive tapes and

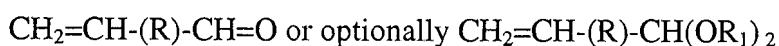
20 vegetable parchment for example. It will be siliconized by any of the methods known to one skilled in the art.

EXEMPLARY EMBODIMENTS OF THE INVENTION AND DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

25

The invention and the advantages it offers will be explained in greater detail in the following description of exemplary embodiments and with reference to the following figures.

30 Figure 1 represents the acetalization reaction in an aqueous and acidic medium between water soluble polymer containing hydroxyl functionalities, in this particular case PVA and the aldehyde having general formula:



where R = linear, branched and/or cyclic carbon chain that may contain heteroatoms,

35 and R₁ independently is a hydrogen atom or an optionally branched, saturated or unsaturated, optionally substituted alkyl radical having from 1 to 12 carbon atoms optionally interrupted by N, O, or S heteroatoms.

Figures 2 and 3 show the penetration indexes of the reagent Green Malachite plotted against the quantity of silicone deposited on the glassine. Two types of glassine are compared: standard glassine and the glassine obtained by the technology according to the invention. These tests are designed to evaluate the silicone hold-out, and are used to measure the degree to which the glassine can generate good silicone coverage.

Figure 4 illustrates the results of the Poly Tests (rate of cross-linking of the silicone) and "rub off" tests (to evaluate the silicone anchorage). Cross-linking of LTC silicones as well as the anchorage on the standard glassine and the glassine of the invention are compared.

Figure 5 shows the effect on silicone anchorage of a reduction in the quantity of catalyst (i.e.: Platinum) used. The siliconized standard glassine is compared to the siliconized glassine according to the invention. The results obtained in two series of rub off tests are thus expressed as a function of the quantity of Platinum used in the siliconizing step.

Figures 6 and 7 represent the results of "post rub off" tests, which were conducted on samples of siliconized standard glassine and siliconized glassine according to the invention. The rub off percentages are plotted against the exposure time for which the glassines were placed in a climate chamber at a temperature of 50°C and 70% relative humidity, and according to the quantity of catalyst (i.e.: Platinum) used for siliconizing the glassine.

Method for preparing the glassine according one embodiment of the invention:

A foil consisting of 100% cellulose fibres (58 g/m²) is prepared by methods known to one skilled in the art, particularly including a step of refining of the fibres.

At the same time 344 kg PVA is reacted with 5 kg undecylenic aldehyde in 2500 L water with pH = 1.5 and T = 90°C. At the end of the reaction, typically after 20 to 25 minutes, the pH is adjusted to 7 by adding sodium hydroxide.

The mixture containing the functionalized PVA is then applied to a surface of the cellulose support by coating (1 g/m²), preferably by metering-size-press, at 65°C.

The support is then dried, remoisturized, and super-calandered.

Unless otherwise stated, the following examples were conducted under the following conditions:

5

Supports used:

- Glassine according to the invention: as above.
- Standard glassine: Silca Classic Yellow 59 g/m²

10 Silicone

Blue Star bath:

Polymer: 11367 – 50 g

Cross-linking agent: 12031 – 2.9 g

Catalyst (60 ppm of Platinum): 12070 – 1.56 g

15 Cross-linking for 30 seconds at 150°C in ventilated drying kiln

Wacker LTC bath:

Polymer: D920 – 18.07 g

Cross-linking agent: XV 525 – 1.43 g

20 Catalyst (i.e.: Platinum based): C05 – 2.14 g

Cross-linking for 30 seconds at 80°C in ventilated drying kiln

For the sake of simplicity, in the following the glassine according to the invention will be referred to as “glassine INV”.

25

EXAMPLE 1: Reduction in quantity of silicone – Test of effectiveness of silicone hold-out (i.e.: silicone coverage)

30 In this example, which is illustrated by figures 2 and 3, the penetration index by Green Malachite into the glassine is investigated according to the quantity of silicone deposited on the glassine.

35 The glassines used are standard glassine and glassine according to the invention, both having been produced on the same machine. The penetration indexes by Green Malachite plotted against the quantity of silicone deposited in the siliconizing step (i.e.: silicone coatweight) are reproduced in table 1.

Silicone Coatweight (g/m ²)	Penetration Index (%) glassine INV	Penetration Index (%) standard glassine
0.70	6.48	11.84
0.81	4.88	
0.96		5.06
1.09	2.77	
1.20		2.38

Table 1

5 A high penetration index by Green Malachite indicates that the silicone layer is not good enough. Consequently, there will be inherent stability difficulties with the release forces of the self-adhesive complex.

10 The tests carried out showed that a penetration index by Green Malachite of less than 5% is obtained with the siliconized glassine INV for a layer of at least 0.79 g/m². In contrast, a layer of more than 0.97 g/m² is needed on standard glassine. This value is close to those of glassines that are in common industrial use, furnished with silicone layers in the range from 1 to 1.2 g/m².

15 The technology according to the invention thus enables a reduction of 18.5% in the quantity of silicone to be deposited compared with equivalent standard glassines without the loss of any silicone "barrier" properties. This technical improvement may make it possible not only to use less silicone but also the reduced the amount of catalyst (i.e.: Platinum) required, as is demonstrated in example 3.

20

EXAMPLE 2: Anchorage of low temperature curing (LTC) silicones – "rub off" test and poly test:

25 In this example, the rate of cross-linking (i.e.: Poly test) and the anchorage (i.e.: Rub test) of the silicone layer are examined. The LTC silicone was deposited at 80°C on standard glassine and glassine according to the invention.

30 Two tests were carried out, and the results of both are summarised in figure 4. The first, the poly test, was designed to measure the quantity of silicone remaining on a sample of siliconized paper after it had been immersed in an organic solvent for

uncross-linked silicone (toluene or MIBK). It is generally agreed that a rate higher than 95% is indicative of satisfactory cross-linking.

5 Results show that both glassines have poly test values higher than 95%, thus representing evidence of good silicone cross-linking on the support.

10 The second test, the rub off test, is an abrasion test designed to analyse the anchorage of the silicone to the paper. It measures the remaining silicone layer after an abrasion test on a textile under a weight. A rate above 90% is generally indicative of good anchorage. Value is significant if the poly test is higher than 95 %.

15 The abrasion test demonstrates that LTC silicone has a very low anchorage on standard glassine satisfactorily at a siliconizing temperature of 80°C. Only 12.6% of the cross-linked silicone remained on the support. On the other hand, rate for the glassine INV was a satisfactory 97.7 %, indicating that the anchorage of the silicone is correct thanks to the functionalized PVA.

20 The support according to the invention thus enables the siliconizing step to be carried out with satisfactory cross-linking using LTC silicones at a temperature significantly lower than that of standard glassines without causing losses in silicone anchorage.

EXAMPLE 3: Silicone anchorage depending on the quantity of catalyst (i.e.: Platinum) used

25 Another advantage associated with the present invention is that the quantity of catalyst (i.e.: Platinum) needed during the siliconizing step is reduced. The ability to obtain siliconized glassines using smaller amounts of catalyst (i.e.: Platinum) is highly attractive when one considers that nowadays Platinum accounts for about 30% of the total cost of the materials used in siliconizing.

30

Figure 5 shows the results of rub off tests obtained for siliconized specimens of standard and INV glassines. These glassines have been siliconized in the presence of 30 or 60 ppm Platinum and placing in a kiln heated to 125°C for 30 seconds.

35 With 60 ppm Platinum, the glassine INV shows a rate of rub off above 90% for the first and second abrasion tests. On the other hand, the rates obtained for standard glassine are slightly above 85% in the first test and below 75% in the second test.

These results therefore show that the standard glassine prepared in these conditions does not satisfy the quality criteria, that is to say a rate higher than 90%.

5 The siliconized glassines prepared with 30 ppm Platinum have lower rub off rates than those of the preceding glassines. In this case, the rub off rates obtained for siliconized standard glassine are also lower than those for the glassine INV. The results in both tests are lower than 80%. A rate of 65.9% was even obtained in the second rub off test.

10 For the glassine INV that was siliconized in the presence of 30 ppm Platinum, the first test yields a value of almost 92%, whereas the second test returns 87.5%. These results are in fact higher than those obtained for the standard glassine prepared with 60 ppm of Platinum, that is to say twice the quantity of catalyst (i.e. : Platinum).

15 In general, reducing the quantity of catalyst (i.e.: Platinum) leads to difficulties getting a good silicone anchorage onto the glassine. These rub off problems have been eliminated with the aid of the INV technique. The figures are even higher for tests using 30 ppm Platinum on glassine INV than those for the same tests on standard glassine that is siliconized in the presence of 60 ppm Platinum. The anchorage properties of the glassine INV are significantly better than those of the standard
20 glassines.

EXAMPLE 4: Release force plotted against the quantity of Platinum used

25 The release force was determined with respect to the quantity of Platinum used during siliconizing. It was surprising to note that both of the glassines in the comparisons (standard glassine and glassine INV) return identical values for all of the tests conducted, that is to say 88, 119 and 138 cN/5 cm for 83, 60 and 30 ppm Platinum respectively. The tests consisted in measuring the release forces for the glassines and for TESA 4970 adhesive one hour after pressing at 70°C.

30

EXAMPLE 5: Post rub off phenomenon (50°C, 70% humidity)

35 This example illustrates the service life of glassine INV compared with standard glassine under specific conditions. Figures 6 and 7 illustrate this example.

The post rub off phenomenon is associated with atmospheric temperature and humidity. Over time in hot, humid conditions, water molecules are able to penetrate

the glassine / silicone interface. They then degrade the siliconized support and destroy the bonds that bind the silicone and the cellulose. Consequently, loss of silicone anchorage is observed and this is reflected in rub off rates that are lower than the initial results.

5

The tests are conducted in a climate chamber with temperature 50°C and 70% relative humidity. The rub off tests were carried out at $t = 0$ and after the glassines had been left in the climate chamber for 48 hours. Two abrasion tests were carried out in each case on the standard glassine and the glassine INV. The tests were repeated for the
10 samples of both glassine types prepared in the presence of both 60 and 30 ppm Platinum.

For the sake of simplicity, the terms "glassine X-30" and "glassine X-60" (X = standard or INV) will be used in the following to denote the glassines that have been
15 siliconized in the presence of 30 and 60 ppm Platinum respectively.

After exposure for 48, the glassine INV-60 returns a rate close to 90% for the first post rub off test. This represents a reduction of just over 5% relative to the initial test carried out at $t = 0$. However, the rate is still significantly higher than the rate for
20 standard glassine-60 (62%).

The second abrasion test returns a value higher than 80%, which is extraordinary compared with the standard glassine, for which the value was 45% under the same conditions.

25

Reducing the quantity of Platinum used in the siliconizing step from 60 to 30 ppm has no effect on the results obtained for the glassine INV. On the other hand, the abrasion problems observed with the standard glassine are aggravated.

30 In fact, after exposure for 48 hours, the first abrasion test for the glassine INV-30 returns a value of about 90%, while the second test is still above 80%. In contrast, the standard glassine-30 yields a value below 50% for the first abrasion test and about 38% for the second.

35 For all intents and purposes, the quality of silicone anchorage on the glassine INV-30 is the same as that observed for a glassine INV-60, particularly during the second rub off test. The results obtained for the glassine INV-30 are higher than those obtained for

the glassine standard-60. The results of the post rub off test are comparable with those of the rub off test, thus indicating the wide range of possible applications for the supports according to the invention. The properties of the supports according to the invention therefore make them suitable for use in hot, humid countries such as Asian countries.

The results obtained for the glassine INV-30, that is to say the rub off rate > 90%, are comparable with those obtained for the standard glassine that was siliconized using 83 ppm Platinum after 30 seconds of treatment in a kiln heated to 125°C.

10

EXAMPLE 6: Increase of the machine speed and decrease of catalyst (i.e.: Platinum) in the silicone recipe in siliconizing process at pilot scale

Standard Glassine and Glassine INV have been siliconized on a pilot machine. Pilot machine width is 1.3 meter and maximum machine speed is 1 610 m/min with an industrial kiln configuration.

15

Silicone used was:

- Dow Corning SL 161 (similar to standard SL 160 silicone with the add of an anti-misting agent to allow the siliconizing process at high speed)

20

Standard Glassine and Glassine INV have been siliconized with standard silicone type: SL 161 at a silicone coatweight of 1 g/m². Speed of the machine was set between 900 m/min and 1200 m/min, the web temperature was set at 140 °C. Poly test (cross-linking rate of silicone), Rub test (silicone anchorage) and Post rub off in humid conditions – 50°C / 70 % HR for 48 hours (resistance of silicone anchorage to humid conditions) have been measured at different machine speed and different catalyst content (i.e.: Platinum) in the silicone recipe. Results are reported in table 2.

25

Web	Machine speed (m/min)	Catalyst (Platinum in ppm)	Web Temp. (°C)	Poly Test (%)	Rub Test (%)	Post Rub Off (%)
Standard Glassine	900	50	140	98	82	41
Standard Glassine	1000	50	140	98	62	/
Glassine Inv	1200	50	140	99	98	97
Glassine Inv	1200	40	140	98	94	92
Glassine Inv	1200	30	140	99	96	99
Glassine Inv	1200	20	140	98	92	93

Table 2

On a first hand, standard Glassine did not show any problem of silicone cross-linking at a speed of 900 m/min and 1 000 m/min. Nevertheless, it showed some problems of silicone anchorage (i.e.: rub off value: 82 %) even in standard conditions (machine speed: 900 m/min with Platinum content: 50 ppm). As soon as machine speed is increased (i.e.: 1000 m/min), silicone anchorage started to decrease to 62 % rub off.

In the case of Glassine INV, we have been able to run at 1200 m/min without any problem of silicone cross-linking (poly test > 95 %) and silicone anchorage (rub test > 90 %). Catalyst content has also been reduced to a low value of 20 ppm Platinum without any problems.

Thanks to the invention, humid conditions is not destroying the silicone anchorage (i.e.: post rub off value > 90 %) while with Standard Glassine, humid conditions are destroying silicone anchorage (i.e.: rub test of 41 %).

EXAMPLE 7: Low catalyst (i.e.: Platinum) content in silicone recipe in siliconizing process at pilot scale

Glassine INV has been siliconized on a pilot machine. Pilot machine width is 1.3 meter and maximum machine speed is 1 610 m/min with an industrial kiln configuration. In order to reduce as much as possible catalyst content a specific silicone system has been used (fast curing system silicone):

- Dow Corning SL 400 (fast curing silicone system : 35 ppm Platinum instead of 50 ppm Platinum for SL 160)

Glassine INV has been siliconized with low catalyst silicone system type: SL 400 at a silicone coatweight of 1 g/m². Speed of the machine was 1200 m/min, the web temperature was set at 140 °C. Poly test (cross-linking rate of silicone), Rub test (silicone anchorage) and Post rub off in humid conditions – 50°C / 70 % HR for 48 hours (resistance of silicone anchorage in humid conditions) have been measured. Catalyst was set at 10 ppm of Platinum. Results are reported in table 3.

Web	Machine speed (m//min)	Catalyst (Platinum in ppm)	Web Temp. (°C)	Poly Test (%)	Rub Test (%)	Post Rub Off (%)
-----	------------------------	----------------------------	----------------	---------------	--------------	------------------

Glassine Inv	1200	10	140	95	85	79
--------------	------	----	-----	----	----	----

Table 3

In this trial, Silicone cross-linking (i.e.: poly test = 95 %) and silicone anchorage (i.e.: rub test is 85 %, higher than standard Glassine siliconized at 50 ppm Platinum with SL 161 silicone at 900 m/min (Cf. example 6)) are at the positive limit meaning that it has been possible to run with the glassine from the invention at such low catalyst content: 10 ppm of Platinum. After 48 hours in humid conditions, silicone anchorage has not been altered as rub off value is at 79 %.

10 EXAMPLE 8: Use of such functionalized PVA in clay coated paper recipes – Influence on silicone anchorage with LTC silicone

80 g of PVA has been solubilised in 1 litter of water at 95 °C at laboratory scale. It has been then reacted with 1.3 g of undecenal in acid condition (pH = 1.5 with sulphuric acid) at 90 °C for 1 hour. At the end of the reaction, pH has been adjusted to 7 by using sodium hydroxide.

Such functionalized PVA has been then mixed with clay pigments with different amount of functionalized PVA:

- 20 - 16 % of functionalized PVA and 84 % of clay pigments (i.e. : low functionalized PVA recipe : LFP recipe)
- 28 % of functionalized PVA and 72 % of clay pigments (i.e. : high functionalized PVA recipe : HFP recipe)

25 Both recipes have been coated at a dry layer of 10 g/m² using a laboratory hand coater on A4 hand sheets made of industrial pre-coated paper of 135 g/m² from AHLSTROM commercial grade (i.e. : Silco). A4 hand sheets have been then calandered using a laboratory calander. Such laboratory papers made with LMP recipe and HMP recipe have been then siliconized with Wacker LTC silicone at laboratory scale at 80 °C at a silicone deposit of 1 g/m².

30 In order to compare the results, industrial clay coated paper from AHLSTROM, a Silco 135 g/m² (i.e. : standard clay coated paper: Stand CCP) has been siliconized in the same way with the two other papers from the invention (clay coated paper from the invention with LFP (i.e. : INV - CCP - LFP) and HFP (INV – CCP – HFP)).

35 Poly test (cross-linking of silicone) and rub test (silicone anchorage on paper) have

been measured for the three grades and results are presented in table 4:

Paper web	Poly Test	Rub Test
Stand CCP	97 %	47 %
INV – CCP - LFP	96 %	62 %
INV – CCP - HFP	96 %	93 %

Table 4

- 5 In all cases, cross-linking of LTC silicone was good as all the poly tests were > 95 %.
On the other and, differences in term of silicone anchorage could be seen from
different papers as rub test is very low for the standard clay coated paper (i.e. : 47 %).
Anchorage of LTC silicone is improved thanks to the invention as the rub test increase
with the amount of functionalized PVA in the clay coated recipe from 62 % for INV –
10 CCP - LFP to 93 % for INV – CCP - HFP.

Standard clay coated paper are produced with binder such as latex (i.e.: such as
Polyvinyl acetate, Polyacrylate, Poly(styrene – butadiene), etc ...) and water soluble
polymer (i.e.: such as starch, PVA, etc ...). Anchorage of LTC silicone of such grade
15 is very low (i.e.: 47 %). By replacing standard binder by the functionalized PVA from
the invention, anchorage of LTC silicone on clay coated paper can be improved (i.e.:
rub test of 93 %).

It has been showed in the past on glassine from the invention, that by improving
20 silicone adhesion with LTC silicone, other advantages can be improved with standard
silicone such as:

- Increase siliconizing speed on converting machine
- Decrease catalyst content in silicone recipe (i.e. : Platinum)
- Improve silicone anchorage in humid conditions
- 25 - Decrease silicone consumption

Such parameters then might be improved on a clay coated paper produced with the
functionalized PVA of the invention thanks to the preliminary results obtained by
using LTC silicone.

- 30 The technology according to the invention thus enables the quantities of catalyst (i.e.:
Platinum) used for siliconizing to be reduced by more than 60% relative to the
standard glassines. In experiments conducted under the same conditions, it was
observed that anchorage of silicone on the functionalized PVA is superior to that

obtained for all standard glassines that had been siliconized in conventional processes with a Platinum catalyst, whether the silicones used were standard or LTC silicones. This considerable improvement is due to the formation of covalent bonds between the glassine and the silicone.

5

To summarise, the cellulose fibre-based support according to the invention enables formation of an improved silicone hold-out and better anchorage of the silicone even after prolonged exposure to hot, humid conditions. The invention further makes it possible to reduce the quantities of silicone and the Platinum catalyst used in
10 siliconization.

CLAIMS

1. A cellulose fibre-based support of which at least one surface is coated with a layer containing at least one water-soluble polymer having hydroxyl functions,
5 at least some of which have been reacted beforehand with at least one organic molecule that contains at least one vinylic function, **characterized** in that said organic molecule also has an aldehyde function.
- 10 2. A cellulose fibre based support according to the claim 1, characterized in that the aldehyde function of said organic molecule is in the form of a hemiacetal or acetal.
- 15 3. A cellulose fibre-based support according to the claim 1 or 2, **characterized** in that the water-soluble polymer having hydroxyl functions is selected from the group including PVA, starch, alginate, CMC, hydrolysed or partially hydrolysed copolymers of vinyl acetate, which may be obtained for example by hydrolysing ethylene – vinyl acetate (EVA) or vinyl chloride – vinyl acetate, N-vinyl pyrrolidone – vinyl acetate, and maleic anhydride – vinyl acetate copolymers.
20
4. A cellulose fibre-based support according to the claim 1, 2 or 3, **characterized** in that the water-soluble polymer having hydroxyl functions is PVA.
- 25 5. A cellulose fibre-based support according to any of the preceeding claims, **characterized** in that the organic molecule has the following formula:

$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})-\text{CH}=\text{O}$$

$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})-\text{CH}(\text{OR}_1)_2$$

where R = linear, branched and/or cyclic carbon chain that may contain heteroatoms, and R₁ independently is a hydrogen atom or an optionally branched, saturated or unsaturated, optionally substituted alkyl radical having
30 from 1 to 12 carbon atoms optionally interrupted by N, O, or S heteroatoms.
- 35 6. A cellulose fibre-based support according to claim 1, 2 or 3, **characterized** in that said organic molecule is undecylenic aldehyde.
7. A cellulose fibre-based support according to any of the preceeding claims, **characterized** in that said organic molecule represents between 0.1 and 5% by

weight of the water-soluble polymer having hydroxyl functions, preferably 1%.

- 5 8. A cellulose fibre-based support according any of the preceeding claims, **characterized** in that the functionalized water-soluble polymer having hydroxyl functions constitutes at least 10 % by weight of the top layer applied on the cellulose fibre-based support, advantageously between 20 and 100%.
- 10 9. A cellulose fibre-based support according to any of the preceedinmg claims, **characterized** in that the top layer applied on the cellulose fibre-based support is deposited in a quantity of 0.2 to 20 g/m², preferably 1 g/m².
- 15 10. A cellulose fibre-based support according to any of the preceeding claims, **characterized** in that the mass of the cellulose fibres is in the range from 30 to 160 g/m², advantageously between 55 and 140 g/m², and preferably in the order of 58 g/m².
- 20 11. A method for producing a cellulose fibre-based support as recited in any of claims 1 to 10, consisting of the following steps:
- formation of the cellulose fibre-based foil;
- functionalization of the water-soluble polymer having hydroxyl functions by grafting at least one organic molecule having at least one vinylic function and one aldehyde function that are capable of forming covalent bonds with the hydroxyl functionalities of the water-soluble polymer having hydroxyl functions;
25 - coating the cellulose support with at least the functionalized water-soluble polymer having hydroxyl functions;
- calendering or supercalendering of the support if required.
- 30 12. A method according to the claim 11, **characterized** of formation of the cellulose fibre-based foil with or without a parchementizing process.
- 35 13. The method according to the claim 11 or 12, **characterized** in that the water-soluble polymer having hydroxyl functions is functionalized at a temperature between 20 and 95°C, preferably between 80 and 95 °C, in an aqueous medium and in the presence of an organic or inorganic acid to achieve acid condition.

14. A method according to any of the claims claim 10 - 13, **characterized** in that the coating technique used include size-press, metering-size-press, foulard coating, rod coating, "Champion" bar coating, "Meyer" bar coating, air-knife coating, gravure coating, scraper blade coating, sliding blade coating, single-
5 and multilayer curtain coating, reverse roll coating, spray coating, atomisation coating, liquid application system (LAS) coating, kiss coating, foam coating, and any surface coating application process.
15. A method according to any of the claims 11 - 14, **characterized** in that the
10 coating of the cellulose support is performed at a temperature between 20 and 80°C, preferably at 65°C.
16. Use of the cellulose support according to any of claims 1 to 10 for siliconization.

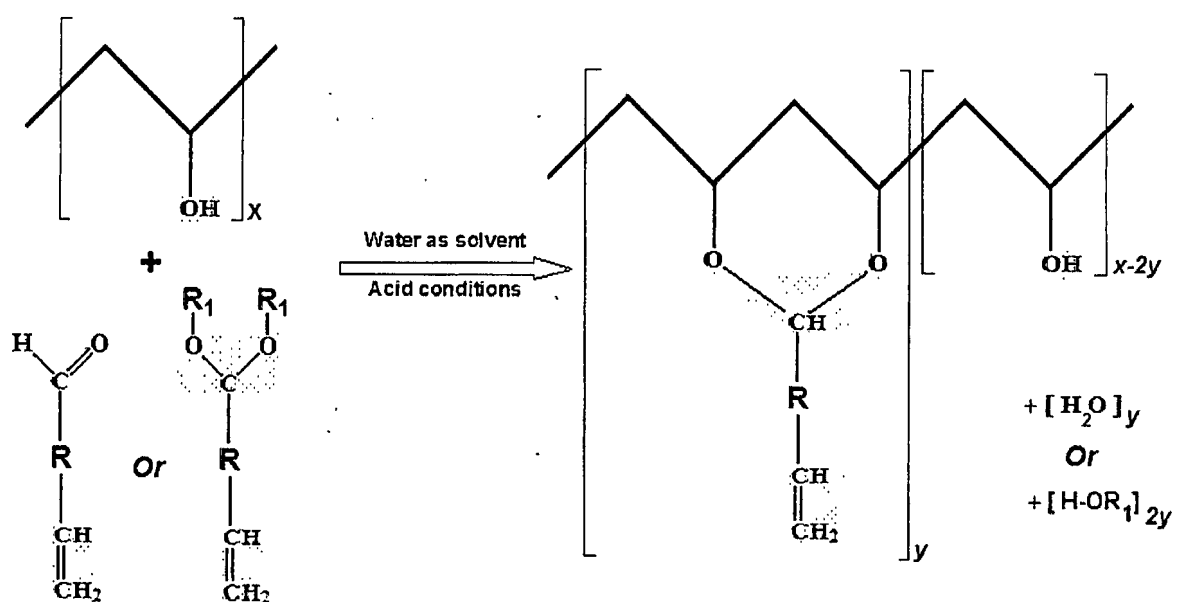


Fig. 1

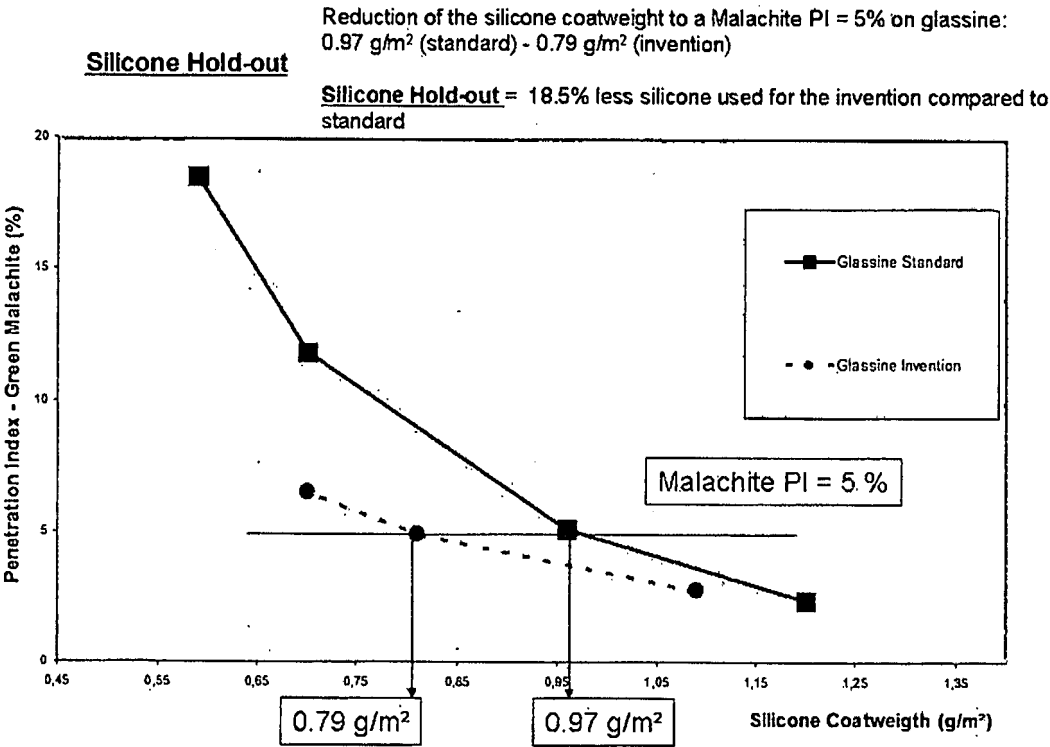


Fig.2

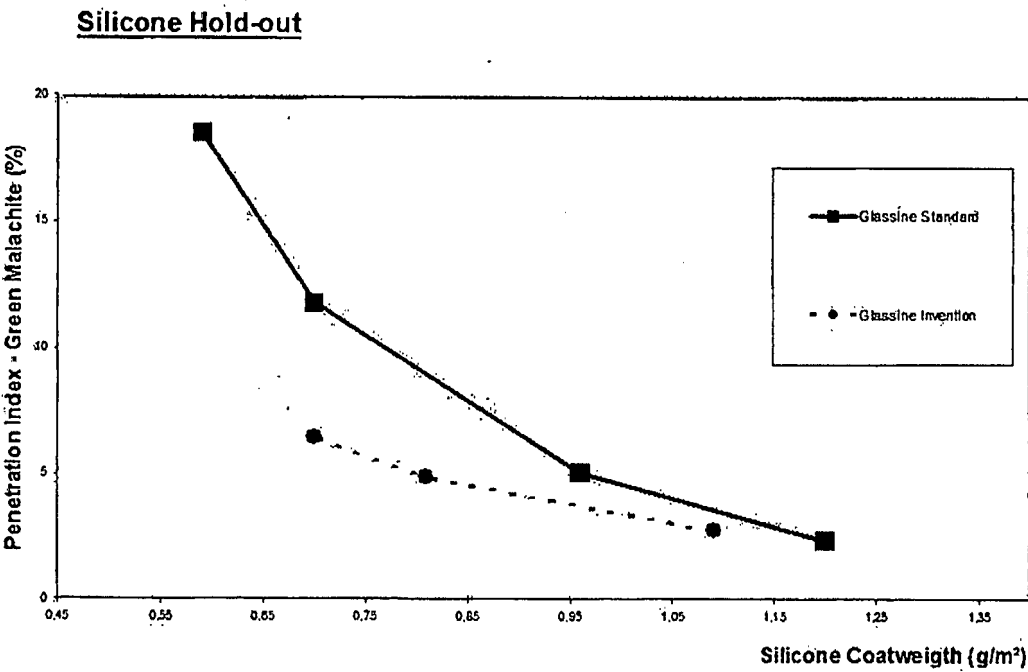


Fig. 3

3/4

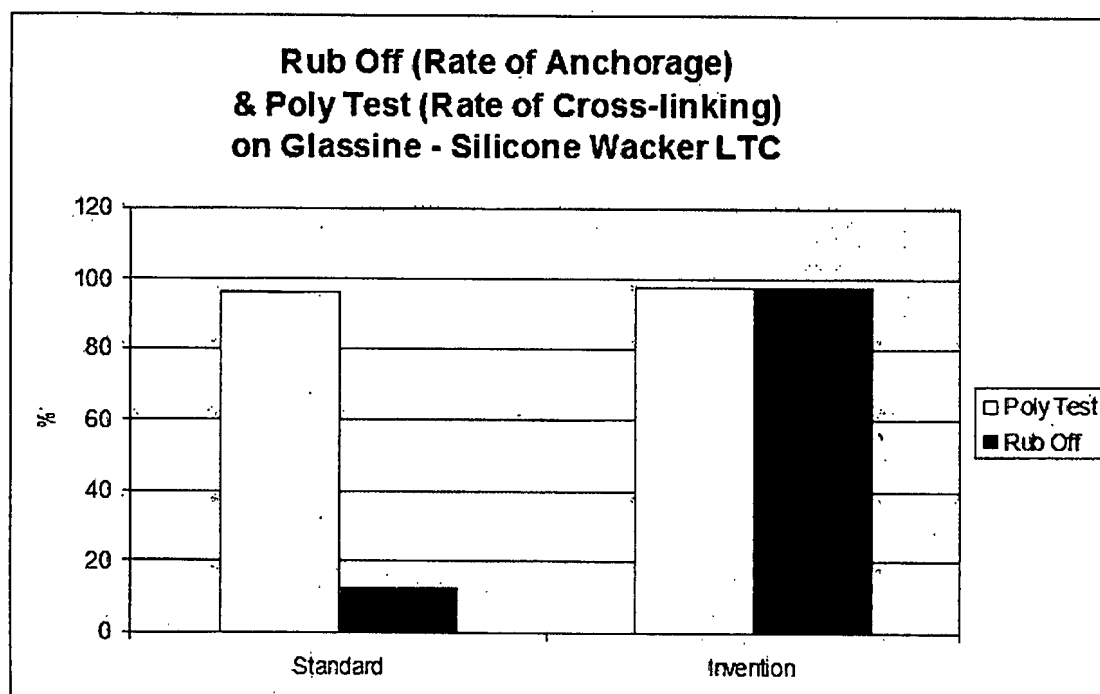


Fig. 4

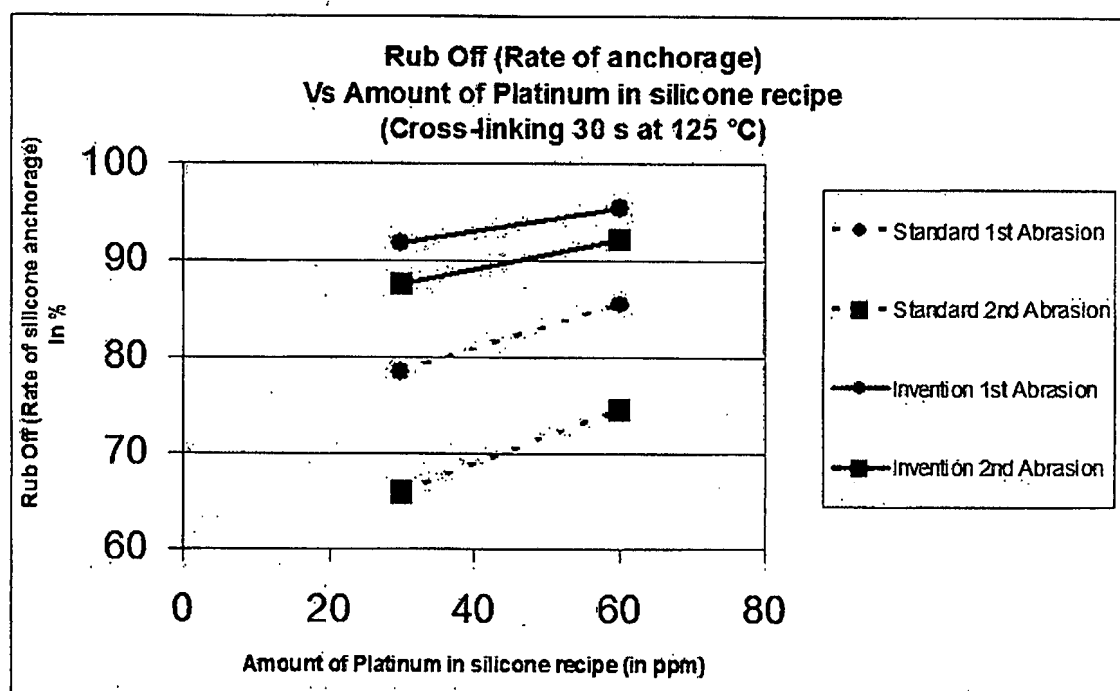


Fig. 5

4/4

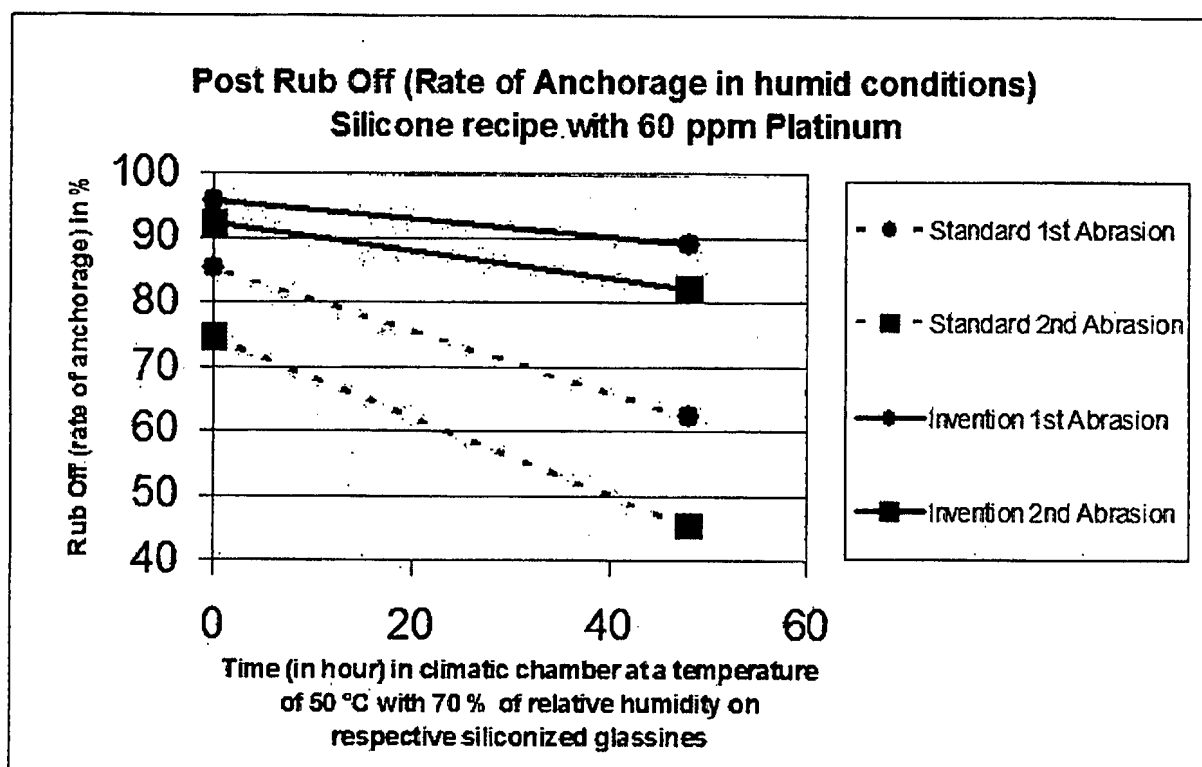


Fig. 6

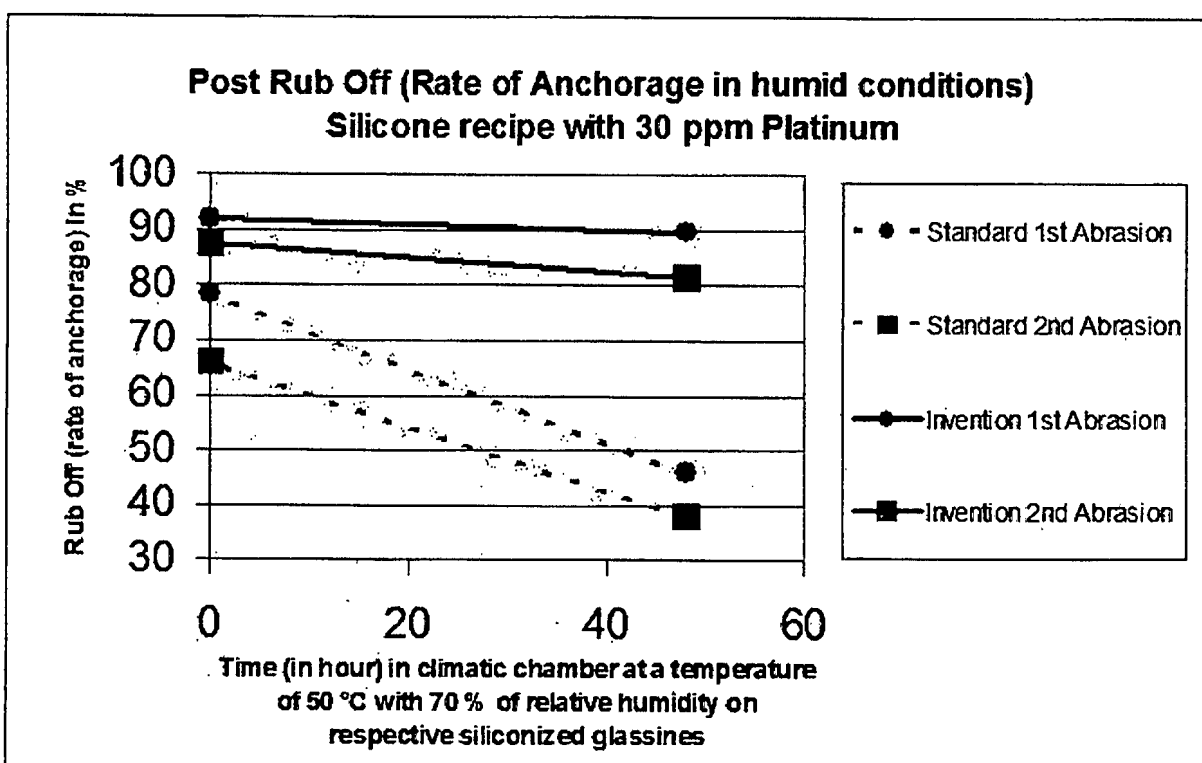


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FI2011/050039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D21H19/20 D21H19/32 D21H21/16 D21H27/00 D21H27/06
G09F3/10

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21H G09F D06N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/071161 A1 (AHLSTROM RESEARCH & SERVICES [FR]; AHLSTROEM OY [FI]; DUFOUR MENNO [FR] 4 August 2005 (2005-08-04) cited in the application	1,3-16
Y	page 3, line 5 - page 4, line 18; claims 1-13; figures 1/4-4/4; examples 1-5 page 4, line 20 - page 5, line 34 page 6, line 18 - line 24 page 6, line 26 - page 8, line 18	2,5
A	WO 2004/101887 A2 (RAISIO CHEM LTD [FI]; KIMPIMAEKI TOMI [FI]; KAEKI JOUKO [FI]; LUTTIKHE) 25 November 2004 (2004-11-25) page 1, line 4 - page 2, line 14; claims 1-18,19,21 page 4, line 6 - page 6, line 13 page 8, line 3 - page 9, line 2; examples 1-4	1-16
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 May 2011

Date of mailing of the international search report

19/05/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Okunowski, Joachim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FI2011/050039

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 379 499 B1 (YANG CHARLES Q [US] ET AL) 30 April 2002 (2002-04-30) the whole document -----	1-16
A	US 3 162 543 A (WILKINS COLBERT W) 22 December 1964 (1964-12-22) column 4, line 29 - line 57 -----	1-16
Y	"Acetale" In: J. Falbe & M. Regitz: "Römpf Lexikon Chemie", 1996, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, XP002631124, ISBN: 3-13-734610-X vol. 1, pages 30-30, the whole document -----	2,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FI2011/050039

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005071161 A1	04-08-2005	FR 2865482 A1	29-07-2005
WO 2004101887 A2	25-11-2004	CA 2523064 A1	25-11-2004
		CN 1791721 A	21-06-2006
		EP 1636420 A2	22-03-2006
		FI 20030734 A	17-11-2004
		US 2007054068 A1	08-03-2007
US 6379499 B1	30-04-2002	NONE	
US 3162543 A	22-12-1964	NONE	

SOPORTE BASADO EN FIBRA DE CELULOSA, MÉTODO PARA PRODUCIRLO Y USO DEL SOPORTE

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a un novedoso soporte basado en fibras de celulosa y al
5 método de producción para éste. Además se refiere al uso del soporte para
siliconar.

El área de aplicación de la presente invención se refiere a soportes que están
destinados para la siliconación de todos los productos autoadhesivos, tales como
rótulos sensibles a la presión o cinta adhesiva para la industria de envolturas,
10 equipamiento de peso/precio, productos de higiene femenina o aplicaciones
gráficas, para pergamino vegetal y papel a prueba de grasa, representando estas
aplicaciones una selección no limitante de usos.

EXAMEN DEL ARTE RELACIONADO

Soportes que se han de siliconar deben poseer ciertas propiedades que se
15 definirán previamente de acuerdo con la aplicación final para la que estén
destinados. Así, una vez que haya sido siliconado, este soporte debe garantizar el
desempeño de dos funciones primarias: deben proteger los productos
autoadhesivos antes de que se usen y deben garantizar una transferencia
perfectamente adhesiva después de retirarlos.

20 Estos soportes generalmente están constituidos por un sustrato basado en
celulosa recubierto por una capa de agentes aglutinantes hidrosolubles y diversos
látex, y pigmentos. Deben producirse mediante métodos de recubrimiento por
prensa encoladora o por prensa de encolado medidora. Esta variada serie de
métodos de aplicación le son todos familiares a un experto en la técnica y son
25 todos seguidos por un paso de calandrado o de supercalandrado.

Las propiedades principales que se requieren cuando se manufacturan tales soportes basados en fibra de celulosa incluyen resistencia mecánica, fijación de silicona, resistencia de la silicona y transparencia.

Dependiendo del mercado que se tiene particularmente como objetivo, debe
5 ponerse más o menos énfasis en la transparencia del soporte. Por ejemplo, el mercado de peso/precio requiere soportes más transparentes que el mercado de las envolturas.

La resistencia de la silicona debe proporcionar un buen recubrimiento de superficie y brindar una protección uniforme. Este objetivo generalmente se alcanza con una
10 cantidad de silicona del orden de 1 a 2 g/m². De todas maneras, es importante poder limitar la cantidad de silicona requerida sin perder su capacidad de recubrimiento para así evitar riesgos posibles de costos adicionales.

El costo y la reactividad de las siliconas requieren que el soporte sobre el que son aplicadas cumpla con un cierto número de criterios.

15 En primer lugar, la estructura química del soporte no debe impedir al sistema de siliconas la reticulación, es decir, la reacción de poli-adición entre los grupos funcionales vinílicos de la resina de silicona y los grupos funcionales de hidrógeno-siloxano del agente reticulante. En segundo lugar, es necesario que el soporte proporcione una perfecta fijación de la silicona en la superficie del mismo.
20 Además, considerando el alto costo de la silicona, es importante que la cantidad de silicona depositada en el soporte sea lo más baja posible. Para esto, el soporte debe formar una barrera y así limitar en el mayor grado posible la penetración de la silicona hacia adentro del soporte. Igualmente, la superficie del soporte debe ser lo más regular posible para permitir así una aplicación homogénea de la silicona.

En otras palabras, el planteo del primer problema es cómo desarrollar un soporte que simultáneamente permita una fijación eficiente y una reticulación óptima de la silicona y reduzca en el mayor grado posible la penetración de dicha silicona hacia adentro del mismo soporte.

- 5 Por lo tanto, el paso de siliconación depende del soporte pero también de la silicona y del agente reticulante usados. Los métodos de siliconación se definen de acuerdo con el modo de reticulación de la silicona y éstos se dividen en dos categorías, siendo la primera de las siliconas que se reticulan mediante radiación UV o por rayos de electrones y siendo la segunda de las siliconas de “reticulación
- 10 térmica”. Ya que la primera categoría es menos explotable desde el punto de vista técnico y el económico, las siliconas reticuladas por vía térmica cuentan para un mercado mayor.

Las siliconas se reticulan térmicamente pasando el soporte previamente recubierto por siliconas a través de una estufa. La temperatura de la estufa deberá ser tal

15 que la superficie del soporte alcance la temperatura a la que se produzca la reticulación de la silicona. Para posibilitar la reticulación a una temperatura más baja, se han desarrollado siliconas, las llamadas “siliconas LTC” (de endurecimiento a temperatura baja). Ahora existen nuevos sistemas de siliconas en el mercado: sistemas de endurecimiento rápido con menor contenido de

20 catalizador (es decir, platino). Las personas que están en el negocio de los auto-adhesivos usan el término “endurecimiento” cuando hablan de la reacción de reticulación de la silicona. El intervalo de temperaturas en el que ocurre la reticulación de las siliconas LTC se encuentra entre 60 y 100°C, a diferencia de los 110 a 150°C para las siliconas convencionales. Sin embargo, la desventaja

principal del uso de siliconas LTC es que la silicona reticulada presentaba una fijación muy baja al soporte.

Esencialmente existen cuatro tipos de protector que se prestan para la siliconación, que son los "papeles recubiertos", pergamino vegetal, papel cristal y
5 papel a prueba de grasa.

"Papeles recubiertos", los llamados CCK (celulosa al sulfato recubierta por arcilla), se obtienen por depósito de por lo menos una capa recubierta por una mezcla que contiene pigmentos (arcilla, carbonato de calcio, por ejemplo) y aglutinantes (almidón, alcohol polivinílico, látex) en un soporte basado en fibra de celulosa.

10 Para obtener una resistencia satisfactoria de la silicona, la capa recubierta típicamente se crea en una cantidad de 5 a 12 g/m². Entonces el soporte es calandrado. En general, los papeles recubiertos particularmente están destinados para aplicaciones de envolturas, rótulos de oficina, artículos de higiene y aplicaciones gráficas.

15 El papel pergamino vegetal es un papel hecho pasando una hoja no encolada (una hoja de papel completamente desencilado que tiene una baja resistencia al agua) producido a partir de pulpa de madera química mediante un baño de ácido sulfúrico o (a veces) cloruro de cinc, en condiciones establecidas de tiempo, temperatura y similares. Entonces se lava a fondo el papel tratado para eliminar el
20 ácido o la sal de cinc después de lo cual se seca. La sustancia química disuelve o gelatiniza parcialmente el papel que luego se regenera cuando se diluye la sustancia química mediante el lavado. Esto forma un papel muy tieso, rígido con un aspecto similar al de un pergamino genuino. Porque el papel tratado de esta manera tiene una tendencia de volverse quebradizo y de arrugarse durante el

secado, frecuentemente se trata con un agente plastificante, usualmente glicerina o glucosa.

Tal pergamino vegetal entonces puede recubrirse con silicona (generalmente un sistema de silicona basado en agua), o bien de un lado, o bien de ambos lados. El
5 recubrimiento por silicona puede efectuarse en la línea de la producción de pergamino, o bien en un recubridor fuera de la línea de producción, para producir pergamino vegetal retirable. Tal papel retirable tiene una variedad de aplicaciones en empaque, almacenamiento y restauración en la industria de materiales compuestos, en prensas de montaje en seco, y como hojas deslizantes para
10 imprenta. Será resistente al calor. Nada se pegará en él.

Papel cristal es un soporte más refinado que el papel recubierto por arcilla. El procedimiento mediante el que se manufactura también difiere en el método que se usa para formar el recubrimiento. En efecto, la película se forma mediante un procedimiento por prensa encoladora o por prensa de encolado medidora y en el
15 paso final el calandrado se reemplaza por supercalandrado. Como resultado, el producto obtenido es más denso. También tiene una mayor resistencia mecánica y transparencia que el papel recubierto por arcilla. El papel cristal tiene menos estabilidad dimensional que el papel recubierto por arcilla. La mezcla que se usa para recubrir el soporte de celulosa está compuesta por aglutinantes hidrosolubles
20 que son de la naturaleza de formadores de película (tales como almidón, alcohol polivinílico (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC) y frecuentemente por un agente viscosante (CMC). El peso del recubrimiento es del orden de 1 a 2 g/m² en cada superficie.

Papel a prueba de grasa es similar al papel cristal en cuanto al proceso de
25 maquinado, excepto que la capa de silicona puede aplicarse en máquina para

papel usando una emulsión de silicona basada en agua. Las aplicaciones finales son empaque, almacenamiento y restauración.

Los problemas técnicos encontrados en el estado de la técnica están principalmente asociados con la transparencia del soporte, la fijación de la silicona en el soporte y la reticulación de la silicona. Las cantidades de silicona y de catalizador (es decir, platino) usados en el paso de siliconación también deben limitarse por el alto costo de estas sustancias.

En el pasado, cualesquiera cambios en el método de siliconación, en particular, o bien por reducción de la cantidad del catalizador (es decir, platino) usado, o bien por el uso de siliconas LTC, han tenido por resultado dificultades en cuanto a la fijación de la silicona.

El documento WO2005/071161 describe un papel cristal que está recubierto por un material compuesto constituido en su mayoría por PVA. Este soporte basado en celulosa entonces se funcionaliza injertando en éste una molécula orgánica que contiene una función vinílica y una función de haluro ácido. Las funciones hidroxilo del sustrato reaccionan con la función de haluro ácido de la molécula orgánica para crear enlaces covalentes entre ellas. La función vinílica terminal de la cadena permite una buena fijación y una reticulación excelente de la silicona debido a la formación de enlaces covalentes entre el soporte y la silicona. Este paso de siliconación de este papel cristal también puede llevarse a cabo con siliconas LTC. Los resultados obtenidos demuestran un mejoramiento de la fijación de la silicona en el soporte.

La reacción de injerto presentada en el párrafo anterior podría llevarse a cabo, o bien, en un procedimiento basado en un disolvente o por aplicación del reactivo puro en el sustrato. No puede efectuarse en un procedimiento basado en agua

debido al hecho de que este tipo de moléculas orgánicas son muy sensibles al agua porque la función de haluro ácido reacciona con agua y forma una funcionalidad que ya no reaccionará de ninguna manera con el sustrato. Así, tal tipo de moléculas no pueden usarse en tratamientos convencionales de superficie de papel, que en la mayoría de los casos están basados en agua. Otra desventaja es la producción de ácido clorhídrico como producto secundario, lo que hace poco atractiva la reacción para aplicaciones industriales.

Podría considerarse el uso de un procedimiento basado en un disolvente pero uno se confronta con enormes problemas en cuanto a temas de seguridad y medioambientales.

Hasta ahora, la tecnología que aplica muy bajas cantidades de tales moléculas orgánicas puras en una máquina para papel todavía no está empleándose.

En otras palabras, los problemas para cuya solución está destinada la presente invención son hallar un soporte mejorado que presente en menor grado por lo menos una o más de las desventajas descritas precedentemente.

La presente invención sugiere proveer de funciones vinílicas un polímero hidrosoluble que contiene funciones hidroxilo. Esta funcionalización puede efectuarse mediante un procedimiento basado en agua antes de que sea depositado en el soporte de celulosa. En la presente invención, la molécula orgánica usada presenta una función aldehído, opcionalmente en forma de un hemiacetal o acetal, y por lo menos una función vinílica. El enlace entre el polímero hidrosoluble y la molécula orgánica da por resultado una reacción de acetilación entre dos funciones hidroxilo del polímero hidrosoluble y la función aldehído de la molécula orgánica. Del estado de la técnica se conoce que el producto de esta reacción es un acetal.

La reacción de acetalización entre el PVA y un aldehído que contiene una función vinílica se da a conocer en el documento JP 2007269673. El uso del producto de una reacción entre PVA y aldehído undecilénico se describe para aplicaciones en el campo de la higiene oral y dental.

- 5 El polímero hidrosoluble funcionalizado mediante el método expuesto en esta invención entonces puede aplicarse como recubrimiento a un soporte basado en fibras de celulosa usando cualquier tipo de tratamiento de superficie de la industria del papel.

Ni bien el polímero hidrosoluble funcionalizado es aplicado en el papel, están
10 presentes funciones vinílicas en la superficie del papel. La presencia de las funciones vinílicas permite que la silicona reaccione con el sustrato en la etapa de siliconación, generando enlaces covalentes entre la capa de silicona y el sustrato.

La presente invención proporciona al sustrato que ha de siliconarse una fijación mejorada de la silicona y representa una contribución significativa en la búsqueda
15 de soluciones técnicas e industriales.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

De acuerdo con esto, la presente invención representa una nueva posibilidad para mejorar soportes basados en fibra de celulosa que están destinados para ser recubiertos por una película de silicona. Los productos obtenidos mediante
20 variadas realizaciones de la invención muestran una o más propiedades intensificadas como propiedades mejoradas de reticulación y fijación de silicona, mientras pueden reducirse las cantidades del catalizador (es decir, platino) y de silicona usadas en el paso de siliconación.

En general, la presente invención consiste en funcionalizar un polímero
25 hidrosoluble que contiene funciones hidroxilo, lo que puede efectuarse mediante

un procedimiento basado en agua, antes de que se forme la película en el soporte de celulosa, en contraste con el estado de la técnica, que consistía en injertar una molécula orgánica en el soporte de celulosa que había sido recubierto con un material compuesto que contenía un aglutinante hidrosoluble.

- 5 El término soporte basado en fibra de celulosa significa un soporte que contiene fibras de celulosa que han sido más o menos adaptadas en proporciones que se encuentran en el intervalo de entre 80 y 99% en peso para los propósitos de sus características deseadas (densidad, transparencia, propiedades mecánicas).

Más precisamente, un objeto de una realización ventajosa de la invención es un
10 soporte basado en fibra de celulosa en el que por lo menos una superficie está recubierta por una capa que está destinada a dotar la superficie de propiedades de barrera, en el que la capa recubierta contiene un polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo de las que por lo menos algunas se han hecho reaccionar previamente con por lo menos una molécula orgánica que contiene por lo menos
15 una función vinílica y una función aldehído (opcionalmente en forma de un hemiacetal o de un acetal). El enlace entre el polímero hidrosoluble y la molécula orgánica se produce por una función acetal o hemiacetal.

Además, la capa recubierta con la base de polímero hidrosoluble puede estar constituida por lo menos por un polímero hidrosoluble que contiene funciones
20 hidroxilo que han sido funcionalizadas previamente y por lo menos un polímero hidrosoluble que contiene funciones hidroxilo que no han sido funcionalizadas. Las funciones hidroxilo funcionalizadas y no funcionalizadas pueden estar contenidas en el mismo polímero hidrosoluble o pueden estar contenidas en una mezcla de por lo menos dos polímeros hidrosolubles que comprenden diferentes funciones
25 hidroxilo.

Además, la capa recubierta que contiene el polímero hidrosoluble funcionalizado también puede contener otros aglutinantes hidrosolubles, aditivos convencionales, pigmentos y diversos látex.

Este polímero hidrosoluble que contiene funciones hidroxilo se selecciona ventajosamente de entre el grupo que incluye PVA, almidón, alginato, CMC, copolímeros hidrolizados o parcialmente hidrolizados de acetato de vinilo que pueden obtenerse, por ejemplo, por hidrólisis de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) o cloruro de vinilo-acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona-acetato de vinilo y anhídrido maleico-acetato de vinilo. Este polímero hidrosoluble que contiene funciones hidroxilo convenientemente es PVA, cuyo peso molecular preferentemente se encuentra entre 1000 y 1.000.000 a. m. u. (unidades de masa atómica), convenientemente entre 50.000 y 150.000 a. m. u.

Esta molécula orgánica típicamente representa una molécula que contiene por lo menos un elemento del grupo de C, H, N, O, elementos no metálicos como halógenos, Si, S, P, metales como Na, Li, K, Mg, Pb, etc.

La molécula orgánica contiene por lo menos una función vinílica (funcionalidad $\text{CH}=\text{CH}_2$) y una función aldehído (funcionalidad $\text{CH}=\text{O}$) que capacita a la molécula orgánica para ser injertada en el polímero hidrosoluble que contiene funciones hidroxilo mediante una reacción de acetalización. La reacción de acetalización es catalizada por condiciones ácidas, lo que le es muy familiar a una persona experta en la técnica.

Tal polímero hidrosoluble funcionalizado entonces puede aplicarse sobre un soporte basado en fibras de celulosa, usando cualquier tratamiento de superficie de la industria del papel.

Por ello, el papel producido mediante el procedimiento descrito presenta en la superficie de la trama funcionalidades vinílicas que permiten una mejor fijación de la silicona durante el subsiguiente paso de siliconación.

De acuerdo con esto, el polímero hidrosoluble que contiene las funciones hidroxilo se funcionaliza antes de que la capa recubierta se forme en el soporte de celulosa, produciendo de esta manera en un paso simple y rápido un soporte de celulosa que incluye una molécula cuya longitud de cadena permita controlar la barrera entre la silicona y la celulosa.

Con el fin de simplificar, el lo sucesivo polímero hidrosoluble que contiene funciones hidroxilo se denominará con la abreviación "PH". Los términos "PVA funcionalizado" y "PH funcionalizado" se usarán para denominar los productos de la reacción entre el PVA y el PH y la molécula orgánica descrita anteriormente.

La fórmula de la molécula orgánica seleccionada para la funcionalización del polímero hidrosoluble que contiene funciones hidroxilo convenientemente es la siguiente: $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})-\text{CH}=\text{O}$, en la que R = una cadena carbonada lineal, ramificada o cíclica que puede contener heteroátomos.

El soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con la presente invención preferentemente está caracterizado porque dicha molécula orgánica es aldehído undecilénico, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{16})-\text{CH}=\text{O}$. Este compuesto contiene una cadena lineal de once átomos de carbono con una función aldehído en un extremo y una función vinílica en el otro extremo de la cadena.

En una realización preferida, dicha molécula orgánica constituye entre el 0,1% y el 5% en peso del PH. Más convenientemente, la molécula orgánica constituye el 1% en peso del PH. El control de la tasa de injerto entonces luego permite el control de la fijación de la silicona y esto se ayuda por la presencia de la función vinílica.

El PH funcionalizado preferentemente constituye por lo menos el 10% en peso de la capa superior aplicada sobre el soporte basado en fibra de celulosa, convenientemente entre 20 y 100% en peso.

La capa de celulosa que forma el soporte de acuerdo con la invención típicamente
5 tiene una masa que se encuentra en el intervalo de entre 30 y 160 g/m², preferentemente de entre 55 y 140 g/m² y de mayor preferencia es del orden de 58 g/m². Por lo menos una superficie de este soporte está recubierta por la mezcla descrita en una cantidad de 0,2 a 20 g/m², preferentemente de 1 g/m².

El soporte de acuerdo con una realización de la presente invención puede
10 prepararse mediante el siguiente método:

- formación de la lámina basada en fibra de celulosa; con o sin procedimiento de formación de pergamino.
- funcionalización del PH por injerto de por lo menos una molécula orgánica que tiene por lo menos una función vinílica y una función aldehído que sean
15 capaces de formar enlaces covalentes con la funcionalidad hidroxilo del PH.
- recubrimiento del soporte de celulosa mediante métodos conocidos por el experto en la técnica con por lo menos el PH funcionalizado; este paso convenientemente se llevará a cabo a una temperatura de entre 20 y 80°C, preferentemente a 65°C.
- 20 - calandrado o supercalandrado del soporte si se requiere.

De acuerdo con un método preferido, el PH funcionalizado se prepara en una fase acuosa a temperaturas de entre 20 y 100°C, preferentemente de entre 80 y 95°C.

Las técnicas de recubrimiento conocidas por una persona experta en la técnica además incluyen por prensa encoladora, prensa de encolado medidora,
25 recubrimiento por fular, recubrimiento por barras, recubrimiento por barras

“Champion”, recubrimiento por barras “Meyer”, estucado con máquina de labios, recubrimiento por rotograbado, recubrimiento por lámina de rascar, recubrimiento por lámina corrediza, recubrimiento por cortina de capa simple o capas múltiples, recubrimiento por rodillado inverso, recubrimiento por aspersión, recubrimiento por atomización, recubrimiento por sistema de aplicación de líquido (LAS),
5 recubrimiento con rodillo de recubrimiento inferior, recubrimiento por espuma y cualquier procedimiento de recubrimiento de superficie.

Generalmente un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con la invención se tratará en un paso de siliconación para el uso en protectores para rótulos
10 autoadhesivos, cintas adhesivas y en pergamino vegetal, por ejemplo. Será siliconado mediante cualquiera de los métodos conocidos por una persona experta en la técnica.

REALIZACIONES EJEMPLARES DE LA INVENCION Y DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15 La invención y las ventajas que brinda serán explicadas en mayor detalle en la siguiente descripción de realizaciones ejemplares y con referencia a las siguientes figuras.

La figura 1 representa la reacción de acetalización en un medio acuoso y ácido entre un polímero hidrosoluble que contiene funciones hidroxilo, en este caso
20 particular, PVA y el aldehído que tiene la fórmula general:



en las que R = una cadena carbonada lineal, ramificada y/o cíclica que puede contener heteroátomos y R1 independientemente es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente ramificado, saturado o no saturado, opcionalmente

sustituido, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono opcionalmente interrumpidos por los heteroátomos N, O o S.

Las figuras 2 y 3 muestran los índices de penetración del reactivo verde de malaquita representados frente a la cantidad de silicona depositada sobre el papel cristal. Se comparan dos tipos de papel cristal: papel cristal estándar y el papel cristal obtenido mediante la tecnología de acuerdo con la invención. Estos ensayos están destinados a evaluar la resistencia de la silicona y se usan para medir en qué grado el papel cristal puede generar un buen recubrimiento de silicona.

10 La figura 4 ilustra los resultados de los Poly Tests (tasa de reticulación de la silicona) y ensayos de "borrado por frotación" (para evaluar la fijación de la silicona). Se comparan la reticulación de las siliconas LTC, así como la fijación en el papel cristal estándar con las del papel cristal de la invención.

La figura 5 muestra el efecto en la fijación de la silicona de una reducción de la cantidad de catalizador usado (es decir, platino). Se compara el papel cristal estándar siliconado con el papel cristal de acuerdo con la invención siliconado. Los resultados obtenidos en dos series de ensayos de borrado por frotación entonces se expresan en función de la cantidad de platino usado en el paso de siliconación.

Las figuras 6 y 7 representan los resultados de los ensayos "post borrado por frotación" que fueron efectuados en muestras de papel cristal estándar siliconado y de papel cristal de acuerdo con la invención siliconado. Los porcentajes de borrado por frotación se representan frente al tiempo de exposición al que los papeles cristal fueron colocados en una cámara climática a una temperatura de 50°C y una humedad relativa de 70% y de acuerdo con la cantidad de catalizador
25 (es decir, platino) usado para siliconar el papel cristal.

Método para preparar el papel cristal de acuerdo con una realización de la invención:

Se prepara una lámina constituida por 100% de fibras de celulosa (58g/m²) mediante métodos conocidos por una persona experta en la técnica, en particular,
5 incluyendo un paso de refinado de las fibras.

Al mismo tiempo se hacen reaccionar 344 kg de PVA con 5 kg de aldehído undecilénico en 2500 l de agua a pH = 1,5 y temperatura = 90°C. Al final de la reacción, típicamente después de 20 a 25 minutos, se ajusta el pH a 7 por adición de hidróxido de sodio.

10 La mezcla que contiene el PVA funcionalizado entonces se aplica en una superficie del soporte de celulosa mediante recubrimiento (1 g/m²), preferentemente mediante prensa de encolado medidora, a 65°C.

Entonces el soporte es secado, rehumedecido y es supercalandrado.

Salvo indicación especial, los siguientes ejemplos fueron llevados a cabo en las
15 siguientes condiciones:

Soportes usados:

- Papel cristal de acuerdo con la invención: como están indicados supra
- Papel cristal estándar: Silica Classic Yellow 59 g/m²

Silicona

20 Baño Blue Star:

Polímero: 11367 – 50 g

Agente reticulante: 12031 – 2,9 g

Catalizador (60 ppm de platino): 12070 – 1,56 g

Reticulación durante 30 segundos a 150°C en una estufa de secado ventilada

25 Baño de LTC Wacker:

Polímero: D920 – 18,07 g

Agente reticulante: XV 525 – 1,43 g

Catalizador (es decir, basado en platino): C05 – 2,14 g

Reticulación durante 30 segundos a 80°C en una estufa de secado ventilada

5 Con el fin de simplificar, en lo sucesivo, el papel cristal de acuerdo con la invención se denominará “papel cristal INV”.

EJEMPLO 1: Reducción de la cantidad de silicona – Ensayo de eficiencia de resistencia de la silicona (es decir, del recubrimiento de silicona)

10 En este ejemplo, que es ilustrado por las figuras 2 y 3, se investiga el índice de penetración del verde de malaquita en el papel cristal de acuerdo con la cantidad de silicona depositada en el papel cristal.

Los papeles cristal usados son el papel cristal estándar y el papel cristal de acuerdo con la invención. Ambos han sido producidos en la misma máquina. En la tabla 1 se representan los índices de penetración del verde de malaquita contra la
15 cantidad de silicona depositada en el paso de siliconación (es decir, peso del recubrimiento de silicona).

Peso del recubrimiento de silicona (g/m2)	Índice de penetración (%) Papel cristal INV	Índice de penetración (%) Papel cristal estándar
0,70	6,48	11,84
0,81	4,88	
0,96		5,06
1,09	2,77	
1,20		2,38

Tabla 1

Un alto índice de penetración del verde de malaquita indica que la capa de silicona no es lo suficientemente buena. Por lo tanto, habrá dificultades inherentes a la estabilidad con las fuerzas del retiro de complejo autoadhesivo.

- 5 Los ensayos efectuados mostraron que se obtiene un índice de penetración de verde de malaquita menor del 5% con el papel cristal INV siliconado para una capa de por lo menos 0,79 g/m². En contraste, para el papel cristal estándar se necesita una capa de más de 0,97 g/m². Este valor es cercano a aquéllos de los papeles cristal que están en uso industrial común, revestidos con capas de
- 10 silicona cuyo grosor se encuentra en el intervalo de entre 1 y 1,2 g/m².

La tecnología de acuerdo con la invención así posibilita una reducción del 18,5% de la cantidad de silicona que ha de depositarse, en comparación con papeles cristal estándar equivalentes, sin pérdida de ninguna propiedad de "barrera" de la silicona. Este mejoramiento técnico puede hacer posible no sólo el uso de menos

15 silicona, sino también la reducción de la cantidad de catalizador necesario (es decir, platino), como se demuestra en el ejemplo 3.

EJEMPLO 2: Fijación de siliconas que endurecen a baja temperatura (LTC) – ensayo de "borrado por frotación" y poly test:

En este ejemplo se examinan la tasa de reticulación (es decir, el poly test) y la

20 fijación (ensayo de frotación) de la capa de silicona. La silicona LTC fue depositada a 80°C en papel cristal estándar y en papel cristal de acuerdo con la invención.

Se llevaron a cabo dos ensayos y los resultados de ambos se compilan en la figura 4. El primero, el poly test, fue destinado a medir la cantidad de silicona que

25 queda en una muestra de papel siliconado después de haber sido sumergido en

un disolvente orgánico para silicona no reticulada (tolueno o MIBK). Generalmente se está de acuerdo en que una tasa mayor del 95% indica una reticulación satisfactoria.

Los resultados muestran que ambos papeles cristal presentan valores del poly test
5 mayores del 95% lo que representa una prueba de una buena reticulación de la silicona en el soporte.

El segundo ensayo, el ensayo de borrado por frotación, es un ensayo de abrasión destinado a analizar la fijación de la silicona al papel. Mide la capa de silicona remanente después de un ensayo de abrasión sobre un material textil bajo un
10 peso. Un valor mayor del 90% generalmente indica una buena fijación. El valor es significativo cuando el resultado del poly test es mayor del 95%.

El ensayo de abrasión demuestra que la silicona LTC presenta una muy baja fijación en papel cristal estándar a una temperatura de siliconación de 80°C. Sólo el 12,6% de la silicona reticulada permaneció en el soporte. Por el otro lado, el
15 valor para el papel cristal INV fue un 97,7% satisfactorio, lo que indica que la fijación de la silicona es correcta gracias al PVA funcionalizado.

El soporte de acuerdo con la invención por lo tanto posibilita que el paso de siliconación se lleve a cabo con reticulación satisfactoria usando siliconas LTC a una temperatura significativamente menor que la de los papeles cristal estándar,
20 sin causar pérdidas en la fijación de la silicona.

EJEMPLO 3: Fijación de la silicona, dependiendo de la cantidad usada de catalizador (es decir, platino)

Otra ventaja asociada a la presente invención es que se reduce la cantidad necesaria de catalizador (es decir, platino) usada durante el paso de siliconación.
25 La capacidad de obtener papeles cristal siliconados usando cantidades menores

de catalizador (es decir, platino) es muy atractiva teniendo en cuenta que hoy en día el platino suma aproximadamente el 30% del costo total de los materiales usados en la siliconación.

La figura 5 muestra los resultados de los ensayos de borrado por frotación
5 obtenidos para especímenes siliconados de papel cristal estándar y de papel cristal INV. Estos papeles cristal han sido siliconados en presencia de 30 ó 60 ppm de platino y han sido colocados en una estufa calentada a 125°C durante 30 segundos.

Con 60 ppm de platino el papel cristal INV presenta un valor del ensayo de
10 borrado por frotación mayor del 90% para los ensayos de abrasión primero y segundo. Por el otro lado, los valores obtenidos para el papel cristal estándar son: levemente mayor de 85% en el primer ensayo y menor del 75% en el segundo ensayo.

Estos resultados por ello muestran que el papel cristal estándar preparado en
15 estas condiciones no satisface los criterios de calidad, es decir, un valor mayor del 90%.

Los papeles cristal siliconados preparados con 30 ppm de platino tienen menores valores de borrado por frotación que aquéllos de los papeles cristal precedentes. En este caso, los valores de borrado por frotación obtenidos para papel cristal
20 estándar también son más bajos que aquéllos para el papel cristal INV. Los resultados en ambos ensayos son menores del 80%. Hasta se ha obtenido un valor del 65,9% en el segundo ensayo de borrado por frotación.

Para el papel cristal INV que fue siliconado en presencia de 30 ppm de platino, el primer ensayo da un valor de casi 92%, mientras que el segundo ensayo deja
25 remanente el 87,5%. Estos resultados son efectivamente más altos que aquéllos

obtenidos para el papel cristal estándar preparado con 60 ppm de platino, es decir, el doble de la cantidad del catalizador (es decir, de platino).

En general, la reducción de la cantidad de catalizador (es decir, platino) conduce a dificultades para conseguir una buena fijación de la silicona en el papel cristal.

5 Estos problemas de borrado por frotación fueron eliminados con ayuda de la técnica INV. Las figuras incluso muestran que los valores son mayores para ensayos con el uso de 30 ppm de platino en papel cristal INV que aquéllos de los mismos ensayos con papel cristal estándar que es siliconado en presencia de 60 ppm de platino. Las propiedades de fijación del papel cristal INV son
10 significativamente mejores que las del papel cristal estándar.

EJEMPLO 4: Fuerza de liberación representada contra la cantidad de platino usado

Se determinó la fuerza de liberación de acuerdo con la cantidad de platino usado durante la siliconación. Fue sorprendente notar que ambos papeles cristal en la
15 comparación (papel cristal estándar y papel cristal INV) daban por resultado valores idénticos para todos los ensayos realizados, es decir, 88, 119 y 138 cN/5 cm para 83, 60 y 30 ppm de platino respectivamente. Los ensayos consistían en medir las fuerzas de liberación para los papeles cristal y para el adhesivo TESA 4970, una hora después de prensar a 70°C.

20 EJEMPLO 5: Fenómeno post-borrado por frotación (50°C, 70% de humedad)

Este ejemplo ilustra la vida útil del papel cristal INV en comparación con el papel cristal estándar en condiciones específicas. Las figuras 6 y 7 ilustran este ejemplo. El fenómeno post-borrado por frotación se asocia con la temperatura y humedad atmosféricas. A lo largo del tiempo, en condiciones cálidas, húmedas, las
25 moléculas de agua son capaces de penetrar la fase limitante de papel

crystal/silicona. Ellas entonces degradan el soporte siliconado y destruyen los enlaces que unen la silicona y la celulosa. Como consecuencia, se observa pérdida de fijación de la silicona y esto se refleja en valores de borrado por frotación que son menores que los resultados iniciales.

- 5 Los ensayos se efectúan en una cámara climática a una temperatura de 50°C y 70% de humedad relativa. Los ensayos de borrado por frotación fueron llevados a cabo en el tiempo $t = 0$ y después de que los papeles cristal habían sido dejados en una cámara climática durante 48 horas. Se llevaron a cabo dos ensayos de abrasión en cada caso en el papel cristal estándar y en el papel cristal INV. Se
- 10 repitieron los ensayos para las muestras de ambos tipos de papel cristal preparados en presencia tanto de 60 ppm como de 30 ppm de platino.

Con el fin de simplificar, en lo sucesivo los términos "papel cristal X-30" y "papel cristal X-60" (X = estándar o INV) se usarán para denominar los papeles cristal que han sido siliconados en presencia de 30 y 60 ppm de platino respectivamente.

- 15 Después de la exposición durante 48 horas, el papel cristal INV-50 arroja un valor cercano al 90% para el primer ensayo post-borrado por frotación. Esto representa una reducción escasamente mayor del 5%, en comparación con el ensayo inicial llevado a cabo en $t = 0$. De todas maneras, el valor todavía es significativamente mayor que el valor para el papel cristal estándar-60 (62%).

- 20 El segundo ensayo de abrasión arroja un valor mayor del 80% lo que es extraordinario comparado con el papel cristal estándar, para el que el valor fue del 45% en las mismas condiciones.

Reducir la cantidad de platino usado en el paso de siliconación de 60 a 30 ppm no ejerce ningún efecto en los resultados obtenidos para el papel cristal INV. Por el

otro lado, los problemas de abrasión observados con el papel cristal estándar se agravan.

En efecto, después de la exposición durante 48 horas, el primer ensayo de abrasión para el papel cristal INV-30 arroja un valor de aproximadamente 90%,
5 mientras que el resultado del segundo ensayo aún es mayor del 80%. En contraste, el papel cristal-30 estándar da un valor menor del 50% en el primer ensayo de abrasión y de aproximadamente 38% en el segundo.

Para cada destino y propósitos, la calidad de la fijación de la silicona del papel cristal INV-30 es igual a la observada para un papel cristal INV-60, particularmente
10 durante el segundo ensayo de borrado por frotación. Los resultados obtenidos para el papel cristal INV-30 son mayores que los observados para el papel cristal estándar-60. Los resultados del ensayo post-borrado por frotación son comparables con aquéllos del ensayo de borrado por frotación, indicando así el amplio abanico de aplicaciones posibles para los soportes de acuerdo con la
15 invención. Las propiedades de los soportes de acuerdo con la invención por ello los hacen apropiados para el uso en países calurosos y húmedos, tales como países asiáticos.

Los resultados obtenidos para el papel cristal INV-30, es decir, el valor del ensayo de borrado por frotación > 90% son comparables con aquéllos con el papel cristal
20 estándar que fue siliconado usando 83 ppm de platino, después de 30 segundos de tratamiento en una estufa calentada a 125°C,.

EJEMPLO 6: Incremento de la velocidad de la máquina y decrecimiento del catalizador (es decir, platino) en la formulación de la silicona en el proceso de siliconación a escala piloto

Se siliconaron papel cristal estándar y papel cristal INV en una máquina piloto. La
5 anchura de la máquina piloto es de 1,3 m y la velocidad máxima de la máquina es de 1610 m/min con una configuración de horno industrial.

La silicona usada fue:

- Dow Corning SL 161 (similar a la silicona estándar SL 160 con la adición de un agente anti-nebulización para permitir que el proceso de siliconación
10 pueda ser llevado a cabo a alta velocidad)

El papel cristal estándar y el papel cristal INV fueron siliconados con silicona estándar del tipo SL 161 con un peso de recubrimiento de silicona de 1 g/m². La velocidad de la máquina ha sido ajustada a entre 900 m/min y 1200 m/min, la temperatura de la trama fue ajustada a 140°C. El poly test (tasa de reticulación de
15 la silicona), el ensayo de frotación (fijación de la silicona) y el ensayo de post-borrado por frotación en condiciones húmedas – 50°C/70% de humedad relativa durante 48 horas (resistencia de la fijación de la silicona a condiciones húmedas) han sido efectuados a distintas velocidades de la máquina y distintos contenidos de catalizador (es decir, de platino) en la formulación de la silicona. Los resultados
20 están informados en la tabla 2.

Trama	Veloci- dad de la máquin a (m/mim)	Catali- zador (Platino en ppm)	Tempera tura de la trama (°C)	Poly test (%)	Ensayo de frotación (%)	Ensayo post- borrado por frotación (%)
Papel cristal estándar	900	50	140	98	82	41
Papel cristal estándar	1000	50	140	98	62	/
Papel cristal INV	1200	50	140	99	98	97
Papel cristal INV	1200	40	140	98	94	92
Papel cristal INV	1200	30	140	99	96	99
Papel cristal INV	1200	20	140	98	92	91

Tabla 2

En primer lugar, el papel cristal estándar no presentó ningún problema en la reticulación de la silicona a una velocidad de 900 m/min y de 1000 m/min. Sin embargo, presentó algunos problemas de fijación de silicona (es decir, valor de
5 borrado por frotación: 82%) aún en condiciones estándar (velocidad de la máquina: 900 m/min con un contenido de platino: 50 ppm). Ni bien se incrementó

la velocidad de la máquina (es decir: 1000 m/min), la fijación de la silicona comenzó a decrecer hasta el 62% en el ensayo de borrado por frotación.

En el caso del papel cristal INV, hemos sido capaces de trabajar a 1200 m/min sin ningún problema en la reticulación de la silicona (poly test > 95%) ni en la fijación
5 de la silicona (ensayo de frotación > 90%). También se ha reducido el contenido de catalizador hasta un bajo contenido de 20 ppm de platino sin producirse ningún problema.

Gracias a la invención, las condiciones húmedas no destruyen la fijación de la silicona (es decir, valor de post borrado por frotación > 90%), mientras que usando
10 el papel cristal estándar las condiciones húmedas destruyen la fijación de la silicona (es decir, un resultado del ensayo de frotación del 41%).

EJEMPLO 7: Bajo contenido de catalizador (es decir, de platino) en la formulación de la silicona en el proceso de siliconación a escala piloto

Se siliconó papel cristal INV en una máquina piloto. La anchura de la máquina
15 piloto es de 1,3 m y la velocidad máxima de la máquina es de 1610 m/min con una configuración de horno industrial. Con el fin de reducir en la mayor medida posible el contenido del catalizador, se usó un sistema específico de silicona (sistema de silicona de endurecimiento rápido):

- Dow Corning SL 400 (sistema de silicona de endurecimiento rápido: 35 ppm de
20 platino en lugar de 50 ppm de platino para SL 160)

El papel cristal INV fue siliconado con el sistema de bajo contenido de catalizador del tipo: SL 400 con un peso de recubrimiento de silicona de 1 g/m². La velocidad de la máquina fue de 1200 m/min y se ajustó la temperatura de la trama en 140°C. Se efectuaron el ensayo poly test (tasa de reticulación de la silicona), el ensayo de
25 frotación (fijación de la silicona) y el ensayo post borrado por frotación en

condiciones húmedas – 50°C/70% de humedad relativa durante 48 horas (resistencia de la fijación de la silicona en condiciones húmedas). El catalizador fue ajustado a 10 ppm de platino. Los resultados se informan en la tabla 3.

Trama	Velocidad de la máquina (m/min)	Catalizador (platino en ppm)	Temperatura de la trama (°C)	Poly test (%)	Ensayo de frotación (%)	Ensayo post borrado por frotación (%)
Papel cristal INV	1200	10	140	95	85	79

Tabla 3

5 En este ensayo, la reticulación de la silicona (es decir, el Poly test = 95%) y la fijación de la silicona (es decir, el resultado del ensayo de frotación es del 85%), son más altos que en el caso del papel cristal estándar siliconado con 50 ppm de platino con silicona SL 161 a una velocidad de 900 m/min (compárese con el ejemplo 6) lo que lleva a la opinión límite positiva de que ha sido posible trabajar con el papel cristal de la invención con un contenido tan bajo de catalizador: 10 ppm de platino. Después de 48 horas en condiciones húmedas, la fijación de la silicona no ha sido alterada porque el valor de borrado por frotación es del 79%.

EJEMPLO 8: Uso de tal PVA funcionalizado en formulaciones de papel recubierto por arcilla – influencia en la fijación de la silicona con silicona LTC

15 Se disolvieron 80 g de PVA en 1 litro de agua a 95°C en escala de laboratorio. Entonces se hizo reaccionar con 1,3 g de undecenal en condiciones ácidas (pH =

1,5 con ácido sulfúrico) a 90°C durante 1 hora. Al final de la reacción se ajustó el pH a 7, usando hidróxido de sodio.

Tal PVA funcionalizado entonces fue mezclado con pigmentos de arcilla con diferentes cantidades de PVA funcionalizado:

- 5 - 16% de PVA funcionalizado y 84% de pigmentos de arcilla (es decir, una formulación de PVA bajamente funcionalizado: formulación LFP)
- 28% de PVA funcionalizado y 72% de pigmentos de arcilla (es decir, formulación de PVA altamente funcionalizado: formulación HFP)

Ambas formulaciones han sido aplicadas como capa seca de 10 g/m², usando un recubridor manual de laboratorio sobre hojas manuales A4 hechas de papel industrial pre-recubierto con 135 g/m² de AHLSTROM, grado comercial (es decir, Silco). Las hojas manuales A4 entonces han sido calandradas usando una calandra de laboratorio. Tales papeles de laboratorio hechas con formulación LMP y formulación HMP han sido siliconados con silicona LTC de Wacker a escala de laboratorio a 80°C con un depósito de silicona de 1 g/m².

Para comparar los resultados, se siliconó papel recubierto de arcilla de grado industrial de AHLSTROM, un Silco de 135 g/m² (es decir, papel estándar recubierto de arcilla: Stand CCP) de la misma manera que los otros dos papeles de la invención (papel recubierto por arcilla de la invención con LFP (es decir, INV-CCP-LFP) y HFP (INV – CCP – HFP)).

Se efectuaron el ensayo poly test (reticulación de la silicona) y el ensayo de frotación (fijación de la silicona en el papel) para los tres grados y los resultados se presentan en la tabla 4:

Trama de papel	Poly test	Ensayo de frotación
Stand CCP	97%	47%
INV – CCP – LFP	96%	62%
INV – CCP – HFP	96%	93%

Tabla 4

En todos los casos, la reticulación de la silicona LTC fue buena porque todos los poly tests dieron > 95%. Por el otro lado, pudieron verse diferencias en los ensayos de fijación de silicona en diferentes papeles, porque el ensayo de frotación da un resultado muy bajo para el papel estándar recubierto por arcilla (es decir, 47%). Se mejora la fijación de la silicona LTC gracias a la invención, porque el resultado del ensayo de frotación crece con la cantidad de PVA funcionalizado en la formulación del recubrimiento de arcilla del 62% para el INV – CCP – LFP al 93% para el INV – CCP – HFP.

Los papeles estándar recubiertos por arcilla se producen con un aglutinante tal como látex (es decir, tal como acetato de polivinilo, poliacrilato, poli(estireno – butadieno), etc...) y polímeros hidrosolubles (es decir, tales como almidón, PVA, etc...). La fijación de la silicona LTC de tal grado es muy baja (es decir, 47%). Reemplazando el aglutinante estándar por el PVA funcionalizado de la invención puede mejorarse la fijación de la silicona LTC en papel recubierto por arcilla (es decir, llegar a un resultado del ensayo de frotación del 93%),

Se ha demostrado anteriormente en papel cristal de la invención que mejorando la adhesión de la silicona con silicona LTC, otras ventajas pueden mejorarse con siliconas estándar, tales como:

- Incrementar la velocidad de siliconación en una máquina de conversión

- Reducir el contenido del catalizador en la formulación de la silicona (es decir, platino)
- Mejorar la fijación de la silicona en condiciones húmedas
- Reducir del consumo de silicona.

5 Tales parámetros entonces podrían mejorarse en un papel recubierto por arcilla que fue producido con el PVA funcionalizado de la invención gracias a los resultados preliminares obtenidos por el uso de silicona LTC.

La tecnología de acuerdo con la invención por ello permite que las cantidades del catalizador (es decir, platino) usado para siliconar puedan reducirse en más del
10 60%, en comparación con los papeles cristal estándar. En experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones, se observó que la fijación de la silicona con el PVA funcionalizado es superior que la obtenida para todos los papeles cristal estándar que han sido siliconados en procesos convencionales con un catalizador de platino, o bien, cuando las siliconas usadas fueron siliconas estándar o bien
15 siliconas LTC. Este mejoramiento considerable es debido a la formación de enlaces covalentes entre el papel cristal y la silicona.

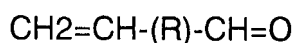
Para resumir, el soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con la invención permite brindar una resistencia mejorada de la silicona y una mejor fijación de la silicona aún después de una exposición prolongada a condiciones de calor y
20 humedad. La invención además posibilita reducir las cantidades de silicona y del catalizador de platino usado en la siliconación.

REIVINDICACIONES

Habiendo así especialmente descrito y determinado la naturaleza del presente invento y la forma en que el mismo puede ser llevado a la práctica, se declara que lo que se reivindica, como invento y de propiedad y derecho exclusivo, es:

- 5 1. Un soporte basado en fibra de celulosa en el que por lo menos una superficie está recubierta por una capa que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo, de la que por lo menos algunas se han hecho reaccionar previamente con por lo menos una molécula orgánica que contiene por lo menos una función vinílica, caracterizado porque dicha molécula
10 orgánica también tiene una función aldehído.
2. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la función aldehído de dicha molécula orgánica está en la forma de un hemiacetal o de un acetal.
3. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con las reivindicaciones
15 1 ó 2, caracterizado porque el polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo está seleccionado de entre el grupo que incluye PVA (alcohol polivinílico), almidón, alginato, CMC (carboximetilcelulosa), copolímeros de acetato de vinilo hidrolizados o parcialmente hidrolizados, que pueden obtenerse por ejemplo por hidrólisis de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) o cloruro de vinilo-acetato de vinilo,
20 N-vinilpirrolidona-acetato de vinilo y anhídrido maleico-acetato de vinilo.
4. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo es PVA.

5. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la molécula orgánica tiene la siguiente fórmula:



en las cuales R = una cadena carbonada lineal, ramificada y/o cíclica que puede contener heteroátomos y R1 independientemente representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente ramificado, saturado o no saturado, opcionalmente sustituido, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono opcionalmente
10 interrumpidos por los heteroátomos N, O o S.

6. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque dicha molécula orgánica es aldehído undecilénico.

7. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha molécula orgánica
15 representa entre 0,1 y 5% en peso del polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo, preferentemente, el 1%.

8. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero hidrosoluble funcionalizado que tiene funciones hidroxilo constituye por lo menos el 10% en
20 peso de la capa superior aplicada en el soporte basado en fibra de celulosa, convenientemente, entre 20 y 100%.

9. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa superior aplicada sobre el soporte basado en fibra de celulosa está depositada en una cantidad de
25 0,2 a 20 g/m², preferentemente, de 1 g/m².

10. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la masa de las fibras de celulosa se encuentra en el intervalo de entre 30 y 160 g/m², convenientemente de entre 55 y 140 g/m² y preferentemente es del orden de 58 g/m².
- 5 11. Un método para producir un soporte basado en fibra de celulosa tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por estar compuesto por los siguientes pasos:
- formación de la lámina basada en fibra de celulosa;
 - funcionalización del polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo,
10 injertando por lo menos una molécula orgánica que tiene por lo menos una función vinílica y una función aldehído que sean capaces de formar enlaces covalentes con las funciones hidroxilo del polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo;
 - recubrimiento del soporte de celulosa con por lo menos el polímero
15 hidrosoluble funcionalizado que tiene funciones hidroxilo;
 - calandrado o supercalandrado del soporte si se requiere.
12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por la formación de la lámina basada en fibra de celulosa con o sin un proceso formador de pergamino.
- 20 13. El método de acuerdo con las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizado porque el polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo es funcionalizado a una temperatura de entre 20 y 95°C, preferentemente de entre 80 y 95°C, en un medio acuoso y en presencia de un ácido orgánico o inorgánico para alcanzar condiciones ácidas.

14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque la técnica de recubrimiento usada puede ser por prensa encoladora, prensa de encolado medidora, recubrimiento por fular, recubrimiento por barra, recubrimiento barra "Champion", recubrimiento por barra "Meyer",
- 5 recubrimiento por estucado con máquina de labios, recubrimiento por rotograbado, recubrimiento por lámina de rascar, recubrimiento por lámina corrediza, recubrimiento por cortina líquida de una capa o de capas múltiples, recubrimiento por rodillado inverso, recubrimiento por aspersion, recubrimiento por atomización, recubrimiento por sistemas de aplicación de líquidos (LAS), recubrimiento con
- 10 rodillo de recubrimiento inferior, recubrimiento por espuma y cualquier proceso de recubrimiento de superficie.
15. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque el recubrimiento del soporte de celulosa se lleva a cabo a una temperatura de entre 20 y 80°C, preferentemente a 65°C.
- 15 16. Uso del soporte de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la siliconación.

RESUMEN

Un soporte basado en fibra de celulosa y metodo para su producción. Por lo menos una superficie del soporte está recubierta con una capa que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo de las que por lo menos algunas se han hecho reaccionar previamente con por lo menos una
5 molécula orgánica que contiene por lo menos una función vinílica, teniendo también dicha molécula orgánica una función aldehído.

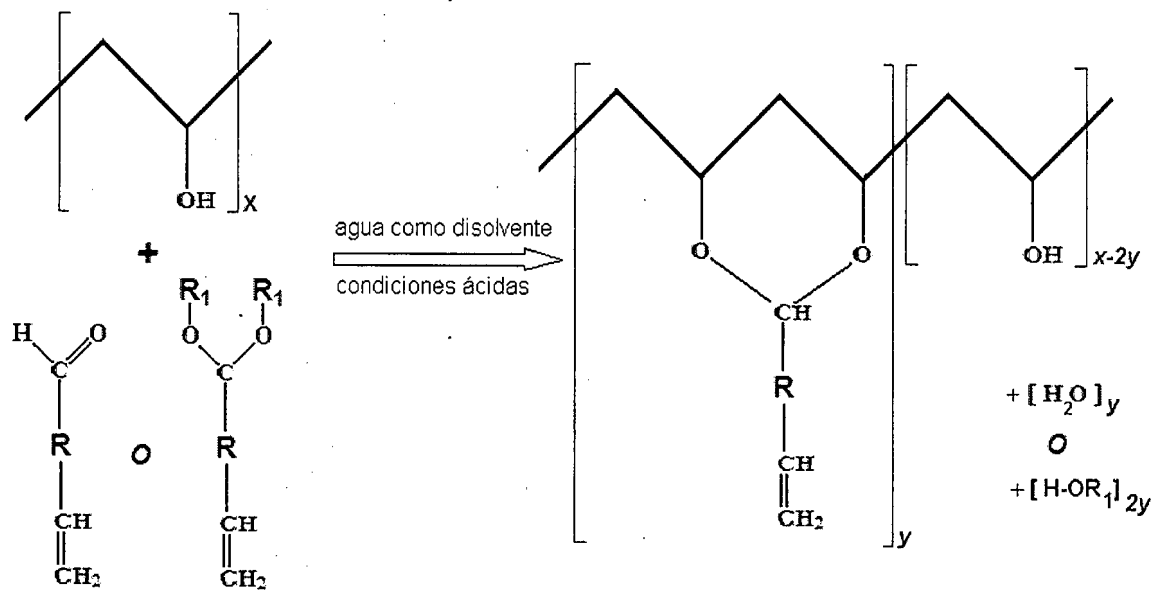


Fig. 1

Resistencia a la silicona

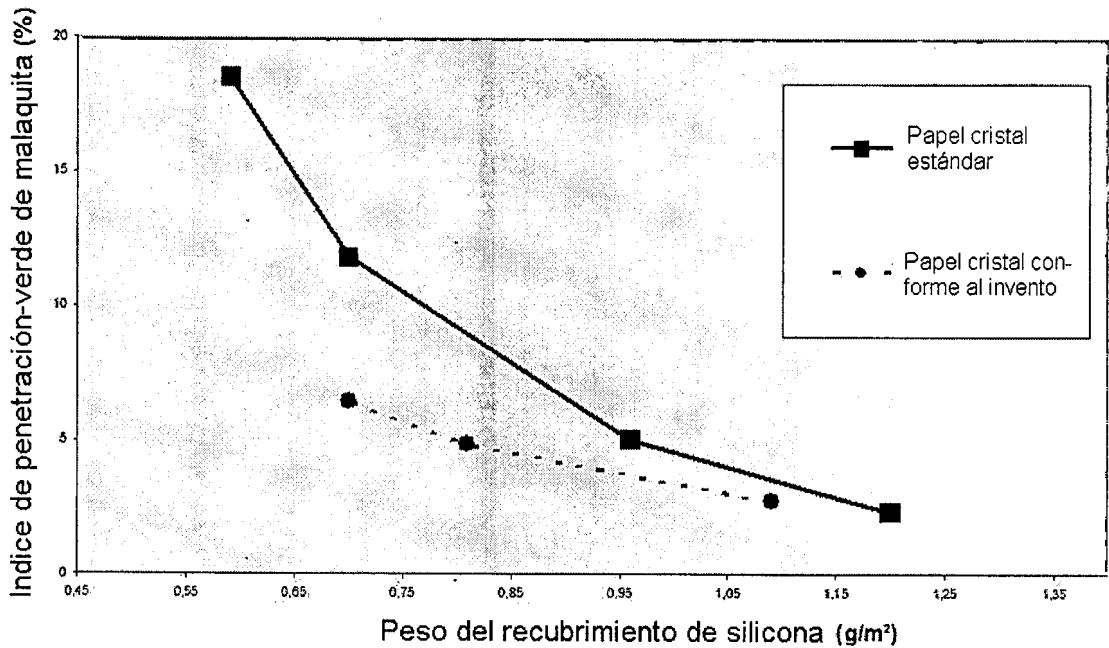


Fig. 3

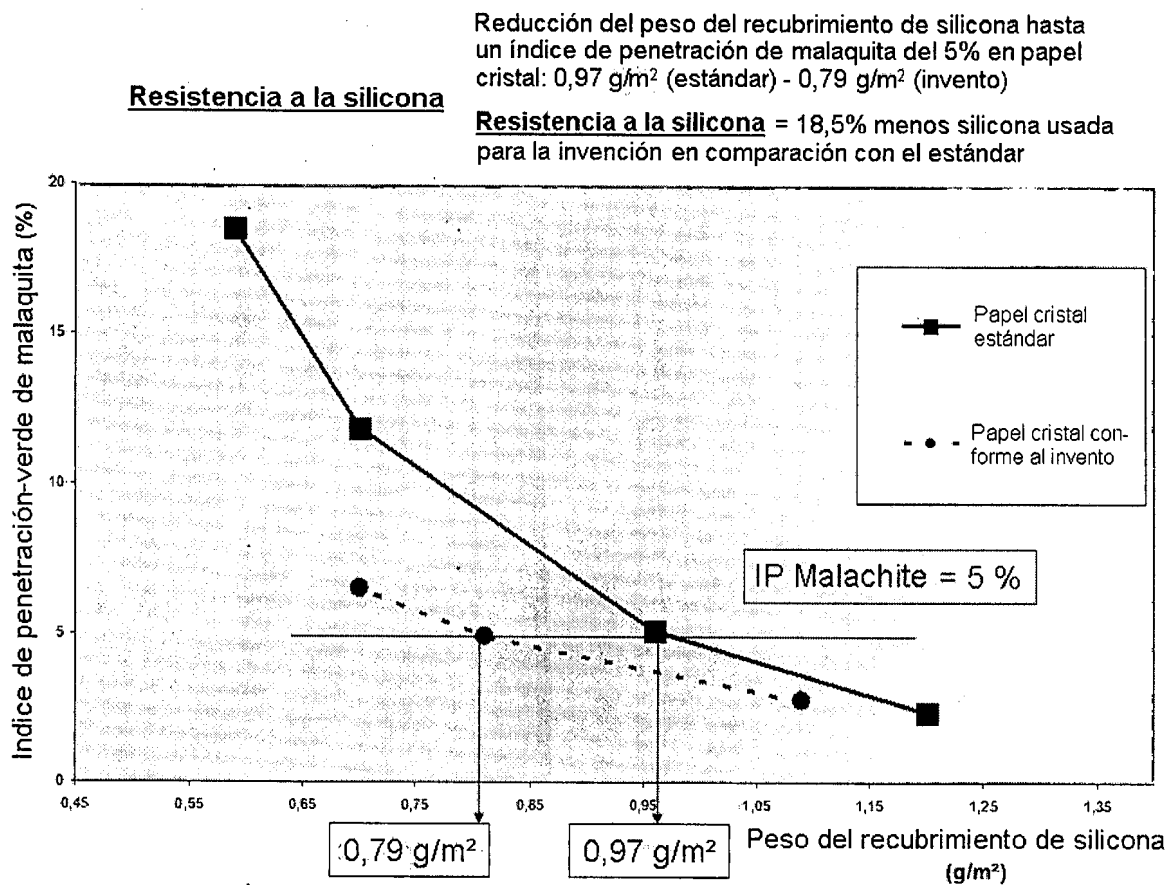


Fig. 2

**Borrado por frotación (grado de fijación)
& Poli-Test (tasa de reticulación)
en papel cristal-silicona Wacker LTC**

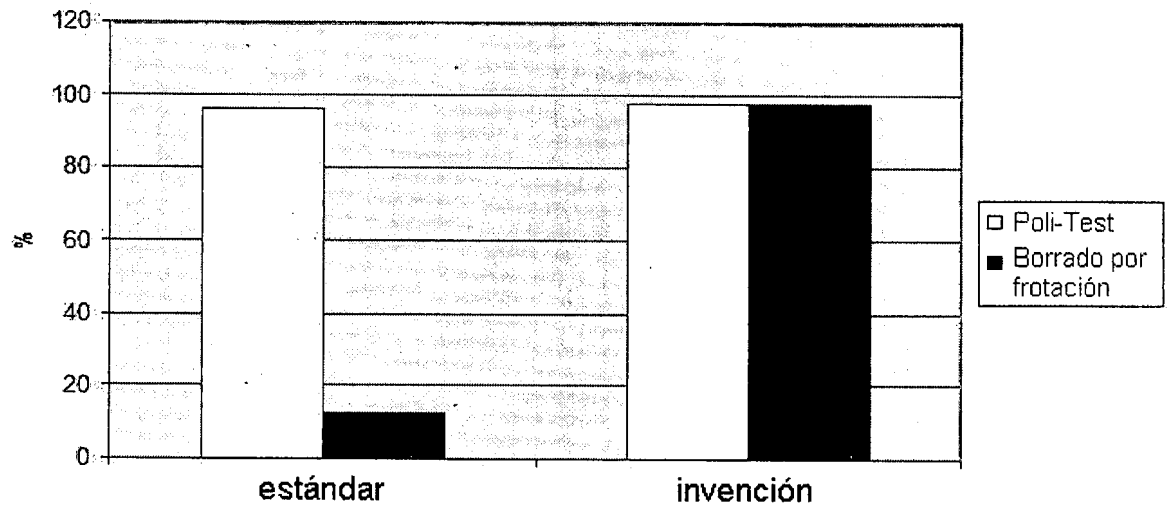


Fig. 4

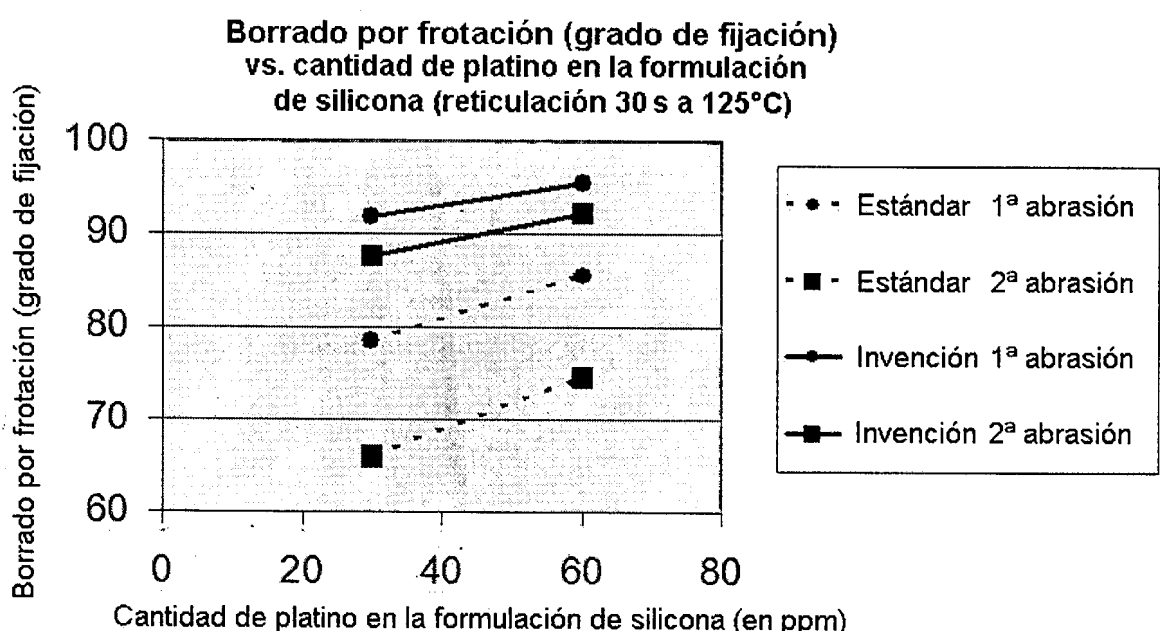


Fig. 5

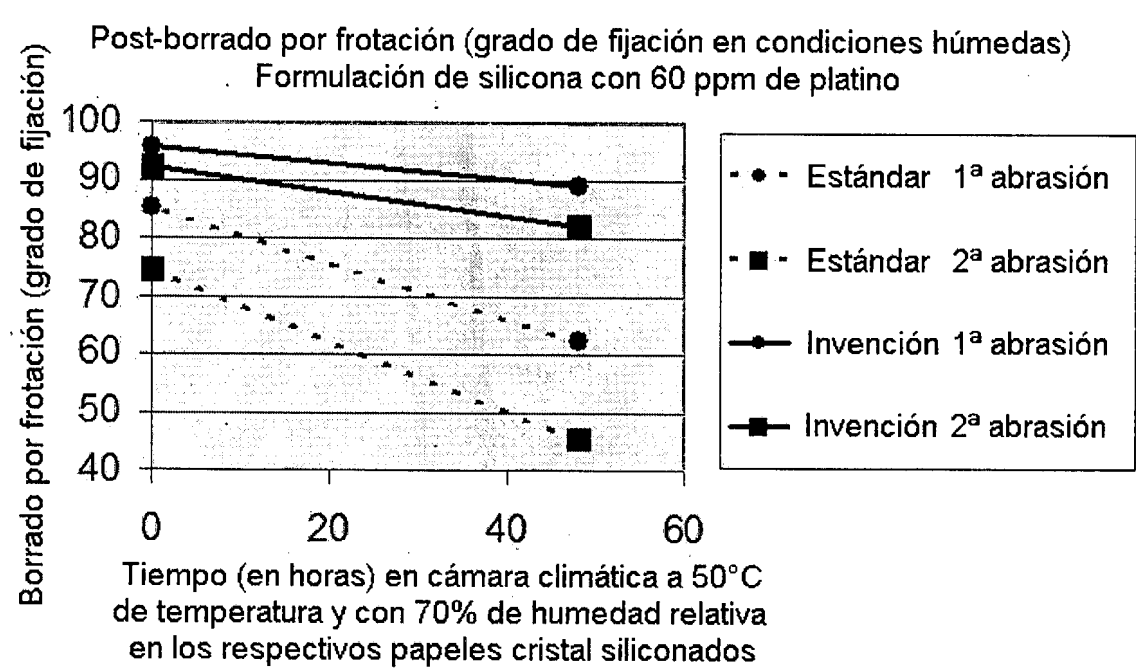


Fig. 6

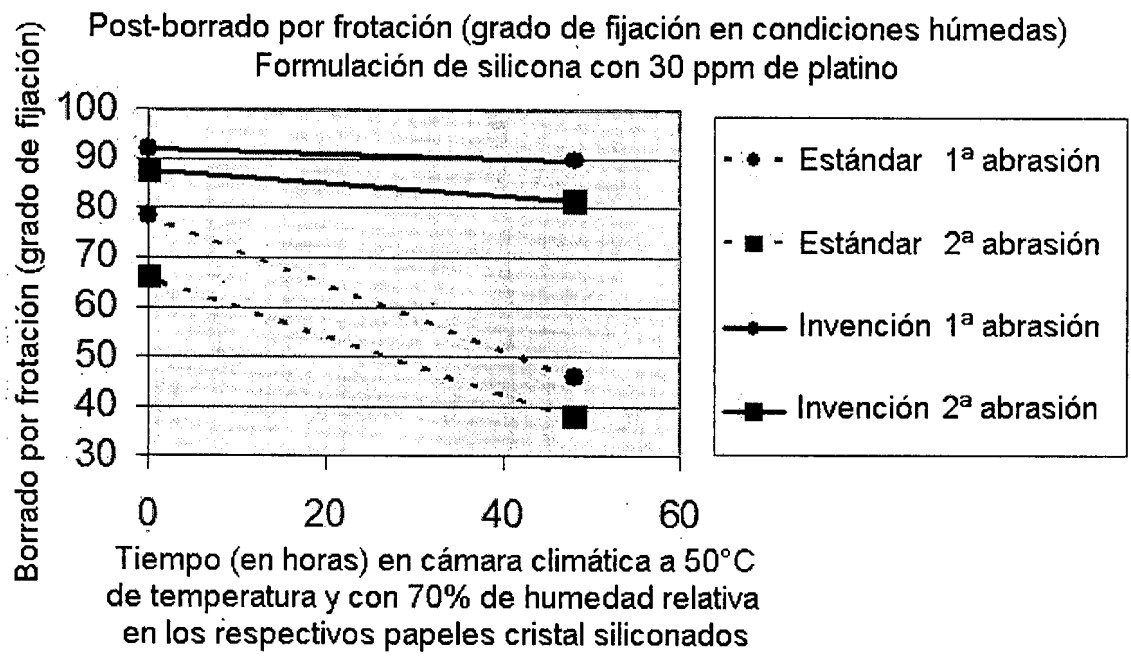


Fig. 7

CASTELLANOS & CO LTDA
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. - COLOMBIA

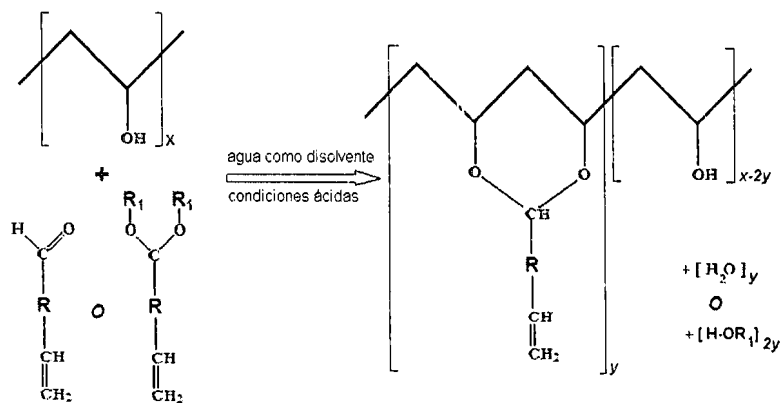


Fig. 1

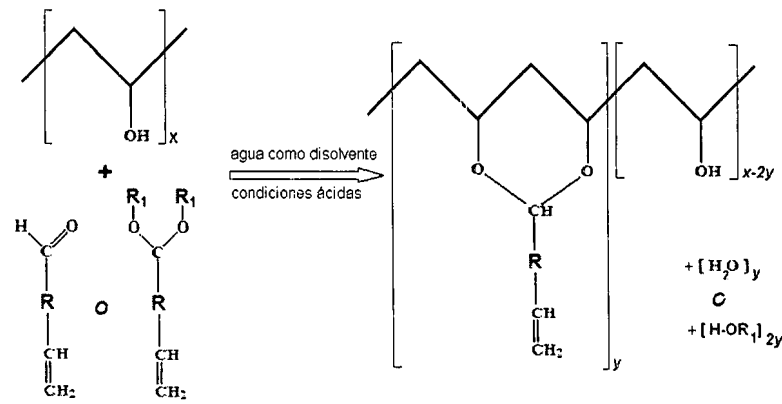


Fig. 1

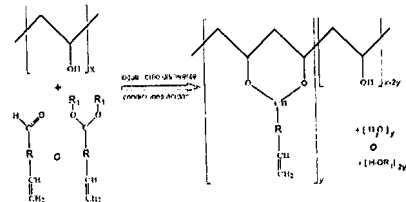


Fig. 1

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS					
		PATENTE DE INVENCION ____ PCT <u>X</u> MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____					
(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:					
(51) Clasificación Internacional :							
(71) Solicitante(s)		AHLSTROM CORPORATION					
(72) Inventor(es)		DUFOUR, Menno; FANTINI, Diego; GAUTHIER, Gilles					
(74) Apoderado:		DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO					
(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	32)	Fecha	(33)	Pais	
		1051283		2010/02/23		FR	
(85) Fecha inicio fase nacional:					(87) Publicación internacional		
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT					Fecha: 01/09/2011		
Fecha de presentación de la solicitud: 19/01/2011					N° publicación: WO 2011/104427 A1		
No. de solicitud PCT/FI2011/050039							
(54) Título: SOPORTE BASADO EN FIBRA DE CELULOSA, METODO PARA PRODUCIRLO Y USO DEL SOPORTE							

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN ___ Patente de Invención ___ Patente modelo de utilidad <u> X </u> PCT
--	---

(21) No. De solicitud	(51) int. Cl:
(22) Fecha de solicitud	(71) Solicitante (s) AHLSTROM CORPORATION
(30) Prioridad	(72) Interventor (es) DUFOUR, Menno FANTINI, Diego GAUTHIER, Gilles
(31) No. Prioridad 1051283	
(32) Fecha 2010/02/23	
(33) País FR	(74) Apoderado (s) DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
(54) Título SOPORTE BASADO EN FIBRA DE CELULOSA, METODO PARA PRODUCIRLO Y USO DEL SOPORTE	
Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT	
(85) Fecha límite inicio Fase Nacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud 19/01/2011 No. de solicitud PCT/FI2011/050039	(87) Publicación internacional Fecha 01/09/2011 No. Publicación WO 2011/104427 A1

Resumen reivindicación (es):

1. Un soporte basado en fibra de celulosa en el que por lo menos una superficie está recubierta por una capa que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo, de la que por lo menos algunas se han hecho reaccionar previamente con por lo menos una molécula orgánica que contiene por lo menos una función vinílica, caracterizado porque dicha molécula orgánica también tiene una función aldehído.

2. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la función aldehído de dicha molécula orgánica está en la forma de un hemiacetal o de un acetal.

3. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo está seleccionado de entre el grupo que incluye PVA (alcohol polivinílico), almidón, alginato, CMC (carboximetilcelulosa), copolímeros de acetato de vinilo hidrolizados o parcialmente hidrolizados, que pueden obtenerse por ejemplo por hidrólisis de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) o cloruro de vinilo-acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona-acetato de vinilo y anhídrido maleico-acetato de vinilo.

4. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo es PVA.

5. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la molécula orgánica tiene la siguiente fórmula:

$CH_2=CH-(R)-CH=O$
 $CH_2=CH-(R)-CH(OR_1)_2$

en las cuales R = una cadena carbonada lineal, ramificada y/o cíclica que puede contener heteroátomos y R1 independientemente representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente ramificado, saturado o no saturado, opcionalmente sustituido, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono opcionalmente interrumpidos por los heteroátomos N, O o S.

6. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque dicha molécula orgánica es aldehído undecilénico.

7. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha molécula orgánica representa entre 0,1 y 5% en peso del polímero hidrosoluble que tiene funciones hidroxilo, preferentemente, el 1%.

8. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero hidrosoluble funcionalizado que tiene funciones hidroxilo constituye por lo menos el 10% en peso de la capa superior aplicada en el soporte basado en fibra de celulosa, convenientemente, entre 20 y 100%.

9. Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa superior aplicada sobre el soporte basado en fibra de celulosa está depositada en una cantidad de 0,2 a 20 g/m2, preferentemente, de 1 g/m2.

Un soporte basado en fibra de celulosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la masa de las fibras de celulosa se encuentra en el intervalo de entre 30 y 160 g/m2, convenientemente de entre 55 y 140 g/m2 y preferentemente es del orden de 58 g/m2.....

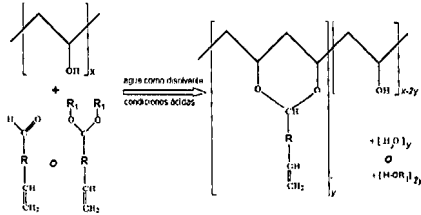


Fig. 1



No. 12-164200- -00000-0000

Fecha: 2012-09-21 15:54:49 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 76

PATENTE DE INVENCION MODELO DE UTILIDAD

Indicación que se solicita una patente.
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
Descripción de la invención
Dibujos de ser estos pertinentes
Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa Incompleta

PATENTE DE INVENCION PCT X MODELO DE UTILIDAD PCT Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

X Indicación que se solicita una PCT
X Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
X Dibujos de ser estos pertinentes
X Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa X Incompleta

DISEÑO INDUSTRIAL (Art. 119 Decisión 486/00)

Indicación que se solicita Diseño industrial
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa Incompleta

ESQUEMA DE TRAZADO (Art. 92 Decisión 486/00)

Indicación que se solicita un esquema de trazado
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
Representación gráfica de un esquema de trazado
Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa Incompleta