

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1 Título de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

SOPORTE BASADO EN FIBRAS CELULÓSICAS Y/O SINTÉTICAS, MÉTODO PARA PRODUCIRLO Y USO DEL SPORTE

2 Datos del Solicitante / Titular

Nombre:	MUNKSJÖ OYJ	Dirección Electrónica:	sic@castellanosyco.co
Dirección:	KASARMIKATU 46-48, 00130 HELSINKI, FINLANDIA	Domicilio/País de constitución:	FINLANDIA - UUSIMAA - HELSINKI
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☒ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE Número: 90004798579-			

3 Solicitantes

Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1. MUNKSJÖ OYJ	NN	90004798579

4 Datos del Inventor

Nombre:		DIEGO FANTINI	Dirección Electrónica:	sic@castellanosyco.co
Dirección:		1 PLAN DES AURES, F-38780 PONT-EVEQUE, FRANCIA	Domicilio/País de constitución:	FRANCIA - ISERE - VIENNE
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE ☒ No Aplica Número: -				
5	Inventor(es)			
Apellidos - Nombres		Domicilio		
1. FANTINI DIEGO		FRANCIA		
6	Datos Inventor(es)			
País de Residencia		Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1. FRANCIA		ISERE	VIENNE	1 PLAN DES AURES, F-38780 PONT-EVEQUE, FRANCIA
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			
Nombre:		MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO	Dirección Electrónica:	sic@castellanosyco.co
Dirección:		CALLE 94A No. 7A-09	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - BOGOTA D.C. - BOGOTA D.C.
Identificación:				

☒ CEDULA DE CIUDADANIA
☐ EMPRESA EXTRANJERA
☐ PASAPORTE

☐ CEDULA DE EXTRANJERIA
☐ NIT

Número:

39779654-

Presentación de Poder

Año de Radicación

Número de Radicación

8

Datos Solicitud: PCT / WO

Número Solicitud:

PCT/FI2012/050744

Fecha Solicitud:

20/07/2012

Número Publicacion:

WO 2013/017731 A1

Fecha Publicacion:

07/02/2013

9

Declaraciones de prioridad

☒ SI ☐ NO

	(33) País de origen	Codigo del país	(31) No. Solicitud	(32) Fecha
1.	EUROP PATENT ORGANIZATION(EPO)	EP	11175889.2	29/07/2011

10

Reivindicaciones

Número reivindicaciones:

17

Pago Reivindicaciones:

Si

11

Reducción 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 ánimo de lucro

Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos

12

Documentos Anexos

- ☒ Reivindicaciones
☒ Descripción
☐ Dibujos y/o Figuras
☒ Resumen
☐ Certificado Depósito Material Biológico
☐ Uso de Conocimiento tradicional

- ☐ Listado de secuencias
- ☐ Artes finales 12 x 12 cm
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Otros Anexos

SOPORTE BASADO EN FIBRAS CELULÓSICAS Y/O SINTÉTICAS, MÉTODO PARA PRODUCIRLO Y USO DEL SOPORTE

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a un novedoso soporte funcionalizado basado en
5 fibras celulósicas y/o sintéticas y al método de producción de éste.

Una de las principales áreas de aplicación de la presente invención está relacionada con soportes que están destinados a ser siliconados para todos los productos autoadhesivos, tales como rótulos sensibles a la presión o cinta adhesiva, para la industria de envolturas, accesorios para equipos de peso/precio,
10 productos de higiene femenina o aplicaciones gráficas, para pergamino vegetal y productos impermeables a grasas, representando ésta una selección no limitante de aplicaciones.

ESTUDIO DEL ARTE RELACIONADO

Soportes que se han de siliconar deben poseer ciertas propiedades que son
15 definidas previamente de acuerdo con la aplicación final para la que están destinados. Por ejemplo, en el revestimiento desprendible, que es una de las aplicaciones más importantes, uno o ambos lados del soporte se recubren con una película de silicona, es decir, un agente liberador. El agente liberador proporciona un efecto liberador en cuanto a cualquier tipo de materiales pegajosos, tal como
20 un adhesivo, una masilla o una pasta dietaria (por ejemplo, masa para pizza). Entonces, una vez que han sido siliconados, tales soportes deben garantizar dos funcionalidades primarias: deben proteger los productos autoadhesivos antes de ser usados y deben ser capaces de una transferencia adhesiva perfecta cuando se retiran.

25 Estos soportes generalmente están constituidos por un sustrato basado en fibra celulósica y/o sintética recubierto por una capa de agentes aglutinantes hidrosolubles, látex y pigmentos. Estos soportes pueden producirse mediante muchas técnicas, que incluyen recubrimiento, prensa encoladora o prensa de encolado medidora. Toda persona entendida en la técnica está bien familiarizada

con estos métodos de recubrimiento, que también pueden ser seguidos de un paso de calandrado o supercalandrado.

Las propiedades principales que se requieren cuando se fabrican tales soportes basados en fibra celulósica y/o sintética, incluyen resistencia mecánica, la fijación de la silicona, la provisión de silicona y transparencia.

Según qué mercado sea el objetivo particular, puede hacerse más o menos énfasis en la transparencia del soporte. Por ejemplo, el mercado de peso/precio requiere soportes que sean más transparentes, que el mercado para envolturas.

La provisión de silicona debe proporcionar un buen recubrimiento de la superficie y debe brindar una protección uniforme. Este objetivo generalmente se alcanza con una cantidad de silicona que se encuentra en el intervalo de entre 0,5 y 2 g/m². Es importante limitar la cantidad de silicona que se aplica, sin la pérdida de su capacidad de recubrimiento, a fin de evitar gastos ineconómicos de silicona y en consecuencia costos adicionales. Efectivamente, el precio de la silicona es una proporción significativa del costo total de los productos finales, debido al precio relativamente alto de la formulación de silicona como materia prima. Además, el catalizador usado en la reacción de reticulación de la silicona representa una gran parte del costo total de la formulación de silicona. Por ejemplo, en la mayor parte de los sistemas de silicona, el platino que se usa como catalizador no puede recuperarse después de completar la reacción.

El costo y la reactividad de las siliconas requieren que el soporte en el que son aplicadas cumpla con cierto número de criterios. En primer lugar, la estructura química del soporte no debe impedir la reticulación del sistema de silicona; es decir, que en el caso de sistemas de silicona basados en platino, la reacción de poli-adición entre los grupos funcionales vinílicos de la resina de silicona y los grupos funcionales de hidrógenosiloxano del agente reticulante de la silicona no debe ser impactada. En otras palabras, el soporte no debe inhibir la reacción de reticulación de la silicona. En siguiente lugar, el soporte debe proporcionar una perfecta fijación de la silicona en la superficie del mismo. Además, considerando el alto costo de la silicona, es importante que la cantidad de silicona depositada en el soporte sea lo menor posible. Para lograr esto, el soporte debe formar una barrera

y así limitar en el mayor grado posible la penetración de la silicona hacia adentro del soporte. De la misma manera, la superficie del soporte debe ser lo más regular y suave que sea posible, a fin de permitir una aplicación homogénea de la silicona.

En otras palabras, el primer problema se refiere al desarrollo de un soporte
5 que simultáneamente permita una fijación eficiente y una reticulación óptima de la silicona, mientras que además aún se reduzca en el mayor grado posible la penetración de la silicona hacia adentro del soporte.

El paso de siliconado no sólo depende del soporte, sino también de la silicona y del agente reticulante usados. Los métodos de siliconado están
10 definidos de acuerdo con la manera de reticular la silicona y éstas se dividen en dos categorías, siendo la primera de siliconas que se reticulan por radiación UV o por rayos de electrones y la segunda de siliconas “reticuladas por vía térmica”. Ya que la primera categoría es menos explotable, tanto desde el punto de vista técnico como desde el económico, las siliconas reticuladas por vía térmica son las
15 que cuentan para el mercado más amplio.

Las siliconas se reticulan térmicamente pasando el soporte previamente recubierto con silicona a través de un horno. La temperatura del horno debe ser tal que la superficie del soporte alcance la temperatura a la que tenga lugar la reacción de reticulación de la silicona. A fin de posibilitar la reacción de
20 reticulación a una temperatura más baja, se han desarrollado siliconas especiales. Se las denomina “siliconas LTC” (de curado a baja temperatura). Recientemente se han comercializado nuevos sistemas de siliconas: sistemas de siliconas de curado rápido, siendo la peculiaridad de tal tipo de siliconas el hecho de que la reacción de reticulación se produce correctamente en presencia de una menor
25 cantidad de catalizador (es decir, platino). En el campo de los autoadhesivos, el término de “curado” se refiere a la reacción de reticulación de la silicona. Las temperaturas a las que ocurre la reticulación de siliconas LTC se encuentran en los intervalos de entre 60 y 100°C, antes que de entre 110 y 150°C, para siliconas convencionales. Sin embargo, hasta ahora la desventaja principal del uso de
30 siliconas LTC se trataba del hecho de que la silicona reticulada presentaba una

fijación muy pobre al soporte. Por ello, esta deficiencia en la fijación de las siliconas LTC limita su uso a gran escala industrial.

En el caso de aplicaciones como recubrimientos desprendibles, hay cuatro tipos principales de soporte que pueden ser siliconados, siendo éstos papeles “recubiertos”, pergamino vegetal, papel cristal y papel impermeable a la grasa.

Papeles “recubiertos”, llamados CCK (Clay Coated Kraft: celulosa al sulfato recubierta por arcilla), se obtienen depositando sobre un soporte basado en fibra celulósica y/o sintética por lo menos una capa de recubrimiento de una mezcla que contiene pigmentos (por ejemplo, arcilla, carbonato de calcio) y aglutinantes (almidón, alcohol polivinílico, látex). A fin de obtener una provisión satisfactoria de silicona, la capa recubierta se aplica en una cantidad de 5 a 20 g/m². El soporte recubierto entonces es calandrado. En general, los papeles recubiertos se diseñan particularmente para aplicaciones relacionados con envolturas, rótulos de oficina, higiene y aplicaciones gráficas.

El papel de pergamino vegetal es un papel hecho pasando una hoja absorbente (papel no formateado con una baja resistencia al agua) hecho de pulpa química de madera, a través de un baño de ácido sulfúrico o (a veces) cloruro de cinc, en condiciones establecidas de tiempo, temperatura y similares. Entonces, se lava minuciosamente el papel tratado para eliminar el ácido o la sal de cinc, después de lo cual se seca. Las sustancias químicas parcialmente disuelven o gelatinizan la estructura celulósica del papel, la que se regenera entonces cuando la sustancia química se diluye por 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 después del secado, frecuentemente se lo 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), ya sea, sobre un lado o bien en ambos lados. El recubrimiento con silicona puede efectuarse, ya sea, en la línea de producción del pergamino, o en un dispositivo de recubrimiento fuera de la línea, para producir pergamino vegetal para aplicaciones desprendibles. Debido

al hecho de que tal tipo de papel es resistente al calor y que otras sustancias no se pegan a él, este papel puede usarse en una variedad de aplicaciones en empaque, almacenamiento y restauración, en la industria de materiales compuestos, en prensas de montaje seco y como hojas deslizantes para imprenta.

5 El papel cristal es un soporte más refinado que papel recubierto de arcilla. El procedimiento mediante el cual se manufactura también difiere en cuanto al método usado para formar el recubrimiento. En efecto, la película se forma mediante un procedimiento de recubrimiento por prensa encoladora o prensa de encolado medidora y en el paso final el calandrado se reemplaza por
10 supercalandrado. Como resultado, el producto obtenido es más denso. También tiene una mayor resistencia mecánica y transparencia que papel recubierto de arcilla. El papel cristal tiene menos estabilidad dimensional que el papel recubierto de arcilla. La mezcla usada para recubrir el soporte de celulosa está compuesta primariamente de aglutinantes hidrosolubles que tienen naturaleza formadora de
15 película (tales como almidón, alcohol polivinílico (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC) y frecuentemente un agente viscosante y algunos aditivos. El peso del recubrimiento se encuentra entre 0,5 y 2 g/m² en cada superficie.

El papel impermeable a la grasa es similar al papel cristal en cuanto al procedimiento por máquina, excepto que la capa de silicona puede aplicarse en
20 máquina de fabricar papel, usando emulsiones de silicona basadas en agua. Las aplicaciones finales de tal tipo de papel incluyen empaque, almacenamiento y restauración.

Los problemas técnicos que se encontraron en el estado de la técnica y en la investigación principalmente están asociados con el mejoramiento de la fijación
25 de la silicona en el soporte, evitando la inhibición de la reacción de reticulación de la silicona, y la reducción de las cantidades de silicona y de catalizador (es decir, platino) aplicadas en el soporte, por razones relevantes en cuanto al ahorro en el costo.

En el pasado, cualesquiera cambios en el método de siliconado, en
30 particular, reducir la cantidad del catalizador usado o usar LTC y una silicona de curado rápido en grandes cantidades, dieron por resultado dificultades en cuanto a

la fijación de la silicona. Realmente se ha observado que el principal paso limitante para el mejoramiento del procedimiento de siliconado consiste en la fijación insuficiente de la silicona en el sustrato. Recientemente, los productores de sustratos que han de siliconarse trataron de solucionar los problemas de fijación enfocando la investigación en la producción de soportes capaces de interactuar o reaccionar con el sistema de silicona; en otras palabras, trataron de transformar el soporte fibroso de un sustrato inerte en un sustrato “activo” o “reactivo” para la silicona.

A fin de “activar” el sustrato en cuanto a la silicona, los investigadores trataron de aplicar en el sustrato los grupos funcionales involucrados en la reacción de reticulación de la silicona: funcionalidades vinilo, hidruro de silicona y silanol.

Gracias a este procedimiento, la silicona debería ser capaz de reaccionar no sólo consigo misma, sino también con el sustrato, obteniéndose la fijación al sustrato. Se ha demostrado que este procedimiento funcionaría pero que se enfrenta a dificultades en la producción de sustratos y productos “activados” que con tal tipo de características todavía no están disponibles en el mercado.

El documento WO2005/071161 describe un papel cristal que es recubierto con formulaciones de recubrimiento estándar. Este soporte basado en celulosa entonces se funcionaliza injertando directamente en él una molécula orgánica que contiene una función vinílica y una función de haluro de ácido. Las funcionalidades hidroxilo del sustrato reaccionan con la función de haluro de ácido de la molécula orgánica para crear enlaces covalentes entre ellos. La función vinílica del extremo de cadena posibilita 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 siliconado de este papel cristal también puede llevarse a cabo con siliconas LTC. Los resultados obtenidos demuestran un mejoramiento de la fijación de la silicona al soporte.

La reacción de injerto presentada en el documento WO2005/071161 puede llevarse a cabo ya sea, en un procedimiento en solvente orgánico o bien, por aplicación directa de la molécula reaccionante pura en el sustrato. Sin embargo, el

injerto no puede efectuarse en un procedimiento basado en agua, debido al hecho de que tal tipo de moléculas orgánicas son muy sensibles ante el agua. En efecto, la función de haluro de ácido (usada como función reactiva para la reacción de injerto) reacciona con agua para formar sustancias químicas que no reaccionan con el sustrato. Como consecuencia, tal tipo de moléculas orgánicas no pueden usarse en el recubrimiento convencional de sustratos, basado en agua.

Otra desventaja está asociada a la producción de ácidos (ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, etc.) como productos secundarios durante la reacción de injerto. La formación de ácidos volátiles y fuertes durante el proceso causa serios problemas en cuanto a la seguridad de los empleados, el medio ambiente y problemas de corrosión de las máquinas industriales.

Aunque el uso de un procedimiento basado en un solvente orgánico para aplicar la molécula de injerto sobre el sustrato podría solucionar los problemas relacionados con la inhibición de la molécula de injerto, este procedimiento aumentaría significativamente los aspectos problemáticos relacionados con las cuestiones de seguridad, del medio ambiente y de corrosión.

Por otro lado, el recubrimiento de la molécula de injerto pura aplicada directamente sobre el sustrato podría resolver los problemas de la inhibición de la molécula reaccionante, pero en ese caso, el entendido en la materia también enfrenta las cuestiones de seguridad y de corrosión. Además, hasta ahora la tecnología para aplicar una cantidad muy baja de tales moléculas orgánicas en una máquina industrial ha estado faltando.

El documento WO2009/147283 describe un papel cristal que ha sido recubierto con un compuesto modificado, es decir, un polímero funcionalizado. En este caso, la funcionalización se lleva a cabo fuera de la línea de la máquina industrial y el compuesto funcionalizado se aplica por recubrimiento. La funcionalización del compuesto se realiza usando una de las siguientes funcionalidades de injerto: alqueno halogenado, ácido carboxílico, cloruro de ácido, anhídrido o éster de ácido. Aun cuando los polímeros funcionarizados pudieran aplicarse sobre el sustrato usando un procedimiento basado en agua, las reacciones de injerto no podrían llevarse a cabo en agua como solvente.

En efecto, en el caso de los halógenoalquenos o cloruro de ácido como grupos funcionales reactivos, éstos reaccionan rápidamente con agua dando grupos funcionales que no reaccionan con el polímero. Otra desventaja es la producción de ácido clorhídrico como producto secundario durante la reacción de
5 injerto.

En el caso de ácidos carboxílicos, anhídridos o ésteres de ácidos como grupos funcionales reactivos, la reacción de una sustancia química que contiene uno de estos grupos funcionales con el polímero conduciría a la formación de una molécula de agua. Sin embargo, es bien conocido en la química orgánica que tal
10 tipo de reacciones son reversibles y dan un equilibrio químico entre los compuestos reaccionantes y los productos. Si el solvente es agua, el equilibrio está principalmente desplazado en el sentido hacia los compuestos reaccionantes (principio de Le Chatelier). Como resultado, en agua esta reacción no se produce o si se produjera, sería una reacción con un rendimiento muy bajo.

Aunque la tecnología del injerto presentada en documentos de este estado de la técnica es llevada a cabo en solventes orgánicos (solventes orgánicos anhidros en el caso de alquenos halogenados o cloruro de ácido como grupos funcionales reactivos), el uso de solventes orgánicos para la reacción de injerto presenta varias desventajas. En efecto, además de cuestiones de seguridad y
20 medioambientales, el costo de la tecnología del injerto basada en solventes orgánicos es muy alto, debido al procedimiento de muchos pasos que se requiere. En particular, el polímero en primer lugar debe disolverse en el solvente orgánico, luego el solvente se evapora al final de la reacción. El polímero modificado también puede precipitarse con un solvente que no lo disuelve, siendo purificado o
25 sustituido el solvente para el paso siguiente y el polímero injertado se disuelve nuevamente en agua para entonces ser recubierto en la máquina industrial. Tal tipo de procedimientos de varios pasos no hace competitiva la tecnología, en comparación con el posible beneficio en rendimientos del producto final para la silicona.

Los problemas para cuya solución está destinada la presente invención se refieren a un soporte mejorado que no presente las desventajas descritas precedentemente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 La presente invención sugiere llevar a cabo el injerto del polímero en agua como solvente y luego recubrir los polímeros funcionalizados sobre el sustrato de fibra de celulósica y/o sintética usando una solución de recubrimiento basada en agua. Gracias a la química relacionada con la presente invención, la reacción del injerto del polímero también se lleva a cabo mediante un procedimiento basado en
10 agua, antes de recubrir el soporte. En la presente invención, la molécula orgánica usada comprende una función epoxi, opcionalmente en forma de una clorhidrina, como grupo funcional reactivo para el injerto del polímero. Además de la funcionalidad epoxi, la molécula orgánica comprende por lo menos un grupo funcional vinilo o un hidruro de silicona o un grupo funcional silanol. El enlace
15 entre el polímero hidrosoluble y la molécula orgánica depende del polímero involucrado en la reacción. La reacción no forma agua como producto secundario de la reacción y se lleva a cabo en agua como solvente, con un alto rendimiento de reacción.

 El polímero hidrosoluble funcionalizado por el método expuesto en la
20 presente invención entonces es aplicado en un soporte basado en sustratos de fibra celulósica y/o sintética, usando cualquier tipo de tratamiento de superficie de la industria.

 Ni bien el polímero hidrosoluble funcionalizado es aplicado sobre el sustrato, están presentes funcionalidades vinílicas o de hidruro de silicona o de silanol sobre la superficie del sustrato. La presencia de la función vinilo o de la
25 funcionalidad de hidruro de silicona o de silanol posibilita a la silicona reaccionar con el sustrato en la etapa de siliconado, generando enlaces covalentes entre la capa de silicona y el sustrato. Gracias a los enlaces covalentes, la adhesión de la capa de silicona está significativamente mejorada y no se ha observado ninguna
30 inhibición de la reticulación de la silicona.

La presente invención proporciona al sustrato que se ha de siliconar varias características mejoradas, obtenidas por usar un procedimiento seguro, favorable al medio ambiente y económico, lo que representa una contribución significativa a la investigación de soluciones técnicas e industriales sustentables.

5 La presente invención proporciona un nuevo procedimiento que mejora soportes basados en fibra celulósica y/o sintética que están destinados a ser recubiertos por una película de silicona. Gracias a la presente invención, el soporte basado en fibra es mejorado por el uso de un procedimiento completo que puede ser basado sólo en agua. En efecto, se modifica un polímero hidrosoluble
10 mediante una reacción química, usando agua como solvente. El polímero hidrosoluble injertado resultante entonces es aplicado sobre un sustrato usando cualquier método basado en agua conocido por toda persona entendida en procedimientos de recubrimiento.

 Los productos resultantes presentan una reticulación mejorada de la
15 silicona y una fijación mayor de la silicona en el sustrato, en comparación con los soportes del estado de la técnica. El mejoramiento de la reticulación de la silicona y el aumento de la fijación de la silicona posibilitan la reducción de la cantidad del catalizador que se ha de usar en la formulación de silicona (es decir, platino) para mantener las propiedades de adhesión de la silicona cuando el producto está
20 sometido a condiciones de mucha humedad y también para reducir el tiempo de endurecimiento de la silicona durante el paso del siliconado (es decir, da la posibilidad de incrementar la velocidad de las máquinas de siliconado sin ninguna preparación de las máquinas industriales).

 Más precisamente, el objeto de la invención se refiere a un soporte basado
25 en fibra de celulósica y/o sintética del que por lo menos una superficie es recubierta con una capa que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales hidroxilo o amino primario-secundario, de los que por lo menos algunos hayan sido funcionalizados previamente con por lo menos un compuesto orgánico;

30 conteniendo dicho compuesto orgánico:

- por lo menos un grupo funcional epoxi, y

- por lo menos un grupo R^1 , siendo R^1 un grupo funcional vinilo ($CH_2=CH-$) o por lo menos un grupo funcional $-Si(R^2)_3$ y en el que R^2 = un átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de éstos.

Como ya se ha dicho, en el soporte de acuerdo con la presente invención,
5 los grupos funcionales hidroxilo y/o amino primario-secundario del polímero hidrosoluble han sido funcionalizados previamente con por lo menos un compuesto orgánico.

En una realización preferida, el grupo funcional epoxi de dicho compuesto orgánico corresponde a un éter cíclico saturado de tres miembros.

10 El término soporte basado en fibra de celulosa se entiende que significa un soporte que contiene fibras de celulosa que han sido más o menos adaptadas en proporciones de entre 50 y 99% en peso con el propósito de alcanzar sus características deseadas (densidad, transparencia, propiedades mecánicas).

El término soporte basado en fibra sintética, comúnmente llamado no tejido,
15 se entiende que significa una hoja o estructuras de tejido unidas unas con otras enmarañando fibras o filamentos mediante un procedimiento mecánico, térmico o químico. Las estructuras no tejidas son hojas planas y porosas que son hechas directamente a partir de fibras separadas (procedimiento de colocación en medio húmedo) o a partir de partículas plásticas fundidas (unión por hilado, soplado de
20 fundición, o procedimientos de electrohilado). Fibras típicas usadas en la producción de materiales no tejidos están hechas de: poliéster (por ejemplo: tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, ácido poliláctico), poliolefinas (por ejemplo, polipropileno, polietileno), poliamidas (por ejemplo: nylon 6, 6-6, 12, 6-12), sulfuro de polifenileno, policarbonato, viscosa y fibra de vidrio.

25 Sustratos de fibras de celulósicas y sintéticas pueden producirse y adaptarse en proporciones relativas de 1 a 99% en peso, con el propósito de alcanzar sus características deseadas. Por ejemplo, algunas aplicaciones pueden involucrar o requerir la adición de pequeñas cantidades de fibras sintéticas a la celulosa como material de refuerzo.

30 En una realización en particular, el soporte es un soporte basado en fibras de celulosa.

La capa de recubrimiento que contiene el polímero hidrosoluble funcionalizado se designa para brindar propiedades de barrera de silicona a la superficie del soporte basado en fibra.

5 Cuando el polímero hidrosoluble contiene grupos funcionales hidroxilo, la unión entre el polímero y la molécula orgánica se efectúa a través un enlace eteréico con una funcionalidad hidroxilo en la posición 2 (es decir, hidroxiéter) (como en la figura 1).

10 Cuando el polímero hidrosoluble contiene grupos funcionales amino primarios o secundarios, la unión entre el polímero y la molécula orgánica es una amina alquilada (amina secundaria o terciaria) con una función hidroxilo en posición 2, es decir, 2-hidroxiamina) (como en la figura 2). En una realización particular, el polímero hidrosoluble puede comprender grupos funcionales hidroxilo y amino primario-secundario (es decir: quitosán).

15 En ambos casos (polímeros que contienen OH y NH/NH₂), la reacción química involucrada es una reacción de alquilación en la que no se producen otros productos secundarios durante la reacción (es decir, no se produce agua).

20 Adicionalmente, la capa de recubrimiento que contiene el polímero hidrosoluble puede contener por lo menos un polímero hidrosoluble funcionalizado y por lo menos un polímero hidrosoluble que no ha sido funcionalizado. Como consecuencia, pueden estar contenidos grupos funcionales hidroxilo o amino funcionalizados y no funcionalizados en el mismo polímero hidrosoluble o pueden estar contenidos en una mezcla de por lo menos dos polímeros hidrosolubles que comprenden diferentes grupos funcionales hidroxilo o amino.

25 Además, la capa de recubrimiento que contiene el polímero hidrosoluble funcionalizado también puede contener otros aglutinantes hidrosolubles, aditivos convencionales, pigmentos y látex. Según cuál sea la naturaleza del polímero hidrosoluble, puede ser ventajoso añadir a la formulación un reticulante apropiado, a fin de que el polímero se vuelva insoluble en agua después de la aplicación del polímero en el sustrato y el secado del producto. En efecto, una vez que el soporte
30 recubierto se ha secado, el polímero hidrosoluble puede tornarse insoluble en agua debido a la reticulación. El entendido en la materia sabe que las propiedades

de hidrosolubilidad de un polímero pueden ser afectadas cuando se añade un reticulante.

Es interesante que cuando la molécula orgánica no es hidrosoluble, la reacción de injerto puede aún producirse en agua. En efecto, por agitación
5 vigorosa es posible crear una emulsión de la molécula orgánica en la solución acuosa y la reacción de injerto se produce aun si el polímero y el reactivo no están en la misma fase.

En una realización preferida de la invención, el polímero hidrosoluble que contiene grupos funcionales hidroxilo puede seleccionarse ventajosamente de
10 entre el grupo que comprende polisacáridos naturales y modificados, tales como almidón; CMC (carboximetilcelulosa); alginato; quitosán; pectina; quitina; glicógeno; arabinosilano; celulosa y polímeros sintéticos, tales como alcohol polivinílico, copolímeros de acetato de vinilo hidrolizados o parcialmente hidrolizados, que pueden obtenerse, por ejemplo, hidrolizando copolímeros de
15 etileno-acetato de vinilo (EVA) o cloruro de vinilo-acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona-acetato de vinilo y anhídrido maleico-acetato de vinilo.

En una realización preferida, el polímero hidrosoluble que contiene grupos funcionales hidroxilo convenientemente es almidón.

En otra realización preferida, el polímero hidrosoluble que contiene grupos
20 funcionales hidroxilo convenientemente es PVA.

En una realización preferida de la invención, el polímero hidrosoluble que contiene grupos funcionales amino primarios-secundarios puede seleccionarse ventajosamente de entre el grupo que comprende polietilenimina; polialilamina; quitosán; poliacrilamida; poliacrilamida parcial o totalmente hidrolizada;
25 polivinilamina parcial o totalmente hidrolizada; poliaminas basadas en aminoetilpiperazina; y en general, moléculas grandes que contienen grupos funcionales poliamino alifáticos o aromáticos, como por ejemplo, espermidina, espermina, dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina. Este polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades amino convenientemente es
30 polietilenimina, polialilamina y polivinilamina parcial o totalmente hidrolizada.

Normalmente, los polímeros hidrosolubles que se injertan corresponden a una molécula que contiene por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo de C, H, N, O, no metales, tales como halógenos, Si, S, P, metales, tales como Na, Li, K, Mg, Pb, etc.

- 5 El peso molecular del polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales amino primarios-secundarios o hidroxilo preferentemente se encuentra en el intervalo de entre 1 000 y 1 000 000 a.m.u. (atomic mass units = unidades de masa atómica), convenientemente de entre 50 000 y 150 000 a. m. u.

Tal como ya se ha dicho, la molécula orgánica que posibilita el injerto de los
10 polímeros hidrosolubles contiene por lo menos una funcionalidad epoxi (-CH-O-
CH₂), igual que por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre los grupos vinilo (-CH=CH₂), hidruro de silicona (Si-H) y silanol (Si-OH). El grupo epoxi capacita la molécula orgánica para injertarse en el polímero hidrosoluble que contiene funciones hidroxilo o amino primario-secundario, mediante una reacción
15 de alquilación.

En la reacción de injerto expuesta en la presente invención, la molécula orgánica, además del grupo funcional epoxi puede contener grupos silanol (Si-OH) que son capaces de reaccionar con silicona después del siliconado. Le es familiar a toda persona entendida en la técnica que la funcionalidad silanol puede formarse
20 por hidrólisis de silanoles alcoxilados (Si-O-R*, en los que R* puede ser una funcionalidad metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, etc.). La reacción constituye la hidrólisis de silanoles alcoxilados en agua, que puede ser catalizada en pH ácido o básico. Esta reacción conduce a la formación de productos secundarios, tales como alcoholes (metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, etc.). Moléculas orgánicas que comprenden grupos silanol
25 resultantes de la hidrólisis *in situ* de grupos silanol alcoxilados (Si-OR*) presentan la misma reactividad que moléculas orgánicas que comprenden grupos silanol (Si-OH) que no requieren una hidrólisis previa *in situ*. Sin embargo, con el tiempo, los silanoles alcoxilados son más estables que silanoles y por ello proveen una
30 materia prima reactiva más conveniente para la reacción de injerto del polímero hidrosoluble.

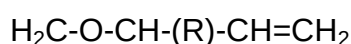
En cuanto a la reacción de injerto que comprende una alquilación, llevar a cabo la reacción en condiciones básicas o ácidas puede catalizar la alquilación. En efecto, condiciones acuosas ácidas pueden aumentar la activación del átomo de oxígeno del grupo epoxi, mientras que condiciones básicas pueden aumentar la
5 activación del grupo nucleofílico que reacciona con el grupo epoxi. Usualmente se prefieren condiciones de pH básico a las condiciones ácidas, ya que hace decrecer la eventual formación de productos secundarios (tales como dialcoholes resultantes de la reacción del grupo epoxi con agua y subsiguiente inactivación de la molécula orgánica para la reacción de injerto). Además, las condiciones de pH
10 básico se prefieren debido a la naturaleza de algunos polímeros básicos, tales como polisacáridos, que son más estables en condiciones básicas, en comparación con condiciones ácidas. En efecto, en condiciones de pH ácido, los polisacáridos pueden sufrir reacción de hidrólisis y por ello presentar diferentes propiedades de polímero o ser definitivamente dañados.

15 Después de la reacción de injerto del polímero hidrosoluble con la molécula orgánica, con tal polímero hidrosoluble funcionalizado entonces se puede recubrir el soporte basado en fibra usando cualquier tipo de tratamiento de superficie de la tecnología de recubrimiento. La capa de recubrimiento es depositada sobre el soporte basado en fibra, produciendo así en un solo y rápido paso en la máquina
20 industrial un soporte que presenta la funcionalidad deseada y una barrera entre la silicona y el soporte.

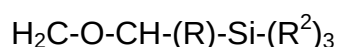
Por ello, el producto preparado mediante el procedimiento descrito, en la superficie del material no tejido presenta funcionalidades vinilo o de hidruro de silicona o de silanol que posibilitan una mejor fijación de la silicona durante el
25 subsiguiente paso de siliconado.

A fin de simplificar, el polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades hidroxilo o amino primario-secundario en lo sucesivo será denominado con la abreviatura "PH". El término "PH funcionalizado" se usará para denominar los productos de la reacción entre el PH y la molécula orgánica descrita
30 anteriormente.

La fórmula de la molécula orgánica seleccionada para funcionalizar el polímero hidrosoluble que contiene funciones hidroxilo o amino primario-secundario convenientemente es una de las siguientes:



5



en las que R = una cadena carbonada $-(\text{C})_x-$ lineal, ramificada y/o cíclica o una cadena polidimetilsiloxano $(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_y$, o la combinación de dos cadenas $(-\text{C}-)_z(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_j$ que también puede contener heteroátomos (X) como parte de la estructura de la cadena $-\text{C}-\text{X}-\text{C}-$ o como grupos laterales de la estructura de la

10 cadena $-\text{C}(\text{X})-$;

y en las que R^2 = hidroxilo $(-\text{OH}-)$; un átomo de hidrógeno (H); alquilo, alcoxi, tal como por ejemplo metoxi $(-\text{O}-\text{CH}_3)$, epoxi $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$, propoxi $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$; y combinaciones de éstos.

En una realización preferida, x está comprendido entre 1 y 25, y más

15 convenientemente entre 5 y 12.

En una realización preferida, y está comprendido entre 1 y 15 y más convenientemente entre 1 y 8.

En una realización preferida, z está comprendido entre 1 y 15 y más convenientemente entre 1 y 8.

20 En una realización preferida, j está comprendido entre 1 y 15 y más convenientemente entre 1 y 8.

En las dos fórmulas anteriores, " $\text{C}-\underline{\text{O}}-\text{C}$ " representa un éter cíclico saturado de tres miembros.

En una realización preferida, el grupo $-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ puede estar seleccionado de

25 entre el grupo que comprende $-\text{Si}(\text{OH})_3$, $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_3)$, $-\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Si}(\text{H}_2)(\text{CH}_3)$, $-\text{SiH}_3$, $-\text{Si}(\text{OR}^3)_3$, $-\text{Si}(\text{OR}^3)_2(\text{CH}_3)$, $-\text{Si}(\text{OR}^3)(\text{CH}_3)_2$, en los que R^3 son grupos seleccionados de entre $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}_6\text{H}_6$ y combinaciones de éstos.

En una realización preferida de la invención, las moléculas orgánicas usadas para la reacción de injerto del polímero hidrosoluble pueden ser preferentemente uno de los siguientes compuestos: 2-viniloxirano, 1,2-epoxi-4-penteno, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-6-hepteno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-8-noneno, 1,2-epoxi-9-deceno, 1,2-epoxi-10-undeceno, 1-aliloxi-2,3-epoxipropano, 1-aliloxi-3,4-epoxibutano, 1-aliloxi-2,3-epoxipentano, 1-aliloxi-2,3-epoxihexano, 1-aliloxi-2,3-epoxiheptano, 1-aliloxi-2,3-epoxioctano, 1-aliloxi-2,3-epoxinonano, 1-aliloxi-2,3-epoxidecano, 1-aliloxi-2,3-epoxiundecano, glicidoxipropiltrimetoxisilano, glicidoxipropiltriethoxisilano, glicidoxipropiltrisiloxano.

10 Dicha molécula orgánica convenientemente es 1,2-epoxi-9-deceno ó 1-aliloxi-2,3-epoxipropano.

En una realización preferida, dicha molécula orgánica representa una proporción de entre 0,1% y 20% en peso del peso del PH, más convenientemente de entre 0,1% y 10% y aun más convenientemente, de entre 0,1% y 5%. Aun más
15 convenientemente, la molécula orgánica representa el 1% en peso del peso del PH. El control de la tasa de injerto por ello capacita la fijación de la silicona de ser controlada después y esto es ayudado por la presencia de funcionalidades vinílicas o hidruro de silicona o silanol.

El PH funcionalizado preferentemente está en una proporción de por lo
20 menos 1% en peso de la capa aplicada sobre el soporte basado en fibra celulósica y/o sintética, convenientemente de por lo menos el 5% y aun más convenientemente de entre 20 y 100%.

La capa de celulosa que forma el soporte de acuerdo con la invención normalmente presenta un peso que se encuentra en el intervalo de entre 30 y 160
25 g/m², preferentemente de entre 55 y 140 g/m² y de mayor conveniencia se encuentra en el orden de 58 g/m². En una realización particular, el peso del soporte corresponde al peso de las fibras. Por lo menos una superficie de este soporte se recubre con la capa de recubrimiento descrita en una cantidad de 0,2 a 20 g/m², preferentemente de 1 g/m².

30 El soporte de acuerdo con la presente invención puede prepararse mediante el siguiente método:

- formación de una hoja basada en fibra celulósica y/o sintética; con o sin un proceso de formación de pergamino.
- funcionalización de por lo menos un polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales hidroxilo o amino primario-secundario, injertando por lo
- 5 menos una molécula orgánica que comprende por lo menos un grupo epoxi y por lo menos un grupo funcional R^1 en el que R^1 puede estar seleccionado de entre un grupo vinilo o por lo menos un grupo funcional $-Si(R^2)_3$ y en el que $R^2 =$ un átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de éstos. Dicha molécula orgánica es capaz de formar enlaces covalentes con los grupos
- 10 funcionales hidroxilo o amino primario-secundario del PH.
- recubrimiento del soporte de fibra celulósica y/o sintética mediante métodos conocidos por un entendido en la materia, con por lo menos un PH funcionalizado; este paso convenientemente se lleva a cabo a temperaturas de entre 20 y 95°C, preferentemente de entre 50 y 70°C.
- 15 - calandrado o supercalandrado del soporte si se requiere.

En una realización particular de la invención, puede usarse un compuesto de clorhidrina como precursor de la molécula orgánica. En efecto, el compuesto de clorhidrina reacciona en condiciones básicas para formar un compuesto epoxi. El polímero hidrosoluble por ello todavía es injertado con una molécula que contiene

20 un grupo funcional epoxi. La transformación del grupo funcional clorhidrina en el grupo epoxi puede llevarse a cabo antes de o durante la reacción de injerto.

Todavía de acuerdo con esta realización particular, puede obtenerse una molécula orgánica que comprende un grupo epoxi a partir de un compuesto que contiene un grupo clorhidrina, en condiciones acuosas alcalinas. En efecto, la

25 clorhidrina reacciona fácilmente con agua en condiciones alcalinas. Sin embargo, puede transformarse en epoxi y por ello ser “activada” mediante una reacción química previa. El ácido clorhídrico, que es un producto secundario de esta pre-reacción puede transformarse en una sal (por ejemplo, cloruro de sodio, gracias a las condiciones alcalinas obtenidas por adición de hidróxido de sodio). La

30 molécula orgánica que comprende un grupo epoxi que se obtiene a partir del precursor clorhidrina presenta la misma reactividad que una molécula orgánica que comprende un grupo epoxi que no necesita ser pre-activada. El precursor de

clorhidrina puede ser ventajoso porque es químicamente más estable a lo largo del tiempo y presenta una toxicidad más baja en comparación con los epoxi-compuestos.

De acuerdo con una realización preferida, el PH se funcionaliza a una temperatura de entre 20 y 95°C, preferentemente de entre 80 y 95°C en fase acuosa y eventualmente en presencia de un ácido o una base orgánicos o inorgánicos como catalizador. En efecto, añadir un ácido o una base orgánicos o inorgánicos puede ser necesario cuando el PH de por sí no es ácido o básico.

Las técnicas de recubrimiento que son conocidas por toda persona entendida en la técnica además incluyen prensa encoladora, prensa de encolado medidora, recubrimiento por fular, recubrimiento por barras, recubrimiento por barras "Champion", recubrimiento por barras "Meyer", estucado con máquina de labios, recubrimiento por huecograbado, 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 líquidos (LAS), recubrimiento con rodillo de recubrimiento inferior, recubrimiento por espuma y cualquier procedimiento de aplicación para recubrimiento de superficie.

La presente invención se refiere también a un soporte basado en fibra celulósica y/o sintética en el que por lo menos una superficie está recubierta por una capa que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales hidroxilo o amino primario-secundario, de los cuales por lo menos algunos han sido funcionalizados previamente o después del paso del recubrimiento con por lo menos un compuesto orgánico. Dicho compuesto orgánico contiene:

- por lo menos un grupo funcional epoxi, y
- por lo menos un grupo R^1 , siendo R^1 un grupo vinilo o por lo menos un grupo funcional $Si-(R^2)_3$ en el que R^2 = un átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de éstos.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a un procedimiento asociado con este soporte.

Generalmente, el soporte basado en fibra celulósica y/o sintética de acuerdo con la invención será tratado en un paso de siliconado para el uso de soportes, por ejemplo, para rótulos autoadhesivos, cintas adhesivas y pergamino vegetal. Será siliconado mediante cualquiera de los métodos conocidos por un
5 entendido en la materia.

En general, la presente invención consiste en la funcionalización de un polímero hidrosoluble que contiene grupos funcionales amino o hidroxilo, con una molécula que tiene una función epoxi, usando un procedimiento basado en agua y en la aplicación del polímero funcionalizado sobre un soporte basado en fibra
10 celulósica y/o sintética mediante una técnica de recubrimiento basada en agua. La presente invención está en contraste con el estado de la técnica, que consistía en injertar directamente (o disuelta en solventes orgánicos) una molécula orgánica en el soporte celulósico o en pre-injertar una molécula en un polímero, usando reacciones en solventes orgánicos y recubrir el sustrato celulósico con los
15 polímeros injertados resultantes.

REALIZACIONES EJEMPLARES DE LA INVENCION

La invención misma y las ventajas que ofrece serán explicadas en más detalle en la siguiente descripción de realizaciones ejemplares y haciendo referencia a las siguientes figuras.

20 La figura 1 representa la reacción de alquilación en un medio acuoso a un pH básico o ácido entre un polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades hidroxilo y una molécula orgánica que comprende tanto una función epoxi como un grupo funcional seleccionado de entre, por ejemplo, Si-H, Si-OH o vinilo. En este caso particular, el polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades hidroxilo es
25 almidón, mientras que la molécula que tiene una funcionalidad epoxi responde a la fórmula general: $H_2C-\underline{O}-CH(R)-R^1$.

La figura 2 representa la reacción de alquilación en un medio acuoso a pH básico o ácido entre un polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades amino primario y/o secundario y una molécula que comprende tanto una función epoxi
30 como un grupo funcional seleccionado de entre, por ejemplo, Si-H, Si-OH o vinilo. En este caso particular, el polímero hidrosoluble es polietilenimina, que contiene

funcionalidades amino primario y secundario, mientras que la molécula que tiene una funcionalidad epoxi responde a la fórmula general: $\text{H}_2\text{C}-\underline{\text{O}}-\text{CH}(\text{R})-\text{R}^1$.

EJEMPLOS

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

5 Se prepara una hoja que está constituida en el 100% por fibras de celulosa mediante métodos conocidos por un entendido en la materia. El soporte usado en los ejemplos es el producto comercial Silca Classic Yellow 59 g/m² (de Ahlstrom); para la producción de las muestras descritas en los ejemplos, el soporte no ha sido recubierto por una formulación estándar, sino por las formulaciones obtenidas
10 en los ejemplos 1 y 2. En el caso del papel estándar, se ha usado el grado comercial Silca Classic Yellow como tal.

 Fuera de la línea de la máquina industrial, se funcionaliza con una molécula orgánica el polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades amino primario-secundario o hidroxilo, usando los métodos de los ejemplos 1 y 2. Después de la
15 reacción de funcionalización, la solución del polímero puede mezclarse con otros productos comúnmente usados en esta solicitud (por ejemplo, arcillas, pigmentos, látex, polímeros y/o aditivos), diluir con agua hasta el contenido deseado de sustancia sólida y se conduce a la máquina industrial para el paso de recubrimiento.

20 La mezcla que contiene el polímero hidrosoluble funcionalizado entonces se aplica sobre una superficie del soporte, recubriendo (1 g/m²) preferentemente mediante prensa de encolado medidora.

 El soporte entonces se seca, se vuelve a humedecer y se efectúa un supercalandrado de éste.

EJEMPLO 1:

Reacción de funcionalización de un polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades amino primario y/o secundario y preparación de la fórmula del recubrimiento

5 En el presente ejemplo, el polímero que contiene funcionalidades amino primario y/o secundario es polietilenimina porque ésta contiene ambas funcionalidades en la misma estructura polimérica.

La polietilenimina comercial *Polymin P* (de BASF) se provee como una solución acuosa con un contenido de sustancia sólida del 50% p/p. Para bajar la
10 viscosidad de la solución, se diluye *Polymin P* con agua hasta un contenido de sustancia sólida del 20%. Para la reacción de injerto, con agitación vigorosa se añade lentamente a la solución polimérica una cantidad del 2% p/p de 1,2-epoxi-9-deceno puro (de Sigma-Aldrich), tomando como referencia el peso de la *Polymin P* seca. La molécula orgánica 1,2-epoxi-9-deceno es un líquido que no es soluble en
15 agua, por lo que se necesita un agitador de torbellino para crear una emulsión de 1,2-epoxi-9-deceno en la solución polimérica, formando una solución opalescente. Debido al hecho de que la solución de *Polymin P* ya tiene un valor de pH que se encuentra entre 11 y 13, no se requiere la adición de una base para aumentar el valor de pH para catalizar la reacción. Se calienta la solución hasta 90°C y se
20 mantiene a esta temperatura durante una hora con agitación. A continuación, se neutraliza el valor de pH de la solución por adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico. Después de esto, se añaden a la solución 20% p/p de CMC y 5% p/p de glioxal, tomando como referencia el peso de *Polymin P*. Entonces se diluye la solución con agua hasta un contenido final de sustancia sólida del 8% p/p.
25 Finalmente, se transfiere la solución a un aparato de recubrimiento para el paso de recubrimiento. La CMC se añade a la formulación de recubrimiento como modificador de la viscosidad para mejorar las propiedades de formación de película y la retención de agua de la formulación de recubrimiento. El glioxal se añade como agente reticulante para la formulación de recubrimiento.

EJEMPLO 2:

Reacción de funcionalización de un polímero hidrosoluble que contiene funcionalidades hidroxilo y preparación de la formulación de recubrimiento

En el presente ejemplo, el polímero representativo que contiene
5 funcionalidades hidroxilo es PVA, *Celvol 20/99* (Celanese). *Celvol 20/99* se provee en forma de un polvo. Por agitación vigorosa, se produce una dispersión de PVA en agua. Luego se calienta hasta 95°C a fin de disolver completamente el PVA en agua. Se obtiene una solución transparente con un contenido de sustancia sólida del 12%. Se añade una solución de hidróxido de sodio a la solución de PVA, a fin
10 de alcanzar un valor de pH de entre 11 y 13. Para la reacción de injerto, con agitación vigorosa se añade lentamente a la solución polimérica una cantidad de 2,5% p/p de 1,2-epoxi-9-deceno puro (de Sigma-Aldrich), tomando como referencia el peso de *Polyamin P* seca. La molécula orgánica 1,2-epoxi-9-deceno es un líquido que no es soluble en agua, de manera que se requiere un agitador
15 de torbellino para crear una emulsión de 1,2-epoxi-9-deceno en la solución polimérica, formando una solución opalescente. Se calienta la solución hasta 90°C y se mantiene a esta temperatura durante tres horas en condiciones de agitación. A continuación, se neutraliza el pH de la solución por adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico. Después de esto, se añaden a la solución 10% p/p de
20 CMC y 5% p/p de glioxal, tomando como referencia el peso del PVA. Entonces se diluye la solución con agua hasta obtenerse un contenido final de sustancia sólida del 8% p/p. Finalmente, se transfiere la solución al aparato de recubrimiento para el paso de recubrimiento.

EJEMPLO 3:

25 Fijación de la silicona en sistemas de silicona curable a bajas temperaturas (LTC)

Se han siliconado con siliconas LTC papel cristal estándar (STD) y el papel cristal producido mediante los métodos expuestos en los ejemplos 1 (EX1) y 2 (EX2). Se han comparado los resultados de fijación de silicona. A fin de determinar la fijación de la silicona, se realizó un ensayo estándar que se llama ensayo de
30 borrado por frotación; este ensayo es un ensayo de abrasión en el que una muestra de papel siliconado presionada por un peso se frota sobre un material

textil abrasivo. La capa de silicona en la superficie de la muestra puede eliminarse por frotación. Midiendo la cantidad de silicona en las muestras antes y después del ensayo de borrado por frotación, es posible averiguar un porcentaje de silicona que permanece en las muestras. El porcentaje de borrado por frotación igual a 0% indica que toda la silicona ha sido eliminada de la muestra, es decir, una adhesión muy pobre; el porcentaje de borrado por frotación del 100% indica que toda la silicona permanece en la muestra, la adhesión es ideal. Para la aplicación desprendible, comúnmente se considera que el valor de borrado por frotación del 75% es el límite inferior para la fijación de la silicona. La siguiente formulación de silicona ha sido usada en este ejemplo:

- Baño de formulación de silicona LTC:
- Polímero: D920 (de Wacker) – 18,07 g
- Agente reticulante: XV 525 (de Wacker) – 1,43 g
- Catalizador: C05 (es decir, basado en platino de Wacker) – 2,14 g
- Depósito: 0,9 g/m²
- Reticulación durante 30 segundos a 80°C en un horno de secado ventilado.

La tabla 1 muestra que STD (standard) tiene un valor de borrado por frotación del 18% (una adhesión muy pobre de la silicona), mientras que EX1 y EX2 respectivamente tienen valores de borrado por frotación del 96% y del 97% (ambas muestras tienen propiedades de adhesión muy buenas para sistemas de silicona LTC). Por lo tanto, en el caso del papel cristal estándar, no puede usarse la silicona LTC debido a la adhesión pobre del sistema de silicona al sustrato; contrariamente, el sistema de silicona LTC puede usarse en papel cristal producido mediante los métodos expuestos en la presente invención.

Muestra	STD	EX1	EX2
Valor de borrado por frotación	18%	96%	97%

25 Tabla 1

EJEMPLO 4:

Dependencia de la fijación de la silicona de la cantidad de catalizador (es decir, platino) en la formulación de silicona

Para sistemas de silicona reticulada de forma térmica, usados en la industria de materiales desprendibles, el catalizador usado es un compuesto organometálico de platino. Debido al alto precio del platino, existe un gran interés en reducir su cantidad en la formulación de silicona. El primer problema observado cuando se usa una cantidad reducida de catalizador es una fijación pobre de la silicona al sustrato.

Se siliconaron papel cristal estándar (STD) y el papel cristal producido mediante los métodos expuestos en los ejemplos 1 (EX1) y 2 (EX2) con una formulación estándar de silicona, usando dos diferentes cantidades de catalizador en la formulación de silicona y se ensayó la fijación de silicona en diferentes sustratos. A fin de evaluar la fijación de la silicona, se llevó a cabo el ensayo de borrado por frotación (descrito en el ejemplo 3). Para los ensayos se ha usado la siguiente formulación de silicona:

Baño de formulación estándar de silicona:

Polímero: 11367 (de Bluestar) – 50 g

Agente reticulante: 12031 (de Bluestar) – 2,9 g

Catalizador (60 ppm de platino): 12070 (de Bluestar) – 1,56 g; o (30 ppm de platino) 12070 – 0,78 g

Depósito: 0,9 g/m²

Reticulación durante 10 segundos a 160°C en horno de secado ventilado.

Como es posible observar en la tabla 2, se obtuvo una tasa satisfactoria de fijación de silicona en todas las muestras cuando la formulación de silicona contenía 60 ppm de platino. Contrariamente, cuando la cantidad de platino decrece a 30 ppm, la fijación de silicona de las muestras EX1 y EX2 permanece muy buena pero la fijación en STD es pobre.

	STD	EX1	EX2
Borrado por frotación (60 ppm de platino)	90%	95%	98%
Borrado por frotación (30 ppm de platino)	54%	91%	93%

Tabla 2

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
5 declara que lo que se reivindica, como invento y de propiedad y derecho exclusivo, es:

1. Un soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas del cual por lo menos una superficie está recubierta por una capa que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales hidroxilo o amino
10 primario-secundario, de los cuales por lo menos algunos han sido funcionalizados previamente con por lo menos un compuesto orgánico; *caracterizado* porque dicho compuesto orgánico contiene:
 - por lo menos un grupo funcional epoxi, y
 - por lo menos un grupo R^1 , siendo R^1 un grupo funcional vinilo, o por lo
15 menos un grupo funcional $Si(R^2)_3$ y en el cual R^2 = un átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de éstos.
2. El soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas de la reivindicación 1, *caracterizado* porque el soporte basado en fibra es un soporte de celulosa.
3. El soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas de la reivindicación 1,
20 *caracterizado* porque el polímero hidrosoluble que tiene grupos funcionales hidroxilo está seleccionado de entre el grupo que comprende polisacáridos naturales y modificados, tales como almidón, CMC, alginato, quitosán, pectina, quitina, glicógeno, arabinoxilano, celulosa y polímeros sintéticos, tales como alcohol polivinílico, copolímeros hidrolizados o parcialmente
25 hidrolizados de acetato de vinilo, que pueden obtenerse, por ejemplo, por hidrólisis de los copolímeros etileno-acetato de vinilo (EVA) o cloruro de vinilo-acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona-acetato de vinilo y anhídrido maleico-acetato de vinilo.
4. El soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas de la reivindicación 1,
30 *caracterizado* porque el polímero hidrosoluble que tiene grupos funcionales hidroxilo es almidón.

5. El soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas de la reivindicación 1, *caracterizado* porque el polímero hidrosoluble que tiene grupos funcionales amino primario-secundario está seleccionado de entre el grupo que comprende polietilenimina, polialilamina, quitosán, poliacrilamida, poliacrilamida parcial o totalmente hidrolizada, polivinilamina parcial o totalmente hidrolizada y poliaminas basadas en aminoetilpiperazina.

6. El soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas de la reivindicación 1, *caracterizado* porque la molécula orgánica corresponde a cualquiera de las siguientes fórmulas:



en las que R = una cadena carbonada lineal, ramificada y/o cíclica o una cadena polidimetisiloxano, que puede contener heteroátomos, y R² = un átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de éstos.

7. El soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas de la reivindicación 1, *caracterizado* porque dicha molécula orgánica preferentemente es una de las siguientes moléculas: 2-viniloxirano, 1,2-epoxi-4-penteno, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-6-hepteno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-8-noneno, 1,2-epoxi-9-deceno, 1,2-epoxi-10-undeceno, 1-aliloxi-2,3-epoxipropano, 1-aliloxi-3,4-epoxibutano, 1-aliloxi-2,3-epoxipentano, 1-aliloxi-2,3-epoxihexano, 1-aliloxi-2,3-epoxiheptano, 1-aliloxi-2,3-epoxioctano, 1-aliloxi-2,3-epoxinonano, 1-aliloxi-2,3-epoxidecano, 1-aliloxi-2,3-epoxiundecano, glicidoxipropiltrimetoxisilano, glicidoxipropiltriethoxisilano, glicidoxipropiltrisiloxano.

8. El soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas de la reivindicación 1, *caracterizado* porque dicha molécula orgánica representa entre el 0,1 y el 20% en peso del polímero hidrosoluble, preferentemente el 1%.

9. El soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas de la reivindicación 1, *caracterizado* porque el polímero hidrosoluble funcionalizado está en una proporción de por lo menos 1% en peso de la capa aplicada sobre el soporte basado en fibra, convenientemente de entre 20 y 100%.

10. El soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas de la reivindicación 1, *caracterizado* porque la capa aplicada sobre el soporte basado en fibra está depositada en una cantidad de 0,2 a 20 g/m², preferentemente de 1 g/m².
- 5 11. El soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas de la reivindicación 1, *caracterizado* porque el peso de las fibras está 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.
- 10 12. Un método para producir un soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, *caracterizado* por comprender los pasos de:
- formación de una hoja basada en fibra celulósica y/o sintética con o sin un proceso de producción de pergamino;
 - funcionalización de por lo menos un polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales hidroxilo o amino primario-secundario, por injerto de por lo menos una molécula orgánica que comprende por lo menos un grupo epoxi y por lo menos un grupo funcional R¹, pudiendo R¹ estar seleccionado de entre un grupo vinilo o por lo menos un grupo funcional -Si(R²)₃ y en el que R² = un átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de éstos;
 - 15 - recubrimiento del soporte basado en fibra celulósica y/o sintética con por lo menos un polímero hidrosoluble funcionalizado;
 - 20 - calandrado o supercalandrado del soporte si se requiere.
13. El método de la reivindicación 11, *caracterizado* porque la molécula orgánica se prepara a partir de un precursor de clorhidrina.
- 25 14. El método de la reivindicación 11, *caracterizado* porque el polímero hidrosoluble es funcionalizado a una temperatura de entre 20 y 95°C, preferentemente de entre 80 y 95°C, en un medio acuoso y eventualmente en presencia de un ácido o una base orgánicos o inorgánicos.
- 30 15. El método de la reivindicación 11, *caracterizado* porque las técnicas de recubrimiento incluyen: por prensa encoladora, prensa de encolado medidora, recubrimiento por fular, recubrimiento por barras, recubrimiento

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

10 **16.** El método de la reivindicación 11, *caracterizado* porque el recubrimiento del soporte basado en fibra celulósica y/o sintética se lleva a cabo a una temperatura de entre 20 y 95°C, preferentemente de entre 50 y 70°C.

17. Uso del soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas tal como se ha expuesto en las reivindicaciones 1 a 10, *caracterizado* para siliconado.

15



- (51) **International Patent Classification:**
D21H 27/00 (2006.01) *B32B 27/10* (2006.01)
D21H 19/10 (2006.01)
- (21) **International Application Number:** PCT/FI2012/050744
- (22) **International Filing Date:** 20 July 2012 (20.07.2012)
- (25) **Filing Language:** English
- (26) **Publication Language:** English
- (30) **Priority Data:**
11175889.2 29 July 2011 (29.07.2011) EP
- (71) **Applicant** (for all designated States except US): **AHL-STROM CORPORATION** [FI/FI]; Salmisaarenaukio 1, FI-00180 Helsinki (FI).
- (72) **Inventor; and**
- (75) **Inventor/Applicant** (for US only): **FANTINI, Diego** [FR/FR]; 1 Plan Des Aures, F-38780 Pont-Evêque (FR).
- (74) **Agent:** **SEPPO LAINE OY**; Itämerenkatu 3 B, FI-00180 Helsinki (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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))
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(54) **Title:** FIBRE-BASED SUPPORT CONTAINING A LAYER OF A FUNCTIONALIZED WATER-SOLUBLE POLYMER, METHOD OF PRODUCTION AND USE THEREOF

(57) **Abstract:** A cellulose and/or synthetic fibre -based support of which at least one surface is coated with a layer containing at least one water-soluble polymer comprising hydroxyl or primary-secondary amino functional groups, at least some of which have been functionalized beforehand with at least one organic compound comprising at least one epoxy functional group, and at least one R¹ group wherein R¹ is a vinyl functional group or at least one Si(R²)₃ functional group and wherein R² = hydrogen atom, hydroxyl, alkoxy, alkyl, and combinations thereof.



**FIBRE-BASED SUPPORT CONTAINING A LAYER OF A
FUNCTIONALIZED WATERSOLUBLE POLYMER, METHOD OF
PRODUCTION AND USE THEREOF**

5 FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to a novel functionalized support based on cellulose and/or synthetic fibres, and to the production method thereof

- 10 One of the main areas 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 products representing a non-limiting selection of applications.

15

SURVEY OF THE RELATED ART

- 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. For instance, in
20 release liner which is one of the most important applications, one or two sides of the support are coated with a silicone film i.e. a release agent. The release agent provides a release effect regarding any type of sticky materials such as an adhesive, a mastic or dietary pasty (pizza dough for instance). Thus, once they have been siliconized, such supports must guarantee two primary functionalities: they must protect the self-
25 adhesive products before they are used and they must be capable of a perfect adhesive transfer upon removal.

- These supports generally consist of a cellulose and/or synthetic fibre based substrate coated with a layer of water-soluble binding agents, latexes and pigments. They can be
30 produced by many techniques including coating, size-press or metering-size-press. One skilled in the art is quite familiar with these coating methods which can also be followed by a calendering or supercalendering step.

- The main properties required when manufacturing such cellulose and/or synthetic fibre
35 fibre-based supports include mechanical strength, silicone anchorage, silicone hold-out and transparency.

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

- 5 The silicone hold-out must provide a good surface coverage and must afford a uniform protection. This objective is generally achieved with a quantity of silicone in the range of 0.5 to 2 g/m². It is important to limit the quantity of silicone applied without loss of its coverage capabilities, in order to avoid uneconomical wastages of silicone and consequent additional costs. Actually, the silicone price has a significant impact on the
- 10 total cost of the final products due to the relative high price of the silicone formulation as raw material. Moreover, the catalyst used in the cross-linking reaction of silicone accounts for a large part of the overall cost of the silicone formulation. For instance, in the most part of silicone systems, the platinum that is used as catalyst cannot be recovered after completion of the reaction.

15

- The cost and the reactivity of the silicones require that the support, on which they are applied, fulfils a certain number of criteria. First of all, the chemical structure of the support must not prevent the silicone system from cross-linking; i.e. -in the case of the platinum based silicone systems- the polyaddition reaction between the vinylic
- 20 functional groups of the silicone resin and the hydrogen siloxane functional groups of the silicone cross-linking agent should not be impacted. In other words, the support must not inhibit the crosslinking reaction of the silicone. Next, the support has to provide 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
- 25 deposited on the support is as low as possible. 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 and as smooth as possible in order to permit a homogenous application of the silicone.

- 30 In other words, the first problem concerns the development of a support that allows simultaneously an efficient anchorage and an optimal cross-linking of the silicone while still reducing as much as possible the silicone penetration inside the support.

- The siliconizing step does not only depend on the support but also on the silicone and
- 35 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 account for the larger market.

5 Silicones are thermally cross-linked 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 the silicone cross-linking reaction takes place. In order to enable the cross-linking reaction at a lower temperature, special silicones have been developed. They are referred to as “LTC silicones” (low
10 temperature curing). Recently, new silicone systems have been commercialized: fast curing silicone systems, the peculiarity of such a type of silicones is the fact that the cross-linking reaction takes place properly in the presence of a lower amount of catalyst (i.e.: Platinum). In the field of self-adhesives, the term of “curing” refers to the cross-linking reaction of silicone. The temperatures at which cross-linking occurs with
15 LTC silicones ranges from 60 to 100°C rather than 110 to 150°C for conventional silicones. However, up to now the main disadvantage of using LTC silicones has concerned the fact that the cross-linked silicone presented a very poor anchorage on the support. This anchorage deficiency of LTC silicones therefore limits their use on a large industrial scale.

20

In the case of release liner applications, there are four main types of support that can be siliconized, these being “coated” papers, vegetable parchment, glassine and greaseproof paper.

25 “Coated” papers, so called CCK (Clay Coated Kraft), are obtained by depositing on a cellulose and/or synthetic fibre-based support at least one coated layer of a mixture containing pigments (clay, calcium carbonate for example) and binders (starch, polyvinyl alcohol, latex). In order to obtain a satisfactory silicone hold-out, the coated layer is applied in a quantity of 5 to 20 g/m². The coated support is then calendered. In
30 general, coated papers are designed particularly for applications related to envelopes, office labels, hygiene, and graphic applications...

Vegetable parchment paper is a paper made by passing a waterleaf sheet (unsized
35 paper with a low water resistance), made from chemical wood 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 chemicals partially dissolve or

gelatinize the cellulose structure of the paper, which is then regenerated when the chemical is diluted by the washing. This forms a very tough, stiff paper with an 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
5 treated with a plasticizing agent, usually glycerine or glucose.

Such vegetable parchment can be then coated with silicone (generally water based 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 vegetable parchment
10 for release applications. Due to the fact that such a type of paper is resistant against heat and since other substances do not stick onto it, this paper can be used in a variety of applications in packing, storage and restoration, in composite industry, in dry mounting presses, and as slip sheets for printing.

15 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
20 paper. Glassine is less dimensionally stable than clay coated paper. The mixture used to coat the cellulose support is composed primarily 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 and some additives. The weight of the coating is in the order of 0,5 to 2 g/m² on each surfaces.

25 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 emulsions of silicone. The final applications of such a type of paper include packing, storage and restoration.

30 The technical problems encountered in the prior art and in the research are mainly associated with the improvement in the anchorage of the silicone on the support, in avoiding the inhibition of the cross-linking reaction of silicone and in reducing the quantities of silicone and catalyst (i.e.: Platinum) applied on the support for relevant
35 reasons concerning the cost saving.

In the past, any changes to the siliconizing method, in particular by reducing the quantity of the catalyst used or by use of LTC and fast curing silicones in large amounts, have resulted in difficulties regarding the anchorage of silicone. Actually, it has been observed that the main limiting step for improvement in the siliconizing process concerns the poor anchorage of the silicone on the substrate. Recently, the producers of substrates to be siliconized, tried to solve the anchorage problems by focusing their research in the production of supports able to interact or react with the silicone system; in other words, they tried to convert the fibre support from an inert substrate to an “active” or “reactive” substrate for the silicone.

10

In order to “activate” the substrate regarding silicone, researchers tried to apply onto the substrate the functional groups involved in the cross-linking reaction of silicone: vinyl, silicone hydride and silanol functionalities.

Thanks to this approach, the silicone should be able to react not only with itself but with the substrate as well, giving the anchorage to the substrate. It has been demonstrated that this approach should work but this concept came up against difficulties in the production of “activated” substrates and products with such a type of characteristics are not yet available on the market.

20

Document WO2005/071161 describes a glassine that is coated with standard coating formulations. This cellulose-based support is then functionalized by grafting directly 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. 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.

30

The grafting reaction reported in document WO2005/071161 can be performed either in an organic solvent process or by applying directly the pure reactant onto the substrate. However, the grafting cannot be carried out in a water based process due to the fact that such a type of organic molecules are very sensitive to water. Actually, the acid halide function (used as reactive function for the grafting reaction) reacts with water to form chemicals that do not react with the substrate. As a result, such a type of organic molecules cannot be used in conventional water-based coating of substrates.

35

Another drawback concerns the production of acids (hydrochloric acid, hydrobromic acid, etc.) as by-products during the grafting reaction. The formation of volatile and strong acids during the process causes serious problems regarding the safety of the employees, the environmental system and problems of corrosion of the industrial machines.

Although using an organic solvent based process to apply the grafting molecule on the substrate could solve the problems related to the inhibition of the grafting molecule, this approach would significantly increase the problematic aspects related to safety, environmental and corrosive issues.

On the other hand, the coating of the pure grafting molecule directly onto the substrate could solve the problems of inhibition of the reactant, but in this case as well, the man in the art is facing safety and corrosive issues. Moreover, up to now, the technology to apply very low amount of such organic molecules on an industrial machine has been missing.

Document WO2009/147283 describes a glassine that has been coated with a modified compound i.e. a functionalized polymer. In this case, the functionalization is carried out off-line from the industrial machine and the functionalized compound is applied by coating. The functionalization of the compound is carried out by using one of the following grafting functionalities: halogenic alkene, carboxylic acid, acid chloride, acid anhydride or acid ester. Even though the functionalized polymers could be applied onto the substrate by using a water-based process, the grafting reactions cannot be performed in water as solvent.

In fact, in the case of halogeno alkenes or acid chloride as reactive functional groups, they readily react with water to afford functional groups that do not react with the polymer. Another drawback is the production of hydrochloric acid as a by-product during the grafting reaction.

In the case of carboxylic acids, acid anhydride or acid ester as reactive functional groups, the reaction of a chemical containing one of these functional groups with the polymer would lead to the formation of a molecule of water. However, it is well known in organic chemistry that such a type of reactions are reversible and give a chemical equilibrium between reactants and products. If the solvent is water, the equilibrium is mainly shifted to the direction of the reactants (Le Chatelier's principle). As a result, in water, this reaction does not occur or, if it occurs, it affords a very low yield of reaction.

Although the grafting technology reported in these prior art documents are carried out in organic solvents (anhydrous organic solvents in the case of halogenic alkene or acid chloride as reactive functional groups), the use of organic solvents for the grafting reaction presents several disadvantages. In fact, in addition to safety and environmental issues, the cost of the organic solvent based grafting technology is very high due to the multi-steps process required. In particular, the polymer has first to be solubilized in the organic solvent, the solvent is then evaporated at the end of the reaction. The modified polymer can also be precipitated with a non-solvent, the solvent being purified or substituted for the next step, and the obtained grafted polymer solubilized again in water to be then coated on the industrial machine. Such a type of multi-steps process makes the technology not competitive in comparison with the possible benefits in performances of the final product for the silicone.

The problems that the present invention intends to solve relate to an improved support that does not suffer from the drawbacks described in the preceding.

BRIEF DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention suggests to carry out the grafting of the polymer in water as solvent, and then to coat the functionalized polymers onto the cellulose and/or synthetic fibre substrate by using a water based coating solution. Thanks to the chemistry related to the present invention, the reaction of polymer grafting is carried out in a water based process as well, before the coating on the support. In the present invention, the organic molecule used comprises an epoxy function, optionally in the form of a chloro-hydrin, as reactive functional group for the polymer grafting. In addition to the epoxy functionality, the organic molecule comprises at least one vinylic or one silicone hydride or one silanol functional group. The linkage between the water soluble polymer and the organic molecule depends on the polymer involved in the reaction. The reaction does not form water as by-product of the reaction and it is performed in water as solvent with a high yield of reaction.

The water soluble polymer functionalized with the method reported in the present invention is then coated onto a support based on the cellulose and/or synthetic fibre substrates, using any kind of surface treatment in the industry.

As soon as the functionalized water soluble polymer is applied onto the substrate, vinyllic or silicone hydride or silanol functionalities are present on the surface of the substrate. The presence of the vinyllic function or silicone hydride or silanol functionality enables the silicone to react with the substrate in the siliconizing stage
5 generating covalent bounds between the silicone layer and the substrate. Thanks to the covalent bindings the adhesion of the silicone layer is significantly improved and no inhibition of the silicone cross-linking has been observed.

The present invention provides to the substrate to be siliconized several improved
10 characteristics obtained by using a safety, environmental friendly and cheap process; representing a significant contribution to the search for sustainable technical and industrial solutions.

The present invention provides a new approach which improves cellulose and/or
15 synthetic fibre-based supports that are intended to be covered with a silicone film. Thanks to the present invention, the fibre-based support is improved by using a complete process that can be solely water based. In fact, a water soluble polymer is modified by a chemical reaction using water as solvent. The resulting grafted water soluble polymer is then coated on a substrate by using any water based methods known
20 to one skilled in coating processes.

The resulting products exhibit an improved cross-linking of the silicone and an enhanced anchorage of the silicone on the substrate as compared to the prior art supports. The improvement of the cross-linking of silicone and the enhancement in
25 silicone anchorage, enables the possibility to reduce the amount of catalyst to be used in the silicone formulation (i.e.: Platinum), to maintain the silicone adhesion properties when the product is subject to severe humid conditions, and also to reduce the curing time of the silicone during the siliconization step (i.e.: it gives the possibility to increase the speed of the siliconizing machines without any arrangements of the
30 industrial machines).

More precisely, the subject matter of the invention concerns a cellulose and/or synthetic fibre-based support of which at least one surface is coated with a layer containing at least one water-soluble polymer comprising hydroxyl or primary-
35 secondary amino functional groups, at least some of which have been functionalized beforehand with at least one organic compound;

wherein said organic compound contains:

- at least one epoxy functional group, and
- at least one R^1 group wherein R^1 is a vinyl functional ($CH_2=CH-$) group or at least one $-Si(R^2)_3$ functional group and wherein R^2 = hydrogen atom, hydroxyl, alkoxy, alkyl, and combinations thereof.

As already said, in the support according to the present invention, the hydroxyl and/or primary-secondary amino functional groups of the water-soluble polymer have been functionalized beforehand with at least one organic compound.

In a preferred embodiment, the epoxy functional group of said organic compound corresponds to a saturated three-membered cyclic ether.

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 50 to 99% by weight for purposes of their desired characteristics (density, transparency, mechanical properties).

The term synthetic fibre-based support, commonly called nonwoven, is understood to mean as a sheet or web structures bonded together by entangling fibre or filaments by a mechanical, thermal or chemical process. Nonwovens are flat, porous sheets that are made directly from separate fibres (wetlaid process) or from molten plastic particles (spunbound, meltblown or electrospinning processes). Typical fibres used in the production of nonwovens are made of: polyester (for example: polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polylactic acid), polyolefines (for example: polypropylene, polyethylene), polyamides (for example: nylon 6, 6-6, 12, 6-12), polyphenylene sulfide, polycarbonate, viscose and fibreglass.

Substrates of cellulosic and synthetic fibres can be produced and adapted in relative proportions ranging from 1 to 99% by weight for purposes of their desired characteristics. For instance, some applications may involve or require the addition of small amounts of synthetic fibres to the cellulose as a reinforcement material.

In a particular embodiment, the support is a cellulose fibre-based support.

The coating layer that contains the functionalized water soluble polymer is designed to afford silicone barrier properties to the surface of the fibre-based support.

When the water soluble polymer contains hydroxyl functional groups, the linkage between the polymer and the organic molecule is made through an ether bond with a hydroxyl functionality in position 2 (i.e.: 2-hydroxyether) (as in figure 1).

- 5 When the water soluble polymer contains primary or secondary amino functional groups, the linkage between the polymer and the organic molecule is an alkylated amine (secondary or tertiary amine) with a hydroxyl function in position 2 (i.e.: 2-hydroxyamine) (as in figure 2). In a particular embodiment, the water soluble polymer may comprise both hydroxyl and primary-secondary amino functional groups (i.e.:
10 chitosan).

In both cases (OH and NH/NH₂ containing polymers), the chemical reaction involved is an alkylation reaction where no other by-products are produced during the reaction (i.e.: water is not produced).

15

- Additionally, the coating layer comprising the water-soluble polymer may contain at least one functionalized water-soluble polymer and at least one water soluble polymer that has not been functionalized. As a result, functionalized and unfunctionalized hydroxyl or amino functional groups may be contained in the same water-soluble
20 polymer, or they may be contained in a mixture of a least two water-soluble polymers comprising different hydroxyl or amino functional groups.

- Furthermore, the coating layer that contains the functionalized water-soluble polymer may also contain other water-soluble binders, conventional additives, pigments and
25 latexes. Depending on the nature of the water soluble polymer, a suitable crosslinker can be advantageously added in the formulation in order to render the polymer water insoluble after the application of the polymer on the substrate and the drying of the product. In fact, once the coated support is dried, the water soluble polymer can become water insoluble due to its cross-linking. The skilled man in the art knows that
30 the hydrosoluble properties of a polymer can be affected when a crosslinker is added.

- Interestingly, when the organic molecule is not water soluble, the grafting reaction can still occur in water. In fact, by vigorous stirring, it is possible to create an emulsion of the organic molecule in the water solution and the grafting reaction occurs even if the
35 polymer and the reactant are not in the same phase.

In a preferred embodiment of the invention, the water-soluble polymer containing hydroxyl functional groups can advantageously be chosen from the group comprising natural and modified polysaccharides such as starch; CMC (carboxymethyl cellulose); alginate; chitosan, pectine, chitin, glycogen, arabinoxylane, cellulose and synthetic
5 polymers such as poly(vinyl alcohol); 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.

10 In a preferred embodiment, the water-soluble polymer containing hydroxyl functional groups is advantageously starch.

In another preferred embodiment, the water-soluble polymer containing hydroxyl functional groups is advantageously PVA.

15

In a preferred embodiment of the invention, the water-soluble polymer containing primary-secondary amino functional groups can advantageously be chosen from the group comprising polyethyleneimine; polyallylamine; chitosan; polyacrylamide; partially or totally hydrolyzed polyacrylamide; partially or totally hydrolyzed
20 polyvinylamine, polyamines based on amino-ethyl-piperazine; and in general big molecules containing aliphatic or aromatic polyamino functional groups as for example spermidine, spermine, diethylenetriamine, triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. This water-soluble polymer containing amino functionalities is advantageously polyethyleneimine, polyallylamine and partially or totally
25 hydrolyzed polyvinylamine.

Typically, the water soluble polymers that are grafted correspond to a molecule containing at least one element 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.

30

The molecular weight of the water soluble polymer comprising primary-secondary amino or hydroxyl functional groups preferably ranges from 1,000 to 1,000,000 a.m.u, advantageously from 50,000 to 150,000 a.m.u.

35 As already stated, the organic molecule enabling the grafting of the water soluble polymers contains at least one epoxy functionality ($-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$) as well as at least one functional group among vinylic ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), silicone hydride (Si-H), and silanol (Si-

OH) groups. The epoxy group enables the organic molecule to be grafted onto the water-soluble polymer containing hydroxyl or primary-secondary amino functions by an alkylation reaction.

- 5 In the grafting reaction reported in the present invention, the organic molecule can contain, in addition to the epoxy functional group, silanol groups (Si-OH) that are able to react with silicone after siliconizing. It is familiar to one skilled in the art that the silanol functionality can be formed from the hydrolysis of alkoxylated silanols (Si-O-R*, where R* can be a methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl etc.
- 10 functionality). The reaction concerns hydrolysis of alkoxylated silanols in water; which can be catalysed in acid or basic pH. This reaction leads to the formation of by products such as alcohols (methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol etc.). Organic molecules comprising silanol groups resulting from the *in situ* hydrolysis of alkoxylated silanol groups (Si-OR*) exhibit the same reactivity as
- 15 organic molecules comprising silanol groups (Si-OH) that therefore do not require any *in situ* hydrolysis. However, over time, alkoxylated silanols are more stable than silanols, and therefore provide a more convenient raw material reactant for the grafting reaction of the water soluble polymer.
- 20 With regards to the polymer grafting reaction involving an alkylation, carrying out the reaction in basic or acidic conditions can catalyze the alkylation. In fact, aqueous acidic conditions can enhance the activation of the oxygen atom of the epoxy group while basic conditions can enhance the activation of the nucleophile that reacts with the epoxy group. Basic pH conditions are usually preferred to the acid conditions since
- 25 it decreases the eventual formation of side-products (such as dialcohols resulting from the reaction of the epoxy group with water and subsequent inactivation of the organic molecule for the grafting reaction). Moreover, basic pH conditions are preferred due to the nature of some base polymers, such as polysaccharides, which are more stable in basic conditions compared to acid conditions. In fact, in acid pH conditions,
- 30 polysaccharides can undergo hydrolysis reaction and therefore exhibit different polymer properties, or be definitely damaged.

After the grafting reaction of the water soluble polymer with the organic molecule, such a functionalized water soluble polymer can then be coated onto the fibre-based

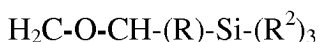
35 support using any kind of surface treatment from the coating technology. The coating layer is laid down onto the fibre-based support, thereby producing, in a single and rapid step on the industrial machine, a support exhibiting the desired functionality and

a barrier between the silicone and the support.

Therefore, the product produced by the described process presents at the web surface vinyllic or silicone hydride or silanol functionalities which enable a better anchorage of the silicone during the subsequent siliconizing step.

For the sake of simplicity, the water-soluble polymer containing hydroxyl or primary-secondary amino functionalities will be referred to by the abbreviation "PH" in the following. The terms "functionalized PH" will be used to denote the products of the reaction between PH and the organic molecule described in the preceding.

The formula of the organic molecule selected to functionalize the water-soluble polymer containing hydroxyl or primary-secondary amino functionalities is advantageously one of the following:



wherein R = linear, branched and/or cyclic carbon $-(\text{C})_x-$ chain or a polydimethylsiloxane chain $(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-)_y$ or the combination of the two $(-\text{C})_z(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-)_j$ chains that may also contains heteroatoms (X) as part of the chain structure $-\text{C}-\text{X}-\text{C}-$ or as side group of the chain structure $-\text{C}(\text{X})-$;

and wherein R^2 = hydroxyl $(-\text{OH})$; hydrogen atom (H); alkyl; alkoxy such as for example methoxy $(-\text{O}-\text{CH}_3)$, ethoxy $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$, propyloxy $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$; and combinations thereof.

In a preferred embodiment, x is comprised between 1 and 25, and more advantageously between 5 and 12.

In a preferred embodiment, y is comprised between 1 and 15, and more advantageously between 1 and 8.

In a preferred embodiment, z is comprised between 1 and 15, and more advantageously between 1 and 8.

In a preferred embodiment, j is comprised between 1 and 15, and more advantageously between 1 and 8.

In the two formulae above, “C-O-C” represents a saturated three-membered cyclic ether.

- 5 In a preferred embodiment, the $-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ group can be chosen from the group comprising $-\text{Si}(\text{OH})_3$, $-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_3)$, $-\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Si}(\text{H})_2(\text{CH}_3)$, $-\text{SiH}_3$, $-\text{Si}(\text{O R}^3)_3$, $-\text{Si}(\text{O R}^3)_2(\text{CH}_3)$, $-\text{Si}(\text{O R}^3)(\text{CH}_3)_2$, wherein R^3 are groups chosen from $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $-(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}_6\text{H}_6$ and combinations thereof.
- 10 In a preferred embodiment of the invention, the organic molecules used for the grafting reaction of the water soluble polymer can be preferably one of the following compounds: 2-vinyloxyrane, 1,2-epoxy-4-pentene 1,2-epoxy-5-hexene, 1,2-epoxy-6-heptene, 1,2-epoxy-7-octene, 1,2-epoxy-8-nonene, 1,2-epoxy-9-decene, 1,2-epoxy-10-undecene, 1-allyloxy-2,3-epoxypropane, 1-allyloxy-3,4-epoxybutane, 1-allyloxy-2,3-epoxypentane, 1-allyloxy-2,3-epoxyhexane, 1-allyloxy-2,3-epoxyheptane, 1-allyloxy-2,3-epoxyoctane, 1-allyloxy-2,3-epoxynonane, 1-allyloxy-2,3-epoxydecane, 1-allyloxy-2,3-epoxyundecane, glycidoxypropyl trimethoxysilane, glycidoxypropyl triethoxysilane, glycidoxypropyl trisiloxane.
- 15 20 Said organic molecule is advantageously 1,2-epoxy-9-decene or 1-allyloxy-2,3-epoxypropane.
- In a preferred embodiment, said organic molecule represents between 0.1% and 20% by weight of the weight of the PH, more advantageously between 0.1% and 10% and even more advantageously between 0.1% and 5%. Even more advantageously, the organic molecule represents 1% by weight of the weight of the PH. The control of the grafting rate thus enables the silicone anchorage to be controlled afterwards, and this is assisted by the presence of the vinylic or silicone hydride or silanol functionality.
- 25 30 The functionalized PH preferably accounts for at least 1 % by weight of the layer coated onto the cellulose and/or synthetic fibre-based support, advantageously at least 5 %, and even more advantageously between 20 and 100%.

The cellulose layer that forms the support according to the invention typically exhibits a weight ranging from 30 to 160 g/m², preferably from 55 to 140 g/m², and most advantageously in the order of 58 g/m². In a particular embodiment, the weight of the support corresponds to the weight of the fibres. At least one surface of this support is coated with the described coating layer in a quantity of 0.2 to 20 g/m², preferably 1 g/m².

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

- 10 - formation of a cellulose and/or synthetic fibre-based sheet; with or without a parchementizing process.
- functionalization of at least one water soluble polymer comprising hydroxyl or primary-secondary amino functional groups, by grafting at least one organic molecule comprising at least one epoxy group and at least one R¹ functional group wherein R¹ 15 can be chosen from a vinyl group, or at least one -Si(R²)₃ functional group and wherein R² = hydrogen atom, hydroxyl, alkoxy, alkyl, and combinations thereof. Said organic molecule is able to form covalent bonds with the hydroxyl or primary-secondary amino functional groups of the PH.
- coating the cellulose and/or synthetic fibre support, by methods known to one skilled 20 in the art, with at least one functionalized PH; this step will advantageously be carried out at a temperature between 20 and 95°C, preferably between 50 and 70°C.
- calendering or supercalendering the support if required.

In a particular embodiment of the invention, a chloro-hydrin compound can be used as precursor of the organic molecule. Indeed, the chloro-hydrin compound reacts in basic conditions to form an epoxy compound. The water soluble polymer is therefore still grafted with a molecule containing an epoxy functional group. The conversion from the chloro-hydrin functional group to the epoxy group can be carried out before or during the grafting reaction.

30 Still according to this particular embodiment, an organic molecule comprising an epoxy group can be obtained from a compound containing a chloro-hydrin group, in aqueous alkaline conditions. In fact, the chloro-hydrin easily reacts with water in alkaline conditions. However, it can be converted to epoxy and therefore be 35 "activated" by a pre-chemical reaction. The chloridric acid which is a by-product of this pre-reaction and it can be converted to a salt (for example sodium chloride, thanks to the alkaline conditions obtained by the addition of sodium hydroxide). The organic

molecule comprising an epoxy group and obtained from the chloro-hydrin precursor exhibits the same reactivity as an organic molecule comprising an epoxy group that does need to be pre-activated. The chloro-hydrin precursor can be advantageous in that it is more chemically stable over time and it exhibits lower toxicity as compared to epoxy compounds.

According to a preferred method, the PH is functionalized at a temperature between 20 and 95°C, preferably between 80 and 95°C, in aqueous phase, and eventually in the presence of an organic or an inorganic acid or base as catalyst. In fact, adding an organic or an inorganic acid or base may be necessary when the PH is not already acidic or basic.

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

The present invention relates as well to a cellulose and/or synthetic fibre-based support of which at least one surface is coated with a layer containing at least one water-soluble polymer comprising hydroxyl or primary-secondary amino functional groups, at least some of which have been functionalized beforehand or after the step of coating with at least one organic compound. Said organic compound contains:

- at least one epoxy functional group, and
- at least one R^1 group wherein R^1 is a vinyl group or at least one $Si-(R^2)_3$ functional group and wherein R^2 = hydrogen atom, hydroxyl, alkoxy, alkyl, and combinations thereof.

Additionally, the present invention concerns the process associated to this support.

Generally, a cellulose and/or synthetic fibre-based support according to the invention will be treated in a siliconizing step for use in supports, for instance, for self-adhesive labels, adhesive tapes and vegetable parchment for example. It will be siliconized by any of the methods known to one skilled in the art.

In general, the present invention consists in the functionalization of a water soluble polymer containing amino or hydroxyl functional groups with a molecule having an epoxy function by using a water based process, and in applying the functionalized polymer on a cellulose and/or synthetic fibre-based support by a water based coating technique. The present invention is in contrast to the prior art; which consisted in grafting a molecule directly (or dissolved in organic solvents) onto the cellulosic support or in the pre-grafting a molecule on a polymers using reactions in organic solvents and then coating the resulting grafted polymers on the cellulosic substrate.

10 EXEMPLARY EMBODIMENTS OF THE INVENTION

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

15

Figure 1 represents the alkylation reaction, in an aqueous medium at a basic or acid pH, between a water soluble polymer containing hydroxyl functionalities and an organic molecule comprising both an epoxy function and a functional group among, for instance, Si-H, Si-OH, or vinyl. In this particular case, starch is the water soluble polymer containing hydroxyl functionalities while the molecule having an epoxy functionality refers to the general formula: $H_2C-\underline{O}-CH-(R)-R^1$.

20

Figure 2 represents the alkylation reaction, in an aqueous medium at a basic or acid pH, between a water soluble polymer containing primary and/or secondary amino functionalities and an organic molecule comprising both an epoxy function and a functional group among, for instance, Si-H, Si-OH, or vinyl. In this particular case, polyethyleneimine is the water soluble polymer containing primary and secondary amino functionality while the molecule having an epoxy functionality refers to the general formula: $H_2C-\underline{O}-CH-(R)-R^1$.

30

EXAMPLES

Method for preparing the glassine according to the invention:

35 A sheet consisting of 100% cellulose fibres is prepared by methods known to one skilled in the art. The support used in the examples is the commercial product Silca Classic Yellow 59g/m² (from Ahlstrom); for the production of the samples described

in the examples, the support has not been coated with the standard formulation but with the formulations reported in the examples 1 and 2. In the case of the standard paper, the commercial grade Silca Classic Yellow has been used as such.

- 5 Off-line from the industrial machine, the water soluble polymer containing primary-secondary amino or hydroxyl functionalities is functionalized with an organic molecule by using the methods of examples 1 and 2. After the functionalization reaction, the polymer solution can be mixed with other products commonly used in this application (for example: clays, pigments, latexes, polymers and/or additives), diluted
10 with water to the desired solid content and sent to the industrial machine for the coating step.

The mixture containing the functionalized water soluble polymer is then applied to a surface of the support by coating (1 g/m^2), preferably by metering-size-press.

15

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

EXAMPLE 1:

- 20 Functionalization reaction of a water soluble polymer containing primary and/or secondary amino functionalities and preparation of the coating recipe

In the present example, polyethyleneimine is the polymer containing primary and/or secondary amino functionalities since it contains both functionalities on the same polymer structure.

25

- The commercial polyethyleneimine *Polymin P* (from Basf) is delivered as a water solution with a solid content of 50% w/w. In order to decrease the viscosity of the solution, *Polymin P* is diluted with water at a solid content of 20%. For the grafting reaction, an amount of 2% w/w of pure 1,2-epoxy-9-decene (from Sigma-Aldrich),
30 compared to the weight of dry *Polymin P*, is slowly added to the polymer solution under vigorous stirring. The organic molecule 1,2-epoxy-9-decene is a liquid which is not soluble in water, so a vortex is required to create an emulsion of 1,2-epoxy-9-decene in the polymer solution, forming a cloudy solution. Due to the fact that *Polymin P* in solution already has a pH between 11 and 13, the addition of a base in order to
35 increase the pH to catalyze the reaction is not required. The solution is heated to 90°C and maintained at this temperature under stirring for one hour. Subsequently, the pH of the solution is neutralized by addition of a water solution of sulphuric acid.

Afterwards, 20% w/w of CMC and 5% w/w of glyoxal compared to the weight of *Polymin P* are added to the solution. The solution is then diluted with water to a final solid content of 8% w/w. Finally, the solution is transferred to the coating apparatus for the coating step. CMC is added in the coating formulation as a viscosity modifier to
5 improve the film forming properties and the water retention of the coating formulation. Glyoxal is added as a cross-linking agent for the coating formulation.

EXAMPLE 2:

10 Functionalization reaction of a water soluble polymer containing hydroxyl functionalities and preparation of the coating recipe

In the present example, PVA, *Celvol 20/99* (Celanese), is the representative polymer containing hydroxyl functionalities. *Celvol 20/99* is delivered as a powder. A dispersion of PVA is produced in water by vigorous stirring. It is then heated up to
15 95°C in order to completely dissolve PVA in water. A clear solution with a solid content of 12% is obtained. A solution of sodium hydroxide is added to the PVA solution in order to reach a pH value between 11 and 13. For the grafting reaction, an amount of 2.5% w/w of pure 1,2-epoxy-9-decene (from Sigma-Aldrich), compared to the weight of dry *Polymin P*, is slowly added to the polymer solution under vigorous
20 stirring. The organic molecule 1,2-epoxy-9-decene is a liquid which is not soluble in water, so a vortex is required to create an emulsion of 1,2-epoxy-9-decene in the polymer solution, forming a cloudy solution. The solution is heated to 90°C and maintained at this temperature under stirring condition for three hours. Subsequently, the pH of the solution is neutralized by addition of a water solution of sulphuric acid.
25 Afterwards, 10% w/w of CMC and 5% w/w of glyoxal compared to the weight of PVA are added to solution. The solution is then diluted with water to afford a final solid content of 8% w/w. Finally, the solution is transferred to the coating apparatus for the coating step.

30

EXAMPLE 3:

Silicone anchorage of Low temperature curing (LTC) silicone systems

Standard glassine (STD) and the glassine produced by the methods reported in examples 1 (EX1) and 2 (EX2) have been siliconized with LTC silicones. The silicone
35 anchorage results have been compared. In order to assess the silicone anchorage, a standard test called rub-off test has been performed; this test is an abrasion test in which a sample of siliconized paper, pressed under a weight, is dragged on an abrasive

textile. The silicone layer at the surface of the sample can be removed by the rubbing. By measuring the amount of silicone onto the samples before and after the rubb-off test, it is possible to obtain a percentage of silicone that remains on the samples. The rub-off percentage 0% indicates that all the silicone has been removed from the sample, very poor adhesion; the rubb-off percentage 100% indicates that all the silicone remained on the sample, the adhesion is ideal. For the release application, the rub-off value of 75% is commonly considered as the bottom limit for silicone anchorage. The following silicone formulation has been used in this example:

10 LTC silicone formulation bath:

Polymer: D920 (from Wacker) – 18.07 g

Cross-linking agent: XV 525 (from Wacker) – 1.43 g

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

Deposit: 0.9 g/m²

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

Table 1 shows that STD has a rub-off value of 18% (very poor adhesion of the silicone), whereas EX1 and EX2 have respectively rub-off values of 96% and 97% (both samples have very good adhesion properties for LTC silicone systems). So, in the case of standard glassine the LTC silicone cannot be used due to the poor adhesion of the silicone system to the substrate; on the contrary, LTC silicone systems can be used on glassine produced by the methods reported in the present invention.

Sample	STD	EX1	EX2
Rub-off value	18%	96%	97%

Table 1

25

EXAMPLE 4:

Silicone anchorage dependence on the amount of catalyst (i.e.: Platinum) in the silicone formulation

30 For thermal cured silicone systems used in release industry, the catalyst used is an organometallic compound of platinum. Due to the high price of platinum, there is a strong interest in reducing its amount in the silicone formulation. The first problem observed when a reduced amount of catalyst is used is a poor anchorage of the silicone to the substrate.

Standard glassine (STD) and the glassine produced by the methods reported in examples 1 (EX1) and 2 (EX2) have been siliconized with a standard silicone formulation by using two different amounts of catalyst in the silicone formulation, and the silicone anchorage on different substrates has been tested. In order to evaluate the silicone anchorage, the rub-off test (described in example 3) has been performed. For the tests the following silicone formulations have been used:

Standard silicone formulation bath:

Polymer: 11367 (from Bluestar) – 50 g

10 Cross-linking agent: 12031 (from Bluestar) – 2.9 g

Catalyst (60 ppm Platinum): 12070 (from Bluestar) – 1.56 g; or (30 ppm Platinum): 12070 – 0.78 g

Deposit: 0.9 g/m²

Cross-linking for 10 seconds at 160°C in ventilated drying kiln

15

As it is possible to observe in table 2, an satisfactory rate of silicone anchorage is obtained for all samples when the silicone formulation contains 60 ppm of platinum. On the contrary, when the amount of platinum is decreased to 30 ppm, the silicone anchorage of samples EX1 and EX2 remains very good but the anchorage of STD is poor.

20

	STD	EX1	EX2
Rub-off (60ppm of Platinum)	90%	95%	98%
Rub-off (30ppm of Platinum)	54%	91%	93%

Table 2

CLAIMS

1. A cellulose and/or synthetic fibre-based support of which at least one surface is coated with a layer containing at least one water-soluble polymer comprising hydroxyl or primary-secondary amino functional groups, at least some of which have been functionalized beforehand with at least one organic compound; wherein said organic compound contains:
- at least one epoxy functional group, and
 - at least one R^1 group wherein R^1 is a vinyl functional group or at least one $Si(R^2)_3$ functional group and wherein R^2 = hydrogen atom, hydroxyl, alkoxy, alkyl, and combinations thereof.
2. The cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in claim 1, wherein the fibre-based support is a cellulose support.
3. The cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in claim 1, wherein the water-soluble polymer having hydroxyl functional groups is selected from the group comprising natural and modified polysaccharides such as starch; CMC; alginate; chitosan, pectine, chitin, glycogen, arabinoxylane, cellulose and synthetic polymers such as poly(vinyl alcohol), 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.
4. The cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in claim 1, wherein the water-soluble polymer having hydroxyl functional groups is starch.
5. The cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in claim 1, wherein the water-soluble polymer having primary-secondary amino functional groups is selected from the group comprising polyethyleneimine; polyallylamine; chitosan; polyacrylamide; partially or totally hydrolyzed polyacrylamide; partially or totally hydrolyzed polyvinylamine and polyamines based on amino-ethyl-piperazine.

6. The cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in claim 1, wherein the organic molecule corresponds to any of the following formulae:
$$\text{H}_2\text{C}-\underline{\text{O}}-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}=\text{CH}_2$$
$$\text{H}_2\text{C}-\underline{\text{O}}-\text{CH}(\text{R})-\text{Si}(\text{R}^2)_3$$
- 5 wherein R = linear, branched and/or cyclic carbon chain or polydimethylsiloxane chain that may contain heteroatoms, and R^2 = hydrogen atom, hydroxyl, alkoxy, alkyl, and combinations thereof.
7. The cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in claim 1, wherein
10 said organic molecule is preferably one of the following molecules: 2-vinyloxyrane, 1,2-epoxy-4-pentene 1,2-epoxy-5-hexene, 1,2-epoxy-6-heptene, 1,2-epoxy-7-octene, 1,2-epoxy-8-nonene, 1,2-epoxy-9-decene, 1,2-epoxy-10-undecene, 1-allyloxy-2,3-epoxypropane, 1-allyloxy-3,4-epoxybutane, 1-allyloxy-2,3-epoxypentane, 1-allyloxy-2,3-epoxyhexane, 1-allyloxy-2,3-epoxyheptane, 1-allyloxy-2,3-epoxyoctane, 1-allyloxy-2,3-epoxynonane, 1-allyloxy-2,3-epoxydecane, 1-allyloxy-2,3-epoxyundecane, glycidoxypentyl
15 trimethoxysilane, glycidoxypentyl triethoxysilane, glycidoxypentyl trisiloxane.
8. The cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in claim 1, wherein
20 said organic molecule represents between 0.1 and 20% by weight of the water-soluble polymer, preferably 1%.
9. The cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in claim 1, wherein
25 the functionalized water-soluble polymer accounts for at least 1 % by weight of the layer coated onto the fibre-based support, advantageously between 20 and 100%.
10. The cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in claim 1, wherein
30 the layer coated onto the fibre-based support is deposited in a quantity of 0.2 to 20 g/m^2 , preferably 1 g/m^2 .
11. The cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in claim 1, wherein
35 the weight of the fibres ranges from 30 to 160 g/m^2 , advantageously from 55 to 140 g/m^2 , and preferably in the order of 58 g/m^2 .

12. A method for producing a cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in any of claims 1 to 10, comprising the following steps:
- formation of a cellulose and/or synthetic fibre-based sheet with or without a parchementizing process;
 - 5 - functionalization of a least one water-soluble polymer comprising hydroxyl or primary-secondary amino functional groups by grafting at least one organic molecule comprising at least one epoxy group and at least one R^1 functional group wherein R^1 can be chosen from a vinyl group, or at least one $-Si(R^2)_3$ functional group and wherein R^2 = hydrogen atom, hydroxyl, alkoxy, alkyl, and combinations thereof;
 - 10 - coating the cellulose and/or synthetic fibre-based support with at least one functionalized water-soluble polymer;
 - calendering or supercalendering of the support if required.
- 15 13. The method as recited in claim 11, wherein the organic molecule is prepared from a chloro-hydrin precursor.
14. The method as recited in claim 11, wherein the water-soluble polymer is functionalized at a temperature between 20 and 95°C, preferably between 80 and 95 °C, in an aqueous medium and eventually in the presence of an organic or inorganic acid or base.
- 20 15. The method as recited in claim 11, wherein the coating techniques 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, liquid application system (LAS) coating, kiss coating, foam coating, and any surface coating application process.
- 25 30 16. The method as recited in claim 11, wherein the coating of the cellulose and/or synthetic fibre-based support is carried out at a temperature between 20 and 95°C, preferably between at 50 and 70°C.
- 35 17. Use of the cellulose and/or synthetic fibre-based support as recited in any of claims 1 to 10 for siliconization.

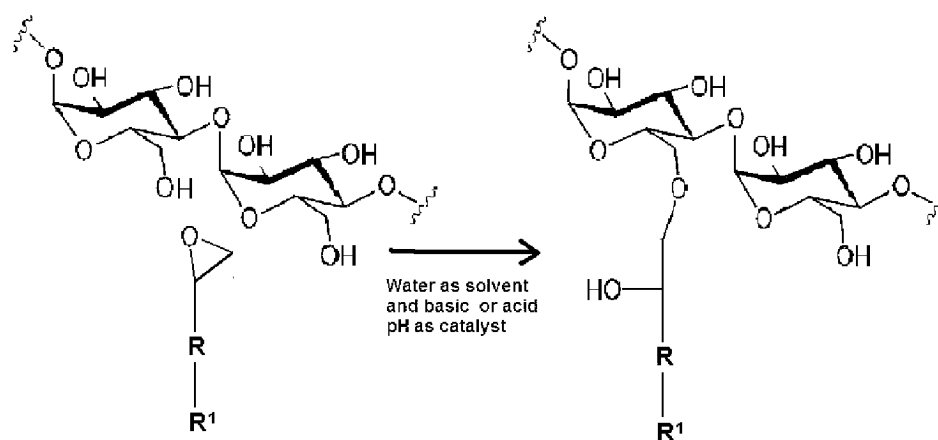


Figure 1

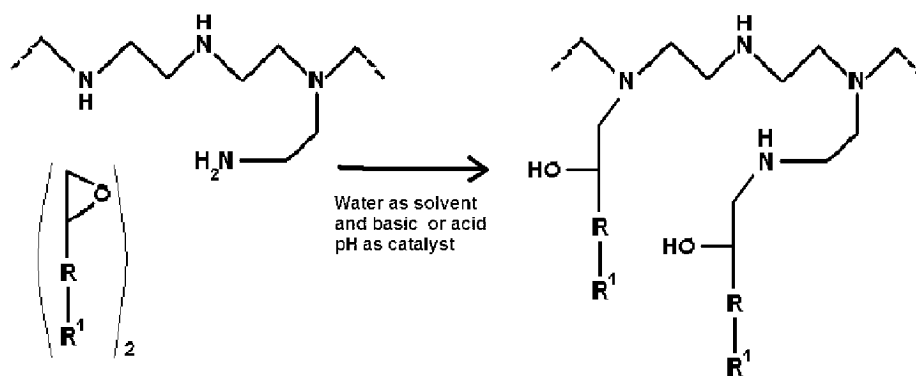


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI2012/050744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

IPC: D21H, B41M, B32B

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

FI, SE, NO, DK

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

EPO-Internal, WPI, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004101887 A2 (RAISIO CHEM LTD et al.) 25 November 2004 (25.11.2004) claims 1, 7, 8, 19	1-17
P,X	US 2012183771 A1 (FANTINI DIEGO) 19 July 2012 (19.07.2012)	1-17



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 application or patent 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

20 December 2012 (20.12.2012)

Date of mailing of the international search report

27 December 2012 (27.12.2012)

Name and mailing address of the ISA/FI
National Board of Patents and Registration of Finland
P.O. Box 1160, FI-00101 HELSINKI, Finland

Facsimile No. +358 9 6939 5328

Authorized officer

Heimo Koskinen

Telephone No. +358 9 6939 500

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FI2012/050744

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members(s)	Publication date
WO 2004101887 A2	25/11/2004	US 2007054068 A1	08/03/2007
		EP 1636420 A2	22/03/2006
		CN 1791721 A	21/06/2006
		CA 2523064 A1	25/11/2004
		FI 20030734 A	17/11/2004
US 2012183771 A1	19/07/2012	MX 2012009213 A	23/08/2012
		HU 4052U U	30/01/2012
		CN 202412832U U	05/09/2012
		TW M424241U U	11/03/2012
		TW 201137012 A	01/11/2011
		IT MI20110062U U1	24/08/2011
		DE 202011003029U U1	01/08/2011 20/09/2011
		FI 9393U U1	21/03/2012
		AR 080231 A1	31/10/2012
		CN 102762793 A	01/09/2011
		CA 2786827 A1	02/08/2012
		AU 2011219669 A1	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI2012/050744

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.

D21H 27/00 (2006.01)

D21H 19/10 (2006.01)

B32B 27/10 (2006.01)

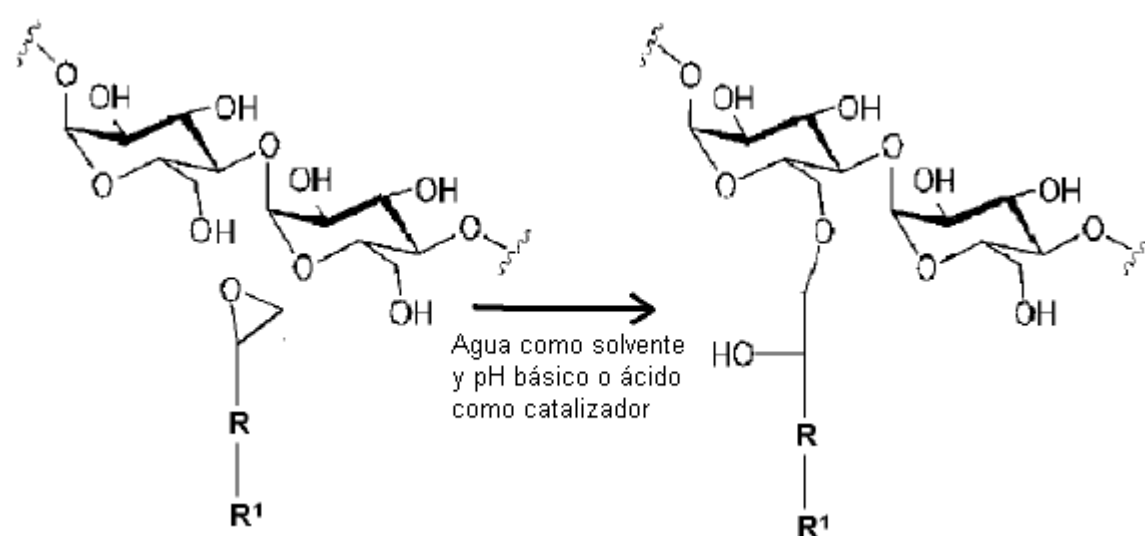


Fig. 1

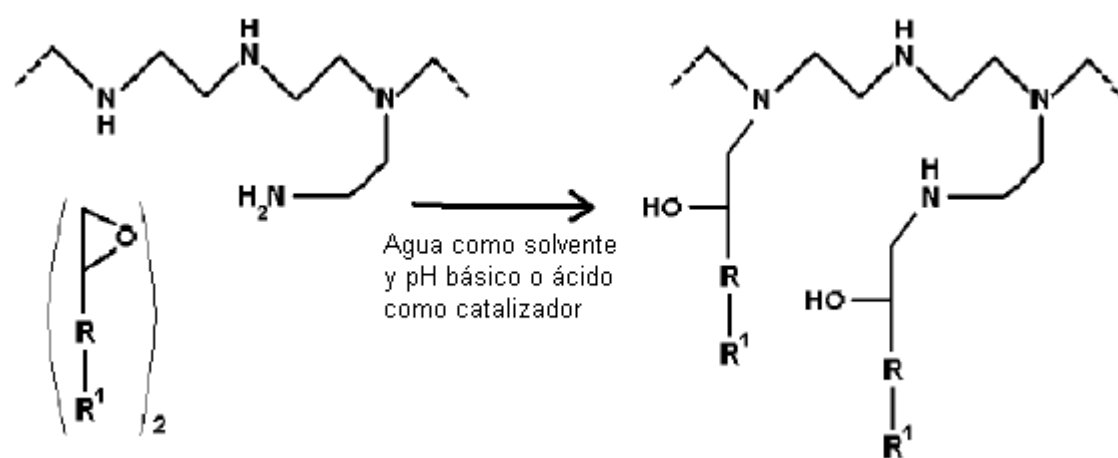


Fig. 2

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

SEPPO LAINE OY
Itämerenkatu 3 B
FI-00180 Helsinki
FINLANDE

Date of mailing (<i>day/month/year</i>) 06 December 2013 (06.12.2013)	
Applicant's or agent's file reference AHL 6 PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/FI2012/050744	International filing date (<i>day/month/year</i>) 20 July 2012 (20.07.2012)

1. The following indications appeared on record concerning:			
☒ the applicant	☐ the inventor	☐ the agent	☐ the common representative
Name and Address AHLSTROM CORPORATION Alvar Aallon katu 3 C FI-00100 Helsinki Finland		State of Nationality FI	State of Residence FI
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:			
☒ the person	☐ the name	☐ the address	☐ the nationality ☐ the residence
Name and Address MUNKSJÖ OYJ Kasarmikatu 46-48 FI-00130 Helsinki Finland		State of Nationality FI	State of Residence FI
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:			
4. A copy of this notification has been sent to:			
☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority		
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned		
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned		
	☐ other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Tholle Peter e-mail pt03.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 03
Facsimile No. +41 22 338 70 80	

P A T E N T S

CESION

El (los) suscrito (s)

en consideración al pago de la suma de
(.....), que he(mos)
recibido, por el presente documento cedo
(cedemos) a

una compañía constituida de conformidad con las
leyes de

con oficinas en

todos los derechos y títulos sobre la invención
denominada

EL CESIONARIO firma también el presente y
declara que acepta dicha cesión

Dado y firmado hoy

en

ASSIGNMENT

The undersigned
Diego FANTINI

in consideration of the sum of
(.....), the receipt of which
is hereby acknowledged, by these presents do sell,
assign and transfer unto
Munksjö Oyj

a corporation organized under the laws of
Finland

having a place of business at
Kasarmikatu 46-48
00130 Helsinki
Finland

all rights and title to the invention related to
Fibre-based support containing a layer of a
functionalized watersoluble polymer, method of
production and use thereof

THE ASSIGNEE signs these presents and declares
that accepts the aforesaid assignment

Given and signed this 9/01/2014
in PONT EVISQUE



Diego FANTINI

Munksjö Oyj



CASTELLANOS & Co.
INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

CALLE 94 A No. 7 A – 09 / P.O. BOX 6349
PHONE (57 1) 756 07 70 / FAX (57 1) 755 01 58
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
castellanos@castellanosyco.co

COLOMBIA

PODER

El (los)

Domiciliados en

Nombran por el presente a **XIMENA CASTELLANOS A. y/o MARGARITA CASTELLANOS A.** abogadas con oficinas en la Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-Colombia para y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad Industrial e intelectual y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso –administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:

- a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fabrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos;
- b) Para la obtención de protección de variedades vegetales
- c) Para la obtención de registros sanitarios;
- d) Para la obtención de registros de derechos de autor.
- d) Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso - administrativos que promovamos o se nos promuevan.

Pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados sustituir éste mandato entre los apoderados, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extra-judiciales. .

Finalmente, este poder ratifica la validez de todos los actos y solicitudes que, a nombre de la poderdante hubieren realizado los apoderados en relación con las facultades anteriormente enumeradas, antes de la suscripción del presente poder

Dado y firmado hoy

en *Apprien, le 3/01/2014*
por *Helène Villaine*



POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned Munksjö Oyj

Of Kasarmikatu 46-48, 00130 Helsinki, Finland

hereby grant(s) Power of Attorney to **XIMENA CASTELLANOS A. and for MARGARITA CASTELLANOS a.** attorneys residing at Calle 94A No. 7A-09, Bogotá- Colombia, to

and to obtain the protection of my (our) Intellectual Property, for which purpose we authorize the said attorneys to represent us before any authorities, or persons, specially those, administrative, contentious and judicial, in all matters concerning the following:

- a) Obtainment of patents, models and designs, registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of trade names and ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights;
- b) For the obtainment of plant variety protection
- c) For the obtainment of Sanitary registrations;
- d) For the obtainment of copyright registrations
- d) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us;

In all the above matters they may substitute this power of attorney within the appointed attorneys, compromise, cancel, receive, withdraw, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact in or out of court.

Finally, this power of attorney ratifies the validity of all acts and applications made by the representatives in the name of the signatory of this power of attorney, with regard to the faculties above given, before the execution of the present power of attorney.

Given and signed this

in *Apprien, le 3/01/2014*
by *Helène Villaine*



CASTELLANOS & Co.
INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

CALLE 94 A No. 7 A – 09 / P.O. BOX 6349
PHONE (57 1) 756 07 70 / FAX (57 1) 755 01 58
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
castellanos@castellanosyco.co

COLOMBIA

CASTELLANOS & Co.
INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

CALLE 94 A No. 7 A - 09 / P.O. BOX 6349
PHONE (57 1) 756 07 70 / FAX (57 1) 755 01 58
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
castellanos@castellanosyco.co

RESUMEN

Un soporte basado en fibras celulósicas y/o sintéticas en el que por lo menos una superficie está recubierta con una capa que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble que comprende grupos funcionales hidroxilo o amino primario-secundario, de los cuales por lo menos algunos han sido funcionalizados previamente con por lo menos un compuesto orgánico que comprende por lo menos un grupo funcional epoxi y por lo menos un grupo R^1 , siendo R^1 un grupo funcional vinilo o por lo menos un grupo funcional $-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ y en el que $\text{R}^2 =$ un átomo de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi, alquilo y combinaciones de éstos.

