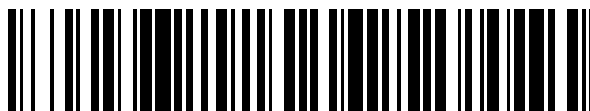


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 314**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2011 E 11706857 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2539505**

54 Título: **Soporte basado en fibras celulósicas que contiene una capa de PVA modificado y procedimiento para su fabricación y utilización**

30 Prioridad:

23.02.2010 FR 1051283

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

26.12.2014

73 Titular/es:

MUNKSJÖ OYJ (100.0%)
Kasarmikatu 46-48
00130 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

DUFOUR, MENNO;
FANTINI, DIEGO y
GAUTHIER, GILLES

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 449 314 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Soporte basado en fibras celulósicas que contiene una capa de PVA modificado y procedimiento para su fabricación y utilización

SECTOR DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un nuevo soporte basado en fibras celulósicas y al procedimiento de fabricación del mismo. Se refiere además a la utilización del soporte para siliconado.

El campo de aplicación de la presente invención se refiere a soportes destinados a el siliconado de todo tipo de productos autoadhesivos, tales como etiquetas sensibles a la presión o cintas adhesivas, para la industria de los sobres, equipos de pesada/asignación de precio, productos de higiene femenina o aplicaciones gráficas, para pergamino vegetal y papel a prueba de grasa, representando ello una selección no limitativa de aplicaciones.

ESTUDIO DE LA TÉCNICA RELACIONADA

Los soportes que tienen que ser siliconados deben poseer ciertas características que se definen por adelantado de acuerdo con la aplicación final para la que se destinan. De este modo, una vez que han sido siliconados, los soportes deben garantizar dos funciones básicas: deben proteger los productos autoadhesivos antes de su utilización y deben ser capaces de una transferencia perfecta del adhesivo cuando se retira.

Estos soportes consisten en general en un sustrato a base de celulosa recubierto con una capa de agentes adhesivos solubles en agua, látex y pigmentos. Pueden ser fabricados por recubrimiento, prensado de acabado o procedimientos de prensado con calibrado. Estos diferentes procedimientos de depósito son todos ellos conocidos por los técnicos en la materia, y son realizados en una etapa de calandrado o supercalandrado.

Las propiedades principales requeridas en la fabricación de dichos soportes basados en fibras celulósicas comprenden resistencia mecánica, anclaje de las siliconas, desprendimiento de las siliconas y transparencia.

Dependiendo, en particular, del mercado al que se destina, se pone más o menos énfasis en la transparencia del soporte. Por ejemplo, el mercado de peso/precio requiere soportes más transparentes que el mercado de los sobres.

La persistencia de la silicona debe proporcionar un adecuado recubrimiento superficial y debe facilitar una protección uniforme. Este objetivo se consigue de manera general con una cantidad de silicona del orden de 1 a 2 g/m². No obstante, es importante poder limitar la cantidad de silicona requerida sin perder las capacidades de recubrimiento a efectos de evitar posibles riesgos de costes adicionales.

El coste y la reactividad de las siliconas requieren que el soporte sobre el que están aplicadas cumpla una determinada serie de criterios.

En primer lugar, la estructura química del soporte no debe impedir que el sistema de silicona se reticule, es decir, la reacción de poliadición entre los grupos funcionales vinílicos de las resinas de silicona y los grupos funcionales de hidrógeno siloxano del agente reticulante. A continuación, es necesario que el soporte proporcione un anclaje perfecto de las siliconas a la superficie. Además, considerando el elevado coste de la silicona, es importante que la cantidad de silicona depositada sobre el soporte sea lo menor posible. Para ello, el soporte tiene que formar una barrera y limitar, por lo tanto, en la mayor medida posible, la penetración de la silicona dentro del soporte. Igualmente, la superficie del soporte tiene que ser lo más regular posible para permitir una aplicación homogénea de la silicona.

En otras palabras, el primer problema que se presenta es la forma de desarrollar un soporte que permita simultáneamente un anclaje eficaz y un reticulado óptimo de la silicona reduciendo todavía simultáneamente en la mayor medida posible, la penetración de dicha silicona dentro del propio soporte.

Por lo tanto, la etapa de siliconado depende del soporte, pero también de la silicona y del agente de reticulación utilizado. Los procedimientos de siliconado se definen de acuerdo con la forma de reticulación de la silicona, y esta se divide en dos categorías, siendo la primera las siliconas que son reticuladas por radiación UV o haces de electrones, y la segunda las siliconas de "reticulado térmico". Dado que la primera categoría es menor explotable, tanto desde el punto de vista técnico como el punto de vista financiero, las siliconas térmicamente reticuladas representan el mercado más importante.

Las siliconas son reticuladas térmicamente haciendo pasar el soporte, recubierto por siliconas de antemano, por una estufa. La temperatura de la estufa debe ser tal que la superficie del soporte alcance la temperatura a la que tiene lugar el reticulado de la silicona. A efectos de posibilitar el reticulado a una temperatura más baja, se han desarrollado siliconas que se llaman "siliconas LTC" (curado a baja temperatura). En la actualidad, hay nuevos sistemas de siliconas en el mercado: sistemas de curado rápido con menor contenido de catalizador (es decir, platino). Las personas que se encuentran en el negocio de los autoadhesivos utilizan el término de "curado" cuando

hablan de la reacción de reticulación de la silicona. El rango de temperaturas al que tiene lugar el reticulado con siliconas LTC está comprendido entre 60 y 100°C en vez de 110 y 150°C para las siliconas convencionales. No obstante, la desventaja principal de la utilización de siliconas LTC es que la silicona reticulada presenta un anclaje muy reducido sobre el soporte.

Existen esencialmente cuatro tipos de soporte que se brindan a el siliconado, siendo estos los papeles “recubiertos”, pergamino vegetal, papel cristal, y papel a prueba de grasa.

Los papeles “recubiertos”, llamados CCK (“Clay Coated Kraft”), se obtienen por depósito de, como mínimo, una capa de recubrimiento a base de una mezcla que contiene pigmentos (arcilla, carbonato cálcico, por ejemplo) y aglomerantes (almidón, alcohol polivinílico, látex) sobre un soporte basado en fibras celulósicas. Para obtener una persistencia satisfactoria, la capa de recubrimiento es creada de manera típica en una cantidad de 5 a 12 g/m². El soporte es calandrado a continuación. En general, los papeles recubiertos son diseñados particularmente para aplicaciones en sobres, etiquetas, higiene, y aplicaciones gráficas...

El papel de pergamino vegetal es un papel fabricado haciendo pasar una hoja “al agua” (“waterleaf”) (hoja de papel completamente sin apresto, y que tiene una baja resistencia al agua), fabricada a partir de pulpa de madera química mediante un baño de ácido sulfúrico, o (en algunos casos) cloruro de zinc, en condiciones establecidas de tiempo, temperatura, y similares. El papel tratado es lavado a continuación de manera completa a efectos de eliminar el ácido o sal de zinc, después de lo cual se seca. El producto químico disuelve parcialmente o gelatiniza el papel, que entonces es regenerado cuando el producto químico es diluido por el lavado. Esto forma un papel muy resistente, rígido, con un aspecto algo parecido a un pergamino real. Dado que el papel tratado de esta manera tiene tendencia a resultar frágil y a arrugarse en el secado, se trata frecuentemente con un agente plastificante, usualmente con glicerina o glucosa.

Este pergamino vegetal puede ser dotado a continuación de recubrimiento con silicona (en general un sistema de siliconas basado en agua), por un lado, o por ambos lados. El recubrimiento de silicona puede tener lugar en la línea de formación del pergamino, o en un aparato de recubrimiento separado para producir pergamino vegetal desprendible. Este papel desprendible tiene una serie de aplicaciones en embalaje, almacenamiento, y restauración, en la industria de los materiales compuestos, en prensas de montaje en seco, y en elementos laminares para impresión. Resiste el calor. Nada se pega al mismo.

El papel cristal es un producto más refinado que el papel recubierto por arcilla. El proceso por el que se fabrica difiere también por el proceso utilizado para formar el recubrimiento. En realidad, la película se forma en una prensa de acabado o un procedimiento de recubrimiento por prensa de acabado con calibre y en la etapa final, el calandrado es sustituido por supercalandrado. Como resultado, el producto obtenido es más denso. También tiene mayor resistencia mecánica y transparencia que el papel recubierto de arcilla. El papel cristal es menos estable dimensionalmente que el papel recubierto de arcilla. La mezcla utilizada para recubrimiento de soporte de celulosa está compuesta por aglomerantes solubles en agua que tienen naturaleza de formación laminar (tales como almidón, alcohol polivinílico (PVA) y carboximetil celulosa (CMC)), y frecuentemente un agente viscosificante (CMC). El peso del recubrimiento es del orden de 1 a 2 g/m² sobre cada cara.

El papel a prueba de grasas es similar al papel cristal en términos de proceso en máquina, excepto que la capa de silicona puede ser aplicada en la máquina de fabricación de papel utilizando una emulsión de silicona basada en agua. Las aplicaciones finales son las de envasado, almacenamiento, y restauración. Los problemas técnicos que se encuentran en la técnica anterior están asociados principalmente a la transparencia del soporte, anclaje de la silicona sobre el soporte y el reticulado de la silicona. Las cantidades de silicona y catalizador (es decir, platino) utilizadas en la etapa de siliconado deben ser también limitadas a causa del elevado coste de esta sustancia.

Con anterioridad, los cambios en los procedimientos de siliconado, en particular por reducción de la cantidad de catalizador (es decir, platino) utilizado o por utilización de siliconas LTC han tenido como resultado dificultades con respecto al anclaje de la silicona.

El documento WO2005/071161 describe un papel cristal dotado de un recubrimiento con un compuesto que consiste principalmente en PVA. Este soporte basado en celulosa es funcionalizado a continuación por injerto en el mismo de una molécula orgánica que contiene una función vinílica y una función de haluro ácido. Las funcionalidades hidroxilo del sustrato reaccionan con el haluro ácido de la molécula orgánica, creando enlaces covalentes entre ellos. La función vinílica terminal de la cadena posibilita un buen anclaje y excelente reticulación de la silicona debido a la formación de enlaces covalentes entre el soporte y la silicona. Esta etapa de siliconado de este papel cristal puede ser llevado a cabo también con siliconas LCT. Los resultados obtenidos demuestran una mejora del anclaje de la silicona sobre el soporte.

La reacción de injerto presentada en el párrafo anterior puede ser llevada a cabo o bien en un procedimiento basado en disolvente o por aplicación del reactivo puro sobre el sustrato. No se puede realizar en un proceso basado en agua debido al hecho de que este tipo de moléculas orgánicas son muy sensibles al agua, dado que la función de haluro ácido reacciona con el agua y forma una funcionalidad que ya no reaccionará con el sustrato. Por lo tanto,

este tipo de moléculas no puede ser utilizado en tratamientos superficiales convencionales de papel que se basan principalmente en agua. Otro inconveniente es la producción de ácido clorhídrico como subproducto que lo hace poco atractivo para aplicaciones industriales.

- 5 Se podría prever utilizar un procedimiento basado en un disolvente pero se encuentra con grandes problemas en términos de seguridad y tensoactivos medioambientales.

Hasta el momento, la tecnología para aplicar una cantidad muy baja de dichas moléculas orgánicas puras sobre una máquina de fabricación de papel no se ha conseguido todavía.

- 10 En otras palabras, los problemas que pretende solucionar la presente invención son un soporte mejorado que presenta, en menor medida, como mínimo, uno o varios de los inconvenientes descritos en lo anterior.

- 15 La presente invención sugiere la funcionalización de un polímero soluble en agua con funcionalidades vinílicas, cuyo polímero contiene funcionalidades hidroxilo. Esta funcionalización puede ser realizada en un proceso basado en agua antes de depositarla sobre el soporte de celulosa. En la presente invención, la molécula orgánica utilizada presenta una función aldehído, opcionalmente en forma de un hemiacetal o acetal, y como mínimo, una funcionalidad vinílica. En el enlace entre el polímero soluble en agua y la molécula orgánica tiene como resultado una reacción de acetilización entre dos funciones hidroxilo del polímero soluble en agua y la funcionalidad aldehído de la molécula orgánica. Es sabido de la técnica anterior, que el producto de esta reacción es un acetal.

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

- 25 El polímero soluble en agua funcionalizado con el procedimiento descrito en la presente invención puede ser aplicado como recubrimiento sobre un soporte basado en fibras celulósicas basado en cualquier tipo de tratamiento superficial de la industria de fabricación de papel.

- 30 Tan pronto como el polímero soluble en agua funcionalizado es aplicado sobre el papel, funciones vinílicas se encuentran presentes sobre la superficie del papel. La presencia de la función vinílica posibilita la silicona en reaccionar con el sustrato en la etapa de siliconado, generando enlaces covalentes entre la capa de silicona y el sustrato.

- 35 La presente invención facilita al sustrato a siliconar un anclaje de silicona mejorado y representa una contribución significativa a la búsqueda de soluciones técnicas e industriales.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- 40 De acuerdo con lo anterior, la presente invención representa un nuevo enfoque para mejorar los soportes basados en fibras celulósicas que están destinados a ser recubiertos con una película de silicona. Los productos obtenidos por varias realizaciones de la invención demuestran una o varias propiedades mejoradas, tales como reticulación mejorada y anclaje de la silicona mejorado, posibilitando además una reducción en las cantidades de catalizador (es decir, platino) y de la silicona utilizados en la etapa de siliconado.

- 45 En general, la presente invención consiste en la funcionalización de un polímero soluble en agua que contiene funciones hidroxilo, lo que se puede realizar en un procedimiento basado en agua, antes de que la película se haya formado sobre el soporte de celulosa, en contraste con la técnica anterior, que consistía en el injerto de una molécula orgánica sobre el soporte de celulosa, que había sido dotado de recubrimiento con un compuesto que contenía un aglomerante soluble en agua.

- 50 Los términos: "soporte basado en fibras celulósicas" se comprenderán con el significado de un soporte que contiene fibras celulósicas que han sido más o menos adaptadas en proporciones comprendidas entre 80 y 99% en peso con el objetivo de conseguir las características deseadas (densidad, transparencia, propiedades mecánicas).

- 55 De manera más precisa, un objetivo del procedimiento ventajoso de la presente invención es un soporte basado en fibras celulósicas en el que, como mínimo, una superficie está dotada de recubrimiento con una capa que ha sido diseñada para conferir a la superficie propiedades barrera, en la que la capa aplicada como recubrimiento contiene un polímero soluble en agua que tiene funciones hidroxilo de las que, como mínimo algunas, han reaccionado de antemano con, como mínimo, una molécula orgánica que contiene, como mínimo, una función vinílica y una función aldehído (opcionalmente en forma de un hemiacetal o acetal). El enlace entre el polímero soluble en agua y la molécula orgánica está realizado por una funcionalidad acetal o hemiacetal.

- 60 De forma adicional, la capa aplicada como recubrimiento con la base de polímero soluble en agua puede estar constituida, como mínimo, por un polímero soluble en agua que contiene funciones hidroxilo que han sido funcionalizadas de antemano y, como mínimo, un polímero soluble en agua que contiene funciones hidroxilo que no

han sido funcionalizadas. Las funciones hidroxilo funcionalizadas y no funcionalizadas pueden estar contenidas en el mismo polímero soluble en agua o puede estar contenidas en una mezcla de, como mínimo, dos polímeros solubles en agua que comprenden diferentes funciones hidroxilo.

- 5 Además, la capa aplicada como recubrimiento contiene el polímero soluble en agua funcionalizado, pudiendo contener también otros aglomerantes solubles en agua, aditivos convencionales, pigmentos y látex.

10 Este polímero soluble en agua que contiene funciones hidroxilo es escogido ventajosamente entre el grupo que contiene PVA, almidón, alginato, CMC, copolímeros hidrolizados o parcialmente hidrolizados de acetato de vinilo, que se pueden obtener, por ejemplo, hidrolizando copolímeros de etileno - acetato de vinilo (EVA) o cloruro de vinilo-acetato de vinilo, N-vinil pirrolidona - acetato de vinilo, y anhídrido maleico - acetato de vinilo. Este polímero soluble en agua que contiene funciones hidroxilo es ventajosamente PVA, cuyo peso molecular está comprendido preferentemente entre 1.000 y 1.000.000 a.m.u, ventajosamente entre 50.000 y 150.000 a.m.u.

- 15 Esta molécula orgánica representa típicamente una molécula que contiene como mínimo un elemento del grupo de C, H, N, O, no metales tales como los halógenos Si, S, P, metales tales como Na, Li, K, Mg, Pb, etc.

20 La molécula orgánica contiene, como mínimo, una función vinílica (funcionalidad $-\text{CH} = \text{CH}_2$) y una función aldehído (funcionalidad $-\text{CH} = \text{O}$) que posibilita que la molécula orgánica sea injertada sobre el polímero soluble en agua que contiene funciones hidroxilo por reacción de acetilización. La reacción de acetilización es catalizada en condiciones ácidas y es muy conocida por los técnicos en la materia.

25 Dicho polímero funcionalizado soluble en agua puede ser puesto en contacto, a continuación, sobre un soporte basado en fibras celulósicas utilizando cualquier tipo de tratamiento superficial de la industria de fabricación de papel.

Por lo tanto, el papel fabricado por el proceso descrito presenta en la superficie del elemento laminar funcionalidades vinílicas que posibilita un mejor anclaje de la silicona durante la etapa subsiguiente de siliconado.

- 30 De acuerdo con ello, el polímero soluble en agua que contiene las funciones hidroxilo es funcionalizado antes de formar la capa de recubrimiento sobre el soporte de celulosa, produciendo de esta manera en una única y rápida etapa, un soporte de celulosa que comprende una molécula cuya longitud de cadena posibilita el control del efecto barrera entre la silicona y la celulosa.

- 35 A efectos de simplicidad, el polímero soluble en agua que contiene funciones hidroxilo se designará con la abreviatura "PH" en lo que sigue. "PVA funcionalizado" y "PH funcionalizado" se utilizarán para designar los productos de la reacción entre PVA y PH y la molécula orgánica descrita anteriormente.

- 40 La fórmula de la molécula orgánica seleccionada para funcionalizar el polímero soluble en agua que contiene función hidroxilo es ventajosamente la siguiente $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})-\text{CH}=\text{O}$ en la que R = cadena lineal, ramificada o cíclica de carbono que puede contener heteroátomos.

- 45 El soporte basado en fibras celulósicas según la presente invención, se caracteriza preferentemente en que dicha molécula básica es aldehído undecilénico $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{16})-\text{CH}=\text{O}$. Este compuesto contiene una cadena lineal de once átomos de carbono, con una función aldehído en un extremo y una función vinílica en el otro extremo.

- 50 En una realización preferente, dicha molécula orgánica constituye entre 0,1% y 5% del peso del PH. De forma más ventajosa, la molécula orgánica constituye 1% en peso del PH. El control de la velocidad de injerto posibilita, por lo tanto, el control posterior del anclaje de la silicona, y esto es ayudado por la presencia de la función vinílica.

El PH funcionalizado constituye preferentemente, como mínimo, 10% en peso de la capa superior aplicada sobre el soporte basado en fibras celulósicas, ventajosamente entre 20 y 100%.

- 55 La capa de celulosa que forma el soporte de acuerdo con la invención, tiene una masa en un rango comprendido entre 30 y 160 g/m^2 , preferentemente entre 55 y 140 g/m^2 , y preferentemente del orden de 58 g/m^2 . Como mínimo, una superficie de este soporte recubierta por la mezcla descrita en una cantidad de 0,2 a 20 g/m^2 , preferentemente 1 g/m^2 .

- 60 El soporte, de acuerdo con una realización de la presente invención, puede ser preparado por el procedimiento siguiente:

- formación del elemento laminar basado en fibras celulósicas; con o sin procedimiento de formación de acabado de pergamino.
 - funcionalización del PH por injerto, como mínimo, de una molécula orgánica que tiene, como mínimo, una
- 65 función vinílica y una función aldehído que son capaces de formar enlaces covalentes con la funcionalidad hidroxilo del PH.

- recubrimiento del soporte de celulosa por procedimientos conocidos por los técnicos en la materia, como mínimo, con el PH funcionalizado; pudiendo ser llevado a cabo ventajosamente este proceso a una temperatura comprendida entre 20 y 80°C, preferentemente a 65°C .

5 - calandrado o supercalandrado del soporte si ello es necesario.

De acuerdo con un procedimiento preferente, el PH funcionalizado es preparado en una fase acuosa a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, preferentemente entre 80 y 95°C

10 Las técnicas de recubrimiento conocidas por los técnicos en la materia incluyen además prensa de apresto, prensa de apresto y galgado, recubrimiento por fular, recubrimiento por rodillos, recubrimiento por barra "Champion", recubrimiento por barra "Meyer", recubrimiento por cuchilla de aire, recubrimiento por grabado, recubrimiento por cuchilla de raspado, recubrimiento por cuchilla deslizante, recubrimiento por cortina de capa simple y capas múltiples, recubrimiento por rodillo inverso, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por atomización, 15 recubrimiento por sistema de aplicación líquida (LAS), recubrimiento por tangencia ("kiss"), recubrimiento por espuma, y cualquier procedimiento de aplicación de recubrimiento superficial.

En general, un soporte basado en fibras celulósicas según la invención, será tratado en una etapa de siliconado para su uso en soportes para etiquetas autoadhesivas, etiquetas adhesivas y pergamino vegetal, por ejemplo. Se 20 siliconará por cualquiera de los procedimientos conocidos por los técnicos en la materia.

REALIZACIONES A TÍTULO DE EJEMPLO DE LA INVENCION Y DESCRIPCION DETALLADA DE LA MISMA

25 La invención y las ventajas que ofrece se explicarán de manera más detallada a continuación, en cuanto a realizaciones a título de ejemplo y haciendo referencia a las figuras siguientes.

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

30 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})-\text{CH}=\text{O}$ u opcionalmente $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})-\text{CH}(\text{OR}_1)_2$

en la que R = cadena de carbonos lineal, ramificada y/o cíclica que puede contener heteroátomos, y R_1 es independientemente un átomo de hidrogeno o un radial alquilo opcionalmente sustituido, opcionalmente ramificado, 35 saturado o no saturado, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente interrumpido por heteroátomos N, O, o S.

Las figuras 2 y 3 muestran los índices de penetración del reactivo Verde Malaquita indicado con respecto a la cantidad de silicona depositada sobre el papel cristal. Se comparan dos tipos de papel cristal: papel cristal estándar y papel cristal obtenido por la tecnología de la invención. Estas pruebas están destinadas a evaluar la resistencia de 40 la silicona y se utiliza para medir el grado hasta el que el papel cristal puede generar un recubrimiento satisfactorio de silicona.

La figura 4 muestra los resultados de los Poli test (velocidad de reticulación de la silicona) y la pruebas de "desprendimiento por rozamiento" ("rub off") (para evaluar el anclaje de la silicona). Se comparan el reticulado de 45 siliconas LTC como el anclaje sobre el papel cristal estándar y el papel cristal de la invención.

La figura 5 muestra el efecto sobre el anclaje de silicona de una reducción de la cantidad de catalizador utilizado (es decir, platino). El papel cristal estándar siliconado es comparado con el papel cristal siliconado de acuerdo con la invención. Los resultados obtenidos en dos series de pruebas de desprendimiento por rozamiento se expresan como 50 función de la cantidad de platino utilizada en la etapa de siliconado.

Las figuras 6 y 7 muestran los resultados de las pruebas "post-rozamiento" que fueron llevadas a cabo en muestras de papel cristal estándar siliconado y papel cristal, según la invención. Los porcentajes de desprendimiento por rozamiento se han indicado con respecto al tiempo de exposición durante el cual los papeles cristal fueron situados 55 en una cámara climática a una temperatura de 50°C y 70% de humedad relativa, y de acuerdo con la cantidad de catalizador (es decir, platino) utilizada para el siliconado del papel cristal.

Procedimiento para la preparación del papel cristal de acuerdo con una realización de la invención

60 Una hoja consistente en 100% de fibras celulósicas (58 g/m²) es preparada por procedimientos conocidos por los técnicos en la materia, incluyendo particularmente una fase de refinado de las fibras.

Al mismo tiempo, se hacen reaccionar 344 kg de PVA con 5kg de aldehído undecelínico en 2500 L de agua con pH = 1,5 y T = 90°C. Al final de la reacción, típicamente después de 20 a 25 minutos, el pH es ajustado a 7 añadiendo 65 hidroxilo sódico.

La mezcla que contiene el PVA funcionalizado, es aplicada a continuación en una superficie del soporte de celulosa recubriendo (1 g/m^2), preferentemente con una prensa de apresto y calibrado a 65°C .

El soporte es secado a continuación rehumedecido y supercalandrado.

Si no se indica de otro modo, los siguientes ejemplos fueron llevados a cabo en las condiciones siguientes:

Soportes utilizados:

- Papel cristal de acuerdo con la invención: tal como se ha indicado
- Papel cristal estándar: Silca Classic Amarillo 59 g/m^2

Silicona

Baño Blue Star:

Polímero: 11367 - 50g

Agente reticulante: 12031 - 2,9g

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

Reticulado durante 30 segundos a 150°C en horno de secado, ventilado

Baño LTC Wacker

Polímero: D920 - 18,07g

Agente reticulante: XV 525 - 1,43g

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

Reticulado durante 30 segundos a 80°C en horno de secado ventilado

A efectos de simplicidad, a continuación papel cristal de acuerdo con la invención, se indicará como "papel cristal INV".

EJEMPLO 1: Reducción de la cantidad de silicona - Prueba de la efectividad de persistencia de la silicona (es decir, recubrimiento de silicona).

En este ejemplo, que se ha ilustrado por las figuras 2 y 3, se investigó el índice de penetración de Verde de Malaquita en el papel cristal, de acuerdo con la cantidad de silicona depositada sobre el papel cristal.

Los papeles cristal utilizados son el papel cristal estándar y el papel cristal de acuerdo con la invención, ambos fabricados en la misma máquina. Los índices de penetración por Verde de Malaquita indicado con respecto a la cantidad de silicona depositada en la etapa de siliconado (es decir, peso de recubrimiento de silicona) se reproducen en la tabla 1.

Tabla 1

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

Un alto índice de penetración por el Verde de Malaquita indica que la capa de silicona no es suficientemente buena. Como consecuencia, existirán dificultades de estabilidad con las fuerzas de desprendimiento del complejo autoadhesivo.

Las pruebas llevadas a cabo han demostrado que se obtiene un índice de penetración por el Verde de Malaquita menor de 5% con el papel cristal INV siliconado para una capa de un mínimo de $0,79 \text{ g/m}^2$. Como contraste, se requiere una capa de más de $0,97 \text{ g/m}^2$ en papel cristal estándar. Este valor es próximo a los de los papeles cristal habitualmente en utilización industrial, dotados de capas de silicona en un rango de 1 a $1,2 \text{ g/m}^2$.

La tecnología de acuerdo con la invención posibilita, por lo tanto, una reducción de 18,5% la cantidad de silicona a depositar en comparación con papeles cristal estándar equivalentes sin pérdida de ninguna de las características "barrera" de la silicona. Esta mejora técnica puede hacer posible no solamente utilizar menos silicona, sino también la reducción de la cantidad necesaria de catalizador (es decir, platino), tal como se ha demostrado en el ejemplo 3.

EJEMPLO 2: Anclaje de siliconas de curado a baja temperatura (LTC) - Prueba de “rozamiento” (“rub off”) y Poli test:

En este ejemplo, la proporción de reticulación (es decir, poli test) y el anclaje (es decir, prueba de rozamiento) de la capa de silicona son objeto de comprobación. La silicona LTC fue depositada a 80°C sobre papel cristal estándar y papel cristal según la presente invención.

Se llevaron a cabo dos pruebas, y los resultados de ambas se resumen en la figura 4. La primera, la “Poli test” fue diseñada para medir la cantidad de silicona que permanecía sobre una muestra de papel siliconado después de haber sido sumergida en un disolvente orgánico para silicona no reticulada (tolueno o MIBK). Se acepta, en general, que una proporción superior a 95% es indicativa de una reticulación satisfactoria.

Los resultados muestran que ambos papeles cristal tienen valores de “Poli test” superiores a 95%, representando ello la prueba de una reticulación satisfactoria de la silicona sobre el soporte.

La segunda prueba, es decir, la prueba de rozamiento, es una prueba de abrasión diseñada para analizar el anclaje de la silicona sobre el papel. Mide la capa restante de silicona después de una prueba de abrasión sobre un material textil bajo la acción de un peso. Una proporción superior a 90% indica, en general, un anclaje satisfactorio. En valor es significativo si la Poli test es superior a 95%.

La prueba de abrasión demuestra que la silicona LTC tiene un anclaje muy bajo sobre papel cristal estándar satisfactoriamente a una temperatura de siliconado de 80°C. Solamente el 12,6% de la silicona reticulada ha permanecido sobre el soporte. Por otra parte, la proporción para el papel cristal INV fue satisfactorio con un valor de 97,7%, indicando que el anclaje de la silicona es correcto gracias al PVA funcionalizado.

El soporte de acuerdo con la invención posibilita, por lo tanto, la etapa de siliconado, que será llevada a cabo con reticulación satisfactoria utilizando siliconas LTC a una temperatura significativamente más baja que la de los papeles cristal estándar sin provocar pérdidas en el anclaje de la silicona.

EJEMPLO 3: Anclaje de la silicona dependiendo de la cantidad de catalizador utilizado (es decir, platino).

Otra ventaja asociada con la presente invención es que la cantidad de catalizador necesario (es decir, platino) durante la etapa de siliconado, es reducida. La capacidad de obtener papeles cristal siliconados utilizando cantidades más reducidas de catalizador (es decir, platino) es muy atractiva cuando se considera que, en la actualidad, el platino representa aproximadamente el 30% del coste total de los materiales utilizados en el siliconado.

La figura 5 muestra los resultados de las pruebas de rozamiento obtenidos para muestras siliconadas de papeles cristal estándar INV. Estos factores cristal han sido siliconados en presencia de 30 o 60 ppm de platino y colocando en un horno calentado a 125°C durante 30 segundos.

Con 60 ppm de platino, el papel cristal INV muestra una proporción de desprendimiento por rozamiento superior a 90% para la primera y segunda pruebas de abrasión. Por otra parte, las proporciones obtenidas para papel cristal estándar se encuentran ligeramente por encima de 85% en la primera prueba, y por debajo de 75% en la segunda prueba. Por lo tanto, estos resultados muestran que el papel cristal estándar preparado en estas condiciones no satisface los criterios de calidad, es decir, una proporción superior a 90%.

Los papeles cristal siliconados preparados con 30 ppm de platino tienen valores de extracción por rozamiento más bajos que los de los papeles cristal anteriores. En este caso, los valores de desprendimiento por rozamiento obtenidos para papel estándar siliconado son también más bajos que los del papel cristal INV. Los resultados de ambas pruebas son inferiores a 80%. Se obtuvo incluso un valor de 65,9% en la segunda prueba de desprendimiento por rozamiento.

Para el papel cristal INV siliconado en presencia de 30 ppm de platino, la primera prueba proporciona un valor de casi 92%, mientras que la segunda prueba vuelve a 87,5%. Estos resultados son en realidad superiores a los obtenidos para el papel cristal estándar comparado con 60 ppm de platino, es decir, el doble de la cantidad de catalizador (es decir, platino).

En general, el reducir la cantidad de catalizador (es decir, platino), lleva a dificultades para conseguir un buen anclaje de la silicona sobre el papel cristal. Estos problemas de desprendimiento por rozamiento han sido eliminados con ayuda de la técnica INV. Las cifras son incluso más elevadas para pruebas que utilizan 30 ppm de platino sobre papel cristal INV con respecto a las mismas pruebas sobre papel cristal estándar siliconado en presencia de 60 ppm de platino. Las propiedades de anclaje del papel cristal INV son significativamente mejores que las de los papeles cristal estándar.

EJEMPLO 4: Fuerza de desprendimiento indicada con respecto a la cantidad de platino utilizado.

La fuerza de desprendimiento fue determinada con respecto a la cantidad de platino utilizada durante el siliconado. Fue sorprendente observar que ambos papeles cristal de las comparaciones (papel cristal estándar y papel cristal INV) facilitan idénticos valores para todas las pruebas llevadas a cabo, es decir, 88, 119 y 138 cN/5 cm para 83, 60 y 30 ppm de platino, respectivamente. Las pruebas consistían en medición de las fuerzas de desprendimiento para los papeles cristal y para el adhesivo TESA 4970 una hora después de prensado a 70°C.

EJEMPLO 5: Fenómeno post-rozamiento (50°C, 70% humedad).

Este ejemplo muestra la vida útil del papel cristal INV en comparación con papel cristal estándar en condiciones específicas. Las figuras 6 y 7 muestran este ejemplo.

El fenómeno post-rozamiento es asociado a la temperatura atmosférica y a la humedad. A lo largo del tiempo, en condiciones de humedad, las moléculas de agua son capaces de penetrar en el interfaz papel cristal/silicona. Entonces, degradan el soporte siliconado y destruyen los enlaces que unen la silicona y la celulosa. Como consecuencia, se observa pérdida del anclaje de la silicona, y ello se refleja en proporciones de desprendimiento por rozamiento más bajas que los resultados iniciales.

Las pruebas son llevadas a cabo en una cámara climática con una temperatura de 50°C y humedad relativa de 70%. Las pruebas de rozamiento han sido llevadas a cabo a $t = 0$ y después de que los papeles cristal han sido dejados en la cámara climática durante 48 horas. Se llevaron a cabo dos pruebas de abrasión en cada caso, en el papel cristal estándar y en el papel cristal INV. Las pruebas han sido repetidas para las muestras de ambos tipos de papel cristal preparadas en presencia de 60 y 30 ppm de platino.

A efectos de simplicidad, los términos "papel cristal X-30" y papel cristal "X-60" (X = estándar o INV) se utilizarán a continuación para indicar el carácter vítreo que ha sido siliconado en presencia de 30 y 60 ppm de platino, respectivamente.

Después de exposición durante 48 horas, el papel cristal INV-60, facilita un valor próximo a 90% para la primera prueba post-rozamiento ("post rub off"). Esto representa una reducción justo por encima de 5% con respecto a la prueba inicial llevada a cabo a $t = 0$. No obstante, el valor es todavía significativamente más elevado que el valor para el papel cristal estándar-60 (62%).

La segunda prueba de abrasión facilita un valor superior a 80%, que es extraordinario en comparación con el papel cristal estándar, para el que el valor era de 45% en las mismas condiciones.

La reducción de la cantidad de platino utilizada en la etapa de siliconado de 60 a 30 ppm no tiene efecto a los resultados obtenidos para el papel cristal INV. Por otra parte, los problemas de abrasión observados con el papel cristal estándar se agravan.

De hecho, después de la exposición durante 48 horas, la primera prueba de abrasión para el papel cristal INV-30 facilita un valor aproximado de 90%, mientras que la segunda prueba se encuentra todavía por encima de 80%. Como contraste, el papel cristal estándar-30 facilita un valor por debajo de 50% para la primera prueba de abrasión, y aproximadamente 38% para la segunda.

A todos los efectos, la calidad del anclaje de la silicona sobre el papel cristal INV-30 es la misma que se ha observado para el papel cristal INV-60, particularmente durante la segunda prueba de rozamiento. Los resultados obtenidos para el papel cristal INV-30 son más elevados que los obtenidos para el papel cristal estándar-60. Los resultados de la prueba post-rozamiento son comparables con los de la prueba de rozamiento, indicando por lo tanto la amplia gama de aplicaciones posibles para los soportes según la invención. Las propiedades de los soportes de acuerdo con la invención los hacen, por lo tanto, adecuados para su utilización en países cálidos y húmedos tales como los países de Asia.

Los resultados obtenidos para el papel cristal INV-30, es decir, el valor de rozamiento $>90\%$, son comparables con los obtenidos para el papel cristal estándar siliconado con utilización de 83 ppm de platino después de 30 segundos de tratamiento en un horno calentado a 125°C.

EJEMPLO 6: Aumento de la velocidad de la máquina y disminución de catalizador (es decir, platino) en la fórmula de silicona en el siliconado a escala piloto

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

La silicona utilizada era la siguiente:

- Dow Corning SL 161 (similar a silicona SL 160 estándar con la añadidura de un agente anti-encubrimiento ("anti-misting") para permitir proceso de siliconado a alta velocidad)

- 5 Se han siliconado papel cristal estándar y papel cristal INV con silicona estándar tipo: SL 161 con un peso de recubrimiento de silicona de 1 g/m². La velocidad de la máquina se ajustó entre 900 m/min y 1200 m/min, la temperatura de la hoja se ajustó a 140°C. Se han medido a diferentes velocidades de la máquina y diferentes contenidos de catalizador (es decir, platino) en la fórmula de silicona la prueba Poli-Test (la prueba de velocidad de reticulación de la silicona), prueba de rozamiento (anclaje de la silicona) y post-rozamiento en condiciones de humedad -50°C/70% humedad relativa durante 48 horas (resistencia del anclaje de la silicona en condiciones de humedad). Los resultados se indican en la tabla 2.

Tabla 2

Hoja	Velocidad máquina (m/min)	Catalizador (platino en ppm)	Temperatura hoja (°C)	Poli-Test (%)	Prueba rozamiento (%)	Post-rozamiento (%)
Papel cristal estándar	900	50	140	98	82	41
Papel cristal estándar	1000	50	140	98	62	/
Papel cristal INV	1200	50	140	99	98	97
Papel cristal INV	1200	40	140	98	94	92
Papel cristal INV	1200	30	140	99	96	99
Papel cristal INV	1200	20	140	98	92	93

Al principio, el papel cristal estándar no mostró problemas de reticulación de la silicona a una velocidad de 900 m/min y 1000 m/min. No obstante, mostró ciertos problemas de anclaje de la silicona (es decir, valor desprendimiento por rozamiento: 82%) incluso en condiciones estándar (velocidad de la máquina 900 m/min con contenido de platino: 50 ppm). Tan pronto como se aumenta la velocidad de la máquina (es decir, 1000 m/min), el anclaje de la silicona empezó a disminuir a 62% de desprendimiento por rozamiento.

En el caso de papel cristal INV, se ha podido trabajar a una velocidad de 1200 m/min sin problemas de reticulación de silicona (Poli-Test > 95%) y anclaje de silicona (prueba rozamiento > 90%). El contenido de catalizador se ha reducido también a un valor bajo de 20 ppm de platino sin problemas.

Gracias a la invención, las condiciones en húmedo no son destructivas del anclaje de la silicona (es decir, valor post-rozamiento: > 90%), mientras que con papel cristal estándar, las condiciones en húmedo son destructivas del anclaje de la silicona (es decir, prueba de rozamiento de 41%).

EJEMPLO 7: Bajo contenido de catalizador (es decir, Platino) en fórmula de silicona en proceso de siliconado a escala piloto

Se ha siliconado papel cristal INV en una máquina piloto. La máquina piloto tiene una anchura de 1,3 metros y la velocidad máxima de la máquina es de 1610 m/min con una configuración de horno industrial. Para reducir en la mayor medida posible el contenido de catalizador, se ha utilizado un sistema de silicona específico (sistema de silicona de curado rápido):

- Dow Corning SL 400 (sistema de silicona de curado rápido: 35 ppm de platino en vez de 50 ppm de platino para SL 160)

Se ha siliconado papel cristal INV con un sistema de silicona de bajo contenido de catalizador tipo silicona estándar tipo: SL 400 con un peso de recubrimiento de siliconas de 1 g/m². La velocidad de la máquina era de 1200 m/min, la temperatura del papel se ajustó a 140°C. Se han medido Poli-Test (velocidad de reticulación de la silicona), prueba de rozamiento (anclaje de la silicona) y post-rozamiento en condiciones de humedad -50°C/ 70% humedad relativa durante 48 horas (resistencia del anclaje de la silicona en condiciones de humedad). El catalizador se ajustó a 10 ppm de platino. Los resultados se indican en la tabla 3.

Tabla 3

Hoja	Velocidad máquina (m/min)	Catalizador (platino en ppm)	Temperatura hoja (°C)	Poli-Test (%)	Prueba rozamiento (%)	Post-rozamiento (%)
Papel cristal INV	1200	10	140	95	85	79

En esta prueba, la reticulación de la silicona (es decir, Poli test = 95%) y el anclaje de la silicona (es decir, prueba de rozamiento de 85%, superior a papel cristal estándar siliconado a 50 ppm de platino con SL 161 de silicona a 900 m/min (ver ejemplo 6)) se encuentran en el límite positivo con el significado de que ha sido posible funcionar con el papel cristal de la invención con dicho reducido contenido de catalizador: 10 ppm de platino. Después de 48 horas en condiciones de humedad, el anclaje de la silicona no ha sido alterado, dado que el valor de rozamiento ("rub off") es de 79%.

EJEMPLO 8: Utilización de dicho PVA funcionalizado en fórmulas de papel con recubrimiento de arcilla- Influencia en el anclaje de la silicona con silicona LTC

Se han solubilizado 80 g de PVA en 1 litro de agua a 95°C a escala de laboratorio. Se ha hecho reaccionar con 1,3 g de undecenal en condiciones ácidas (pH = 1,5 con ácido sulfúrico) a 90°C durante 1 hora. Al final de la reacción se ha ajustado el pH a 7 utilizando hidróxido sódico.

Este PVA funcionalizado ha sido mezclado a continuación con pigmentos de arcilla con diferentes cantidades de PVA funcionalizado:

- 16% de PVA funcionalizado y 84% de pigmentos de arcilla (es decir, fórmula de PVA de baja funcionalización: fórmula LFP)
- 28% de PVA funcionalizado y 72% de pigmentos de arcilla (es decir, fórmula de PVA de alta funcionalización: fórmula HFP)

Ambas fórmulas han sido aplicadas como recubrimiento con una capa seca de 10 g/m² utilizando un aparato de recubrimiento manual de laboratorio sobre hojas de papel de preparación manual A4, realizadas en papel industrial pre-recubierto de 135 g/m² de AHLSTROM de calidad comercial (es decir, Silco). Las hojas A4 de preparación manual han sido calandras utilizando una calandra de laboratorio. Estas hojas de preparación en laboratorio preparadas con fórmula LMP y con fórmula HMP han sido siliconadas a continuación con silicona Wacker LTC a escala de laboratorio a 80°C con un depósito de siliconas de 1 g/m².

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

Se han medido para las tres calidades, la poli test (reticulación de silicona) y la prueba de rozamiento (anclaje de la silicona sobre papel) y los resultados se indican en la tabla 4:

Tabla 4

Hoja de papel	Poli test	Prueba de rozamiento
Stand CCP	97%	47%
INV - CCP - LFP	96%	62%
INV - CCP - HFP	96%	93%

En todos los casos, la reticulación de la silicona LTC fue satisfactoria dado que todas las poli test fueron > 95%. Por otra parte, se pudieron apreciar diferencias en términos de anclaje de silicona de diferentes papeles, dado que la prueba de rozamiento es muy baja para el papel dotado de recubrimiento de arcilla estándar (es decir 47%). El anclaje de la silicona LTC se mejora gracias a la invención, dado que la prueba de rozamiento aumenta con la cantidad de PVA funcionalizado en la fórmula con recubrimiento de arcilla de 62% para INV - CCP - LFP a 93% para INV - CCP - HFP.

Se producen papeles con recubrimiento de arcilla estándar con aglomerantes tales como látex (es decir, tales como polivinil acetato, polivinilacrilato, poli(estireno-butadieno), etc,...) y un polímero soluble en agua (es decir, tal como almidón, PVA, etc.). El anclaje de la silicona LTC de dicho tipo es muy bajo (es decir, 47%). Al sustituir el aglomerante estándar por PVA funcionalizado según la invención, el anclaje de la silicona LTC sobre papel con recubrimiento de arcilla se puede mejorar (es decir, prueba de rozamiento de 93%).

Se ha demostrado con anterioridad en papel cristal de la invención, que al mejorar la adherencia de la silicona con silicona LTC se pueden mejorar otras características con silicona estándar, tales como:

- 5 - Aumento de la velocidad de siliconado en la máquina de transformación
- Disminución del contenido de catalizador en la fórmula de la silicona (es decir, platino)
- Mejora del anclaje de la silicona en condiciones de humedad
- Disminución del consumo de silicona

- 10 Estos parámetros podrían ser mejorados, por lo tanto, en papel dotado de recubrimiento de arcilla, producido con el PVA funcionalizado de la invención, gracias a los resultados obtenidos utilizando la silicona LTC.

- 15 La tecnología de acuerdo con la invención posibilita, por lo tanto, la reducción de las cantidades de catalizador (es decir, platino) utilizadas para siliconar en más de 60% con respecto a los papeles cristal estándar. En experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones, se observó que el anclaje de las siliconas sobre PVA funcionalizado es superior al obtenido para todos los papeles cristal estándar que habían sido siliconados en procesos convencionales con un catalizador de platino, tanto si las siliconas utilizadas eran estándar o siliconas LTC. Esta considerable mejora es debida a la formación de enlaces covalentes entre el papel cristal y la silicona.

- 20 Como resumen, el soporte basado en fibras celulósicas de acuerdo con la invención, posibilita la formación de una desprendimiento mejorada de la silicona y mejor anclaje de la silicona, incluso después de una exposición prolonga a condiciones de calor, y humedad. La invención hace posible además reducir las cantidades de silicona y catalizador de platino utilizando en el siliconado.

25

REIVINDICACIONES

1. Soporte a base de fibras celulósicas en el que como mínimo una superficie está dotada de un recubrimiento de una capa que contiene, como mínimo, un polímero soluble en agua que tiene funciones hidroxilo, algunas de las cuales como mínimo han sido obligadas a reaccionar de antemano con, como mínimo, una molécula orgánica que contiene, como mínimo, una función vinílica, caracterizado porque dicha molécula orgánica tiene también una función aldehído o una función aldehído que adopta la forma de un hemiacetal o un acetal.
2. Soporte a base de fibras celulósicas, según la reivindicación 1, caracterizado porque la función aldehído de dicha molécula orgánica adopta la forma de un hemiacetal o acetal.
3. Soporte a base de fibras celulósicas, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el polímero soluble en agua que tiene funciones hidroxilo es seleccionado entre el grupo que comprende PVA, almidón, alginato, CMC, copolímeros de vinilo acetato hidrolizados o parcialmente hidrolizados, que pueden ser obtenidos, por ejemplo, por hidrolización de copolímeros de etileno-vinil acetato (EVA) o cloruro de vinilo - vinil acetato, N-vinil pirrolidona - vinil acetato, y anhídrido maleico - vinil acetato en forma de copolímeros.
4. Soporte a base de fibras celulósicas, según la reivindicación 1 ó 3, caracterizado porque el polímero soluble en agua que tiene funciones hidroxilo es PVA.
5. Soporte a base de fibras celulósicas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la molécula orgánica tiene la siguiente fórmula:
- $$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{R})-\text{CH}=\text{O}$$
- $$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{R})-\text{CH}(\text{OR}_1)_2$$
- en el que R = cadena de carbonos lineal, ramificada y/o cíclica, que puede contener heteroátomos y R_1 es, de modo independiente, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono opcionalmente interrumpido por heteroátomos de N, O o S.
6. Soporte a base de fibras celulósicas, según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque dicha molécula orgánica es aldehído undecilénico.
7. Soporte a base de fibras celulósicas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha molécula orgánica representa entre el 0,1 y el 5% en peso del polímero soluble en agua que tiene funciones hidroxilo, preferentemente, el 1%.
8. Soporte a base de fibras celulósicas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero soluble en agua funcionalizado, que tiene funciones hidroxilo, constituye al menos el 10% en peso de la capa superior aplicada sobre el soporte a base de fibras celulósicas, ventajosamente entre 20 y 100%.
9. Soporte a base de fibras celulósicas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa superior aplicada sobre el soporte a base de fibras celulósicas se deposita en una cantidad de 0,2 a 20 g/m², preferentemente, de 1 g/m².
10. Soporte a base de fibras celulósicas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la masa de las fibras celulósicas se encuentran en un rango de 30 a 160 g/m², ventajosamente entre 55 a 140 g/m², y preferentemente del orden de 58 g/m².
11. Procedimiento para la producción de un soporte basado en fibras celulósicas, de acuerdo con cualesquiera reivindicaciones 1 a 10, que consiste en las siguientes etapas:
- formación de la lámina basada en fibras celulósicas;
 - funcionalización del polímero soluble en agua que tiene funciones hidroxilo por injerto, como mínimo, de una molécula orgánica que tiene, como mínimo, una función vinílica y una función aldehído que son capaces de formar enlaces covalentes con las funcionalidades hidroxilo del polímero soluble en agua que tiene funciones hidroxilo;
 - recubrir el soporte de celulosa con, como mínimo, el polímero soluble en agua funcionalizado que tiene funciones hidroxilo;
 - calandrar o supercalandrar el soporte en caso necesario.
12. Procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado por la formación de una lámina basada en fibras celulósicas con o sin proceso de formación de pergamino.

13. Procedimiento, según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque el polímero soluble en agua que tiene funciones hidroxilo es funcionalizado a una temperatura comprendida entre 20 y 95°C, preferentemente entre 80 y 95°C, en un medio acuoso y en presencia de un ácido orgánico o inorgánico para conseguir condiciones ácidas.
- 5 14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 10-13, caracterizado porque la técnica de recubrimiento utilizada comprende la prensa de apresto, prensa de apresto y galgado, recubrimiento por fular, recubrimiento por rodillos, recubrimiento por barra "Champion", recubrimiento por barra "Meyer", recubrimiento por cuchilla de aire, recubrimiento por grabado, recubrimiento por cuchilla de raspado, recubrimiento por cuchilla deslizante, recubrimiento por cortina de capa simple y capas múltiples, recubrimiento por rodillo inverso, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por atomización, recubrimiento por sistema de aplicación líquida (LAS), recubrimiento por tangencia ("kiss"), recubrimiento por espuma, y cualquier procedimiento de aplicación de recubrimiento superficial.
- 10
15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 11-14, caracterizado porque el recubrimiento del soporte de celulosa es llevado a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 80°C, preferentemente de 65°C.
- 15
16. Utilización del soporte de celulosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para siliconación.

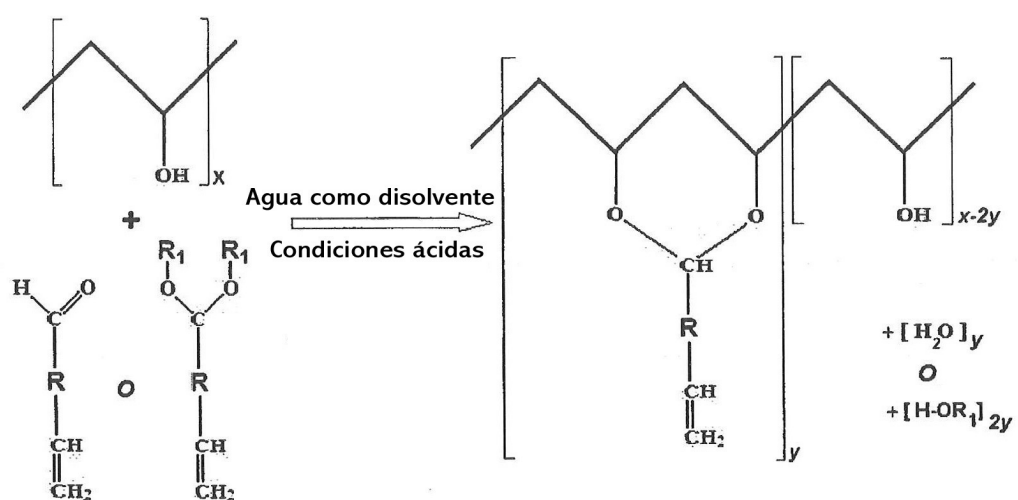


Fig. 1

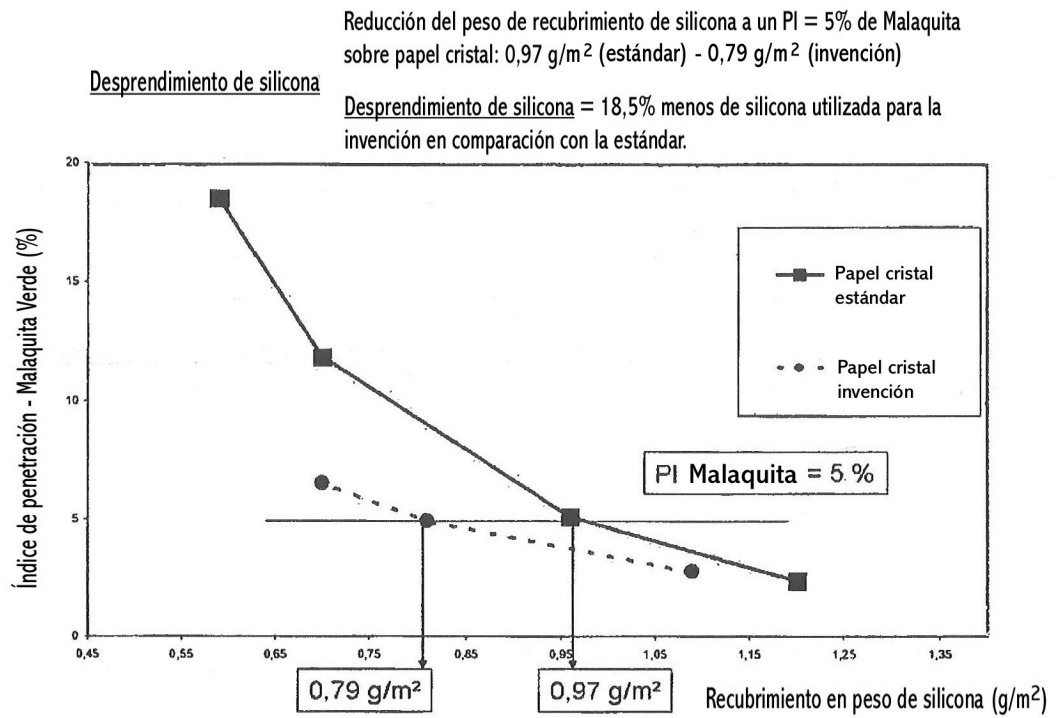


Fig.2

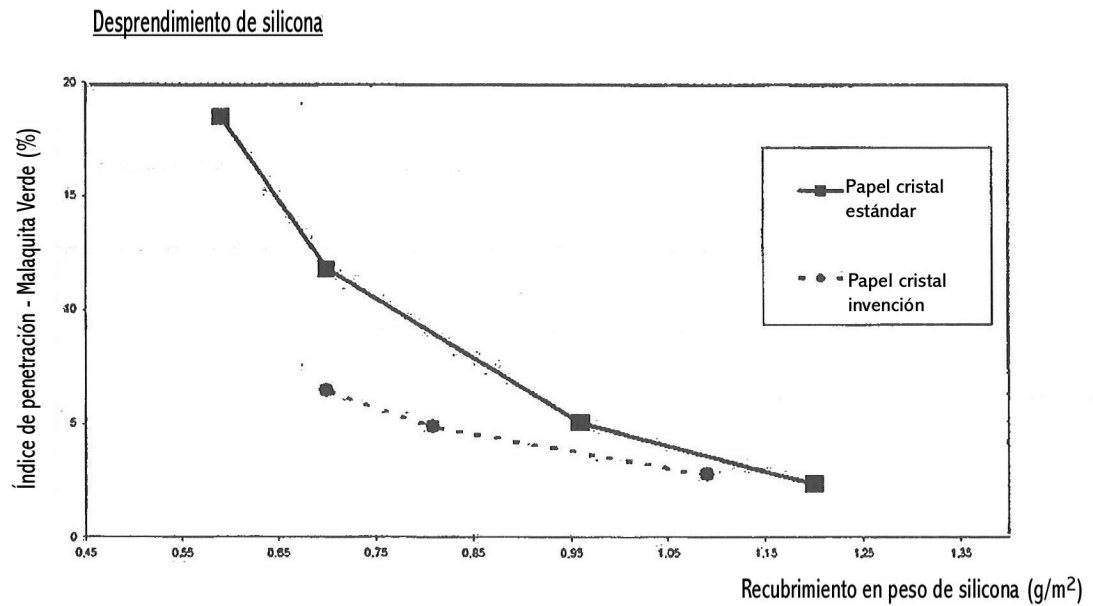


Fig. 3

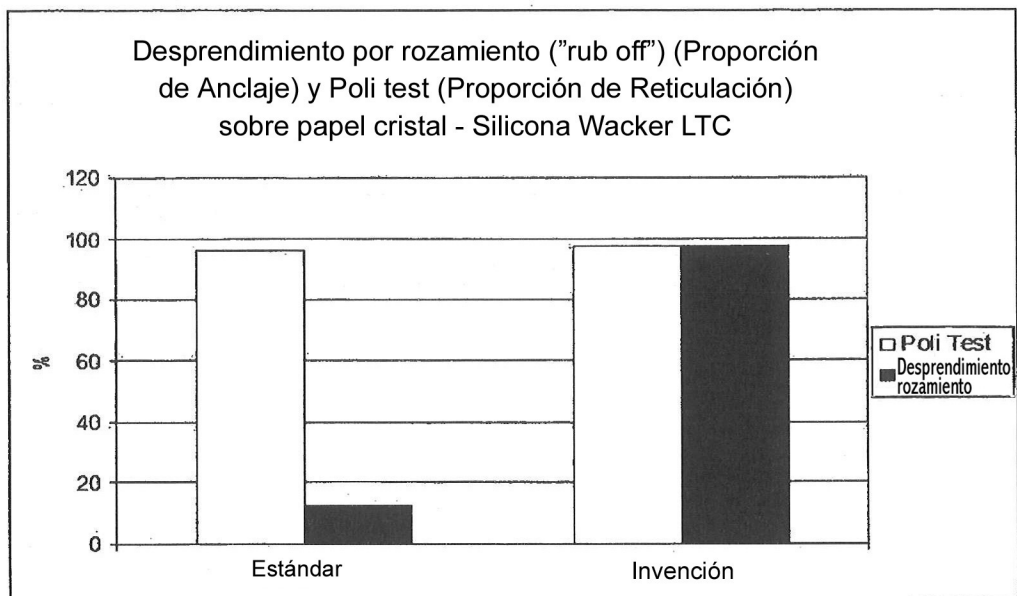


Fig. 4

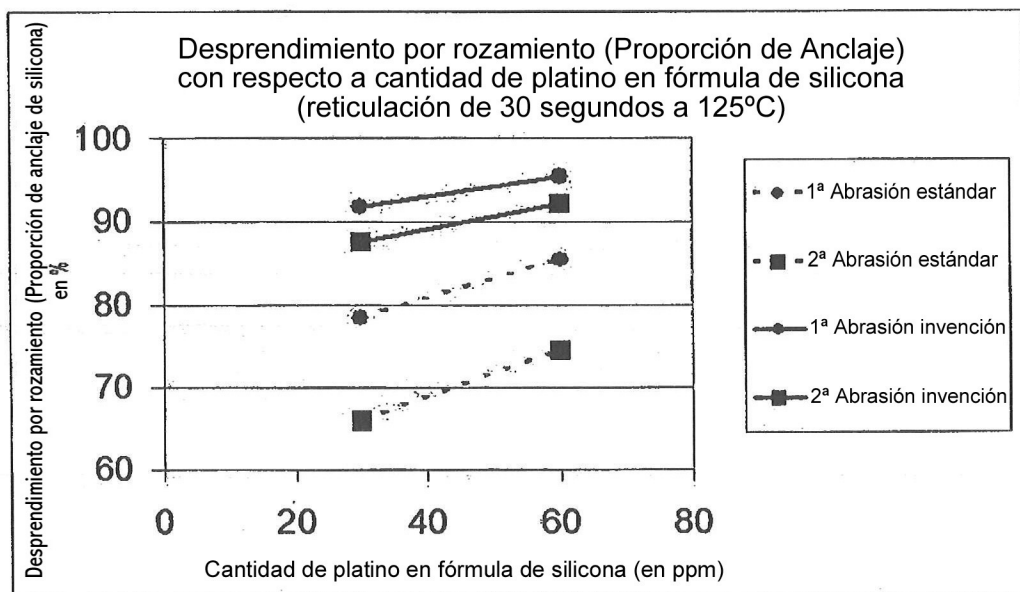


Fig. 5

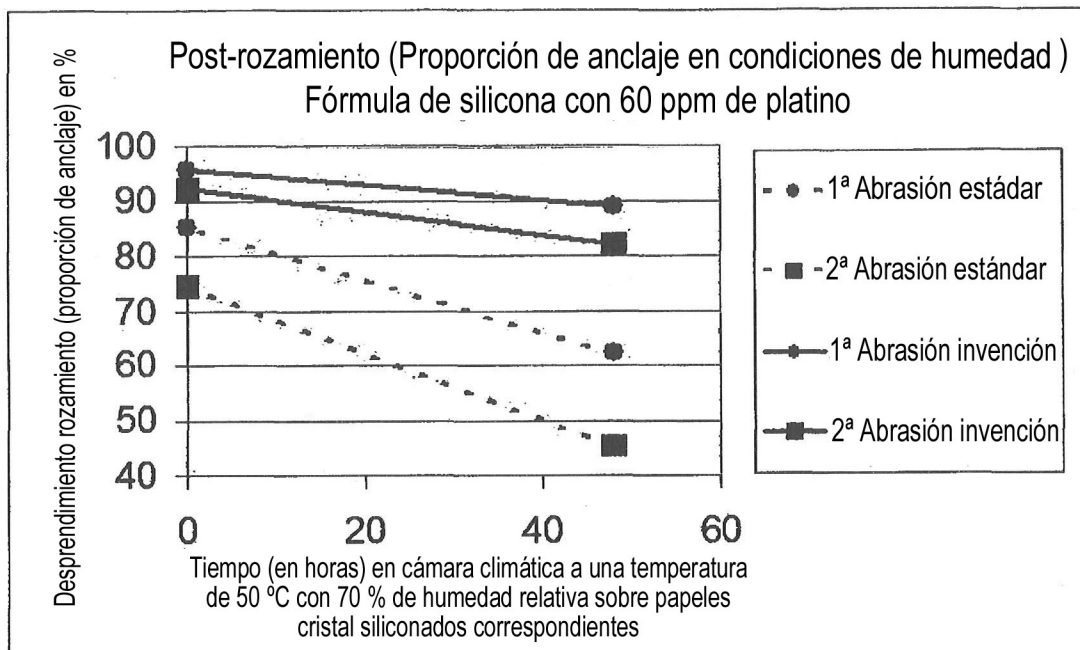


Fig. 6

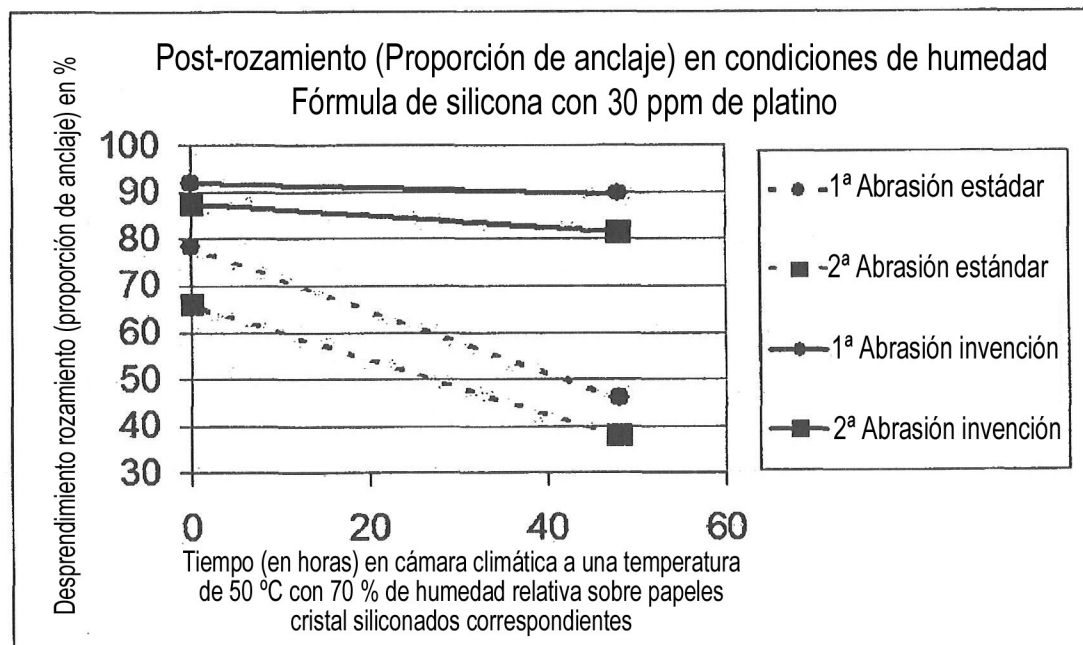


Fig. 7