

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 801**

51 Int. Cl.:
C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03780113 .1**
- 96 Fecha de presentación: **13.11.2003**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1563024**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.08.2005**

54 Título: **Revestimientos desprendibles de silicona**

30 Prioridad:
20.11.2002 GB 0227066

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.10.2012

73 Titular/es:
**Dow Corning Corporation
Midland, Michigan 48611, US**

72 Inventor/es:
**CRAY, Stephen Edward;
RICH, David y
THIBAUT, Marc**

74 Agente/Representante:
Aznárez Urbietta, Pablo

ES 2 387 801 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

Revestimientos desprendibles de silicona

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento desprendibles basadas en silicona y al revestimiento separable de sustratos poliméricos.

5 Los revestimientos desprendibles basados en silicona son útiles en aquellas aplicaciones donde son necesarias superficies relativamente no adhesivas. Los protectores para adhesivos o liner de una sola cara, por ejemplo las láminas protectoras de las etiquetas autoadhesivas, normalmente están adaptados para retener temporalmente las etiquetas sin influir en las propiedades adhesivas de éstas. Los protectores de doble cara, por ejemplo los papeles intercalados en las cintas de doble cara y de transferencia, se utilizan para asegurar la protección y las propiedades de desenrollado deseadas para una cinta autoadhesiva o para una película adhesiva de doble cara. El revestimiento desprendible debe adherirse perfectamente al protector y debe facilitar una adhesión relativamente pequeña al adhesivo para que la etiqueta se pueda separar del mismo con una fuerza de despegado determinada.

10 Los sustratos se revisten mediante la aplicación de una composición de revestimiento desprendible basada en silicona sobre dicho sustrato y endureciendo a continuación la composición. El mecanismo de endurecimiento preferente es una hidrosililación iniciada térmicamente, que se puede modificar fácilmente para variar la fuerza de adhesión entre el revestimiento desprendible y la etiqueta adhesiva. Los constituyentes básicos de las composiciones de revestimiento desprendibles basadas en silicona que se endurecen por hidrosililación son (A) un polidiorganosiloxano que presenta grupos alqueno, (B) un agente reticulante que contiene grupos organohidrogenosiloxano y un catalizador para la reacción de hidrosililación entre (A) y (B).

15 El sustrato protector sobre el que se aplica el revestimiento desprendible consiste normalmente en un papel, pero existe una necesidad creciente de revestimientos desprendibles para sustratos poliméricos tales como poliéster, por ejemplo una película de tereftalato de polietileno, polipropileno o polietileno, en particular para etiquetas transparente-transparente. Aunque la superficie lisa de las películas tiene ventajas deseadas en cuanto a una menor transferencia de los patrones adhesivos a la etiqueta, el uso de películas siliconadas, en particular de películas de poliéster ni imprimadas, tiene la desventaja de que la silicona tiende a desprenderse por el roce con el tiempo. El uso de protectores de película de polietileno, polipropileno y poliéster ha creado la necesidad de diseñar revestimientos desprendibles de silicona con una mejor adhesión y una característica de desprendimiento por roce retardado.

20 El problema de fijación de los revestimientos desprendibles de siloxano a películas poliméricas se ha resuelto anteriormente mediante el uso de alqueno-polisiloxanos de alta viscosidad junto con un reticulante en una alta proporción molar Si-H y vinilo, tal como se describe en el documento EP-A-356054. Esto provoca nuevos problemas. El polímero de alta viscosidad es difícil de manipular. El revestimiento conlleva una alta fuerza de separación con la mayoría de los adhesivos, variando ésta con el tiempo, reduciéndose durante el almacenamiento.

25 El documento WO-A-02/06404 describe una composición de revestimiento desprendible que comprende un siloxano (A) que tiene grupos alqueno terminales, un agente reticulante (B) que tiene grupos organohidrogenosiloxano y un catalizador para la reacción de hidrosililación entre (A) y (B), caracterizada porque dicha composición contiene un aminoalquilo-siloxano o un aminoalquilsilano donde cada grupo amino es un grupo amino primario, para mejorar la fijación del revestimiento desprendible al sustrato. A temperaturas relativamente bajas se puede observar cierta inhibición del endurecimiento con estos silanos.

30 El documento EP-A-1158023 describe un revestimiento desprendible de silicona que comprende un polidiorganosiloxano que presenta grupos alqueno, un agente reticulante que comprende una mezcla de un polidiorganosiloxano cuyos dos terminales moleculares en caperuza son átomos de H unidos a Si y un organohidrogenopolisiloxano con al menos 3 átomos de H laterales unidos a Si, y un catalizador. La composición de revestimiento puede contener un 1-20% en peso de un dimetilpolisiloxano con una viscosidad de 1 mPa-s a 1.000 Pa-s si es necesario para disminuir la resistencia al desprendimiento a bajas velocidades de separación.

35 El documento US-A-5264499 describe un organopolisiloxano para la formación de una película desprendible endurecida que comprende un organopolisiloxano con al menos dos grupos alqueno por molécula, un organohidrogenopolisiloxano con al menos dos átomos de hidrógeno unidos a silicio y al menos un grupo alqueno por molécula, un inhibidor de la reacción de adición, un catalizador metálico del grupo del platino y opcionalmente un organopolisiloxano no reactivo.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención para el revestimiento desprendible de una película polimérica con una composición que comprende un siloxano (A) que tiene grupos alqueno, un agente reticulante (B) que tiene grupos organohidrogenosiloxano y un catalizador para la reacción de hidrosililación entre (A) y (B), que consiste en aplicar la composición a la película polimérica y calentar la película revestida para endurecer el revestimiento desprendible, se caracteriza porque la composición de revestimiento contiene adicionalmente un polidiorganosiloxano (C) con una viscosidad de 10-60.000 mPa-s a 25°C, el cual consiste esencialmente en

unidades diorganosiloxano de fórmula $-(SiR_2-O)-$, donde cada grupo R, igual o diferente, es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, para mejorar la fijación del revestimiento desprendible sobre la película polimérica.

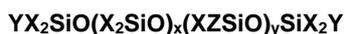
5 La invención también incluye el uso de un polidiorganosiloxano (C) con una viscosidad de 10-60.000 mPa·s, que consiste esencialmente en unidades diorganosiloxano de fórmula $-(SiR_2-O)-$, donde R tiene el significado arriba definido, para mejorar la fijación de una composición de revestimiento liberable que comprende un siloxano (A) que presenta grupos alquenoilo, un agente reticulante (B) que presenta grupos organohidrogenosiloxano y un catalizador para la reacción de hidrosililación entre (A) y (B), sobre un sustrato de película polimérica.

10 La invención también incluye un método para aumentar la fijación de una composición de revestimiento desprendible que comprende un siloxano (A) con grupos alquenoilo, un agente reticulante (B) con grupos organohidrogenosiloxano y un catalizador para la reacción de hidrosililación entre (A) y (B), sobre un sustrato de película polimérica, método donde un polidiorganosiloxano (C) con una viscosidad de 10-60.000 mPa·s, que consiste esencialmente en unidades diorganosiloxano de fórmula $-(SiR_2-O)-$, teniendo R el significado arriba definido, se incorpora en la composición de revestimiento desprendible.

15 Sorprendentemente se ha comprobado que un polidiorganosiloxano (C) con una viscosidad de 10-60.000 mPa·s mejora la fijación de los revestimientos desprendibles sobre sustratos de películas poliméricas, en particular películas de poliéster, sin ningún efecto negativo sobre el endurecimiento.

El siloxano (A) es un organopolisiloxano que tiene al menos dos grupos funcionales alquenoilo unidos a silicio por molécula. Preferentemente, el grupo alquenoilo es un grupo lineal de hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo hexenilo, vinilo, alilo o pentenilo, o puede ser un cicloalquenoilo tal como ciclohexenilo.

20 (A) puede ser, por ejemplo, un organopolisiloxano lineal de fórmula general

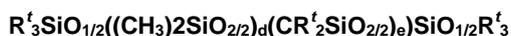


25 donde cada X significa, independientemente, un grupo fenilo o un grupo alquilo o cicloalquilo de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo o ciclohexilo; cada Y y Z significan un grupo alquenoilo; X e Y son tales que (A) tiene una viscosidad a 25°C de entre 50 y 5.000 mm²/s, de forma especialmente preferente de 200 a 500 mm²/s. Preferentemente, al menos un 90% de todos los sustituyentes X de (A) son grupos metilo, de forma especialmente preferente todos son grupos metilo. Preferentemente no más de un 4% de todas las unidades (A) organopolisiloxano son unidades con un grupo alquenoilo, ya que de otro modo existe la posibilidad de una excesiva reticulación para la composición de revestimiento desprendible durante el endurecimiento.

30 Preferentemente y = 0. Es posible, pero no preferente, la presencia de pequeñas cantidades (preferiblemente inferiores a un 2% de todos los sustituyentes presentes) de otros sustituyentes, por ejemplo de grupos hidroxilo.

35 Un siloxano (A) preferente es un siloxano ramificado que comprende una o más unidades Q de fórmula $(SiO_{4/2})_n$, de 15 a 995 unidades D de fórmula $R^b_2SiO_{2/2}$ y unidades M de fórmula $R^aR^b_2SiO_{1/2}$, seleccionándose los sustituyentes R^a y R^b de entre grupos alquilo y alquenoilo de 1 a 6 átomos de carbono, siendo al menos tres sustituyentes R^a del siloxano ramificado unidades alquenoilo, tal como se describe en el documento EP-A-1070734.

Generalmente, el agente reticulante de organohidrogenopolisiloxano (B) contiene al menos tres grupos Si-H y puede tener la fórmula general:



40 donde cada R^f puede ser un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hidrógeno, d es 0 o un número entero, e es un número entero de modo que d + e tiene un valor de 8 a 400. Alternativamente, el agente reticulante puede ser cualquier resina MQ consistente en unidades de fórmula general $SiO_{4/2}$ y $R^g_3SiO_{1/2}$, siendo al menos tres sustituyentes R^g átomos de hidrógeno y el resto grupos alquilo, o pueden ser un polímero en rastrillo o peine que comprende una cadena polidiorganosiloxano con una o más unidades T o Q con una subcadena de unidades diorganosiloxano unida a la misma. Preferentemente, el reticulante de hidrosiloxano tiene una viscosidad de 5 a 1.000 mm²/s a 25°C, de forma especialmente preferente de 20 a 350 mm²/s, de forma totalmente preferente de 50 a 300 mm²/s. El agente reticulante (B) está presente preferentemente en una cantidad tal que la relación entre la cantidad total de grupos Si-H en la composición de revestimiento desprendible y la de los grupos alquenoilo en la composición oscile entre 0,9:1 y 8:1, de forma especialmente preferente entre 1,1:1 y 4:1, de forma totalmente preferente entre 1,5:1 y 3:1.

45

50

Catalizadores de hidrosililación adecuados incluyen complejos o compuestos de metales del grupo VIII, por ejemplo platino, rutenio, rodio, paladio, osmio e indio. Los catalizadores preferentes son compuestos o complejos de platino, incluyendo ácido cloroplatínico, acetilacetato de platino, complejos de haluros platinosos con

compuestos insaturados, por ejemplo etileno, propileno, organovinilsiloxanos y estireno, hexametildiplatino, $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PtCl}_3$ y $\text{Pt}(\text{CN})_3$. Alternativamente, el catalizador puede consistir en un complejo de rodio, por ejemplo $\text{RhCl}_3(\text{Bu}_2\text{S})_3$.

5 El polidiorganosiloxano (C) es preferiblemente un polidiorganosiloxano lineal que consiste esencialmente en unidades D de fórmula $-(\text{SiR}_2\text{-O})-$ y unidades M terminales, pero puede incluir alguna ramificación, por ejemplo puede ser un fluido MDT que contiene unidades T de fórmula $\text{RSiO}_{3/2}$ además de unidades D y M. El polidiorganosiloxano (C) consiste preferentemente en polidimetilsiloxano, aunque puede contener otros grupos alquilo inferiores, por ejemplo etilo. Los polidimetilsiloxanos de un amplio rango de pesos moleculares, correspondiente al intervalo de viscosidad de 10-60.000 mPa.s a 25°C, mejoran la fijación del revestimiento
10 desprendible. Preferentemente, el polidimetilsiloxano tiene una viscosidad de 100-60.000 mPa.s, de forma especialmente preferente de 100-1.000 mPa.s, para facilitar la manipulación y mejorar óptimamente la fijación y la resistencia al desprendimiento por roce. Preferentemente, el polidimetilsiloxano tiene unidades terminales trimetilsililo, pero también puede presentar unidades terminales alternativas, por ejemplo grupos silanol.

15 El polidiorganosiloxano (C) está presente en una cantidad del 0,1 al 5% en peso del contenido total de siloxano en la composición de revestimiento desprendible. En general, la fijación no mejora cuando el contenido de polidimetilsiloxano aumenta por encima del 3 o el 5%, siendo especialmente preferentes niveles de polidimetilsiloxano (C) del 1 al 3%, aunque se pueden utilizar niveles más altos sin que disminuya la fijación.

20 La composición de revestimiento desprendible puede contener otros aditivos para mejorar adicionalmente la fijación y la resistencia al desprendimiento por roce. Estos aditivos son, por ejemplo, epoxisilanos, polidiorganosiloxanos terminados con silanol oligomérico que contienen al menos un grupo alqueno y resinas de melamina. Por consiguiente, la invención incluye una composición de revestimiento desprendible para revestir películas poliméricas que comprende un siloxano (A) con grupos alqueno, un agente reticulante (B) con grupos organohidrogenosiloxano y un catalizador para la reacción de hidrosililación entre (A) y (B), caracterizada porque la composición de revestimiento desprendible contiene adicionalmente entre un 0,1 y un 5% en peso de un
25 polidiorganosiloxano lineal (C) con una viscosidad de 10-60.000 mPa.s a 25°C, que consiste esencialmente en unidades diorganosiloxano de fórmula $-(\text{SiR}_2\text{-O})-$ donde cada grupo R, igual o diferente, es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y otros aditivos para mejorar la adhesión seleccionados de entre un epoxisilano (D1) y un polidiorganosiloxano terminado con silanol (D2) que contiene al menos un grupo alqueno y presenta una viscosidad inferior a 200.000 mPa.s, y una resina de melamina (D3).

30 En general, el epoxisilano es un alcoxisilano sustituido con epoxi, por ejemplo un epoxialquil-trialcoxi-silano, tal como gamma-glicidoxipropil-trimetoxi-silano o gamma-glicidoxipropil-trietoxi-silano o un epoxialquil-alquil-dialcoxi-silano.

35 El polidiorganosiloxano terminado con silanol oligomérico contiene generalmente al menos un grupo alqueno y preferentemente tiene grupos silanol en las dos unidades terminales. El polidiorganosiloxano terminado con silanol oligomérico tiene una viscosidad inferior a 200.000 mPa.s y, de forma especialmente preferente, contiene de 4 a 15 unidades siloxano por molécula.

La resina de melamina consiste generalmente en un producto de condensación de melamina con un aldehído, por ejemplo formaldehído, y puede estar total o parcialmente eterificada, por ejemplo una resina metilada tal como hexametoximetilmelamina o una resina de melamina-formaldehído butilada.

40 El aditivo que mejora la adhesión D1, D2 y/o D3 está presente en el revestimiento antiadherente preferentemente en una cantidad del 0,1 al 5% en peso del contenido en siloxano del revestimiento, por ejemplo del 0,5 al 3%.

45 Preferentemente, la composición de revestimiento desprendible no contiene en esencia disolventes, pero puede consistir alternativamente en una solución en un disolvente orgánico, por ejemplo una solución en un disolvente hidrocarburo tal como xileno o tolueno, o en una emulsión acuosa estabilizada mediante un agente tensioactivo no iónico, aniónico o catiónico. La solución o emulsión puede tener una concentración del 4 al 50% en peso, por ejemplo. Preferentemente, la composición de revestimiento desprendible tiene una viscosidad no inferior a 50 mm^2/s y no superior a 10.000 mm^2/s a 25°C; de forma especialmente preferente la viscosidad oscila entre 50 y 1.000 mm^2/s .

50 La composición puede comprender adicionalmente uno o más inhibidores capaces de evitar que la composición de revestimiento se endurezca por debajo de una temperatura predeterminada. Ejemplos de inhibidores adecuados incluyen amidas etilénica o aromáticamente insaturadas, compuestos acetilénicos, isocianatos etilénicamente insaturados, siloxanos olefínicos, diésteres de hidrocarburos insaturados, ene-inas conjugadas, hidroperóxidos, nitrilos y diaziridinas. Ejemplos específicos incluyen metilbutinol, dimetilhexinol o etinilciclohexanol, trimetil(3,5-dimetil-1-hexin-3-oxi)silano, maleatos, por ejemplo bis(2-metoxi-1-metiletil)maleato o dialil maleato, fumaratos, por ejemplo dietilfumarato, o una mezcla fumarato/alcohol donde el alcohol consiste,
55 por ejemplo, en alcohol bencílico o 1-octanol y etenilciclohexil-1-ol. El polidiorganosiloxano (C) es particularmente eficaz para la buena fijación de las composiciones de revestimiento que contienen un inhibidor diéster maleato tal como bis(2-metoxi 1-metiletil)maleato o dialil maleato.

La composición de revestimiento desprendible puede contener un modificador de la adherencia para controlar (aumentar) la fuerza de desprendimiento (la fuerza adhesiva entre el revestimiento desprendible y la etiqueta adhesiva). Se pueden formular composiciones de revestimiento desprendible que tienen una fuerza de desprendimiento requerida a partir de una composición de revestimiento desprendible primaria (sin modificador) y ajustando el nivel de modificador. El modificador de adherencia normalmente se envasa como un componente separado para poder controlar la cantidad de modificador añadida a la composición de revestimiento desprendible. El envase del modificador de adherencia también puede contener el aditivo de fijación de polidiorganosiloxano (C) tal como se describe más arriba. Se puede utilizar cualquier modificador de adherencia de silicona apropiado. Como ejemplos se incluyen resinas de silicona alqueniladas, polidiorganosiloxanos alquenilados, uno o más alquenos primarios que contienen de 12 a 30 átomos de carbono, y/o uno o más alquenos ramificados que contienen al menos 10 átomos de carbono.

Otros constituyentes que también se pueden añadir a las composiciones de revestimiento desprendibles de la presente invención incluyen, por ejemplo, prolongadores de vida útil en baño, como alcoholes, diluyentes reactivos, perfumes, conservantes y materiales de carga, por ejemplo sílice, cuarzo o creta.

Si bien las composiciones de revestimiento desprendible de la presente invención se pueden preparar simplemente premezclando los constituyentes entre sí, puede ser más deseable preparar dichas composiciones en partes o envases independientes para combinarlas en el momento de su aplicación como un revestimiento. Los envases pueden incluir, por ejemplo:

- una primera parte comprendiendo el alqueniilsiloxano y el inhibidor, una segunda parte comprendiendo un modificador de adherencia y el inhibidor, una tercera parte comprendiendo el catalizador y una cuarta parte comprendiendo el agente reticulante; o
- una primera parte comprendiendo el alqueniilsiloxano y el catalizador, una segunda parte comprendiendo un modificador de adherencia y el catalizador y una tercera parte comprendiendo el agente reticulante y el inhibidor.

El polidiorganosiloxano (C), preferentemente polidimetilsiloxano, se puede incorporar en uno cualquiera o más de estos envases, o se puede añadir al baño de revestimiento como componente independiente. Por ejemplo, el polidimetilsiloxano preferentemente se mezcla con el alqueniilsiloxano, pero alternativa o adicionalmente se puede mezclar con el modificador de adherencia. Del mismo modo, cualquier promotor de adhesión adicional, tal como un epoxisilano, un polidiorganosiloxano terminado con silanol oligomérico que contiene al menos un grupo alqueniilo o una resina de melamina, se puede incorporar en cualquiera de los envases arriba indicados o se puede añadir al baño de revestimiento como componente independiente.

El sustrato de película polimérica sobre el que se aplica el revestimiento desprendible puede consistir, por ejemplo, en una película de poliéster, en particular de tereftalato de polietileno, polietileno, polipropileno o poliestireno, incluyendo películas orientadas y orientadas biaxialmente, por ejemplo polipropileno orientado biaxialmente. El sustrato de película polimérica puede consistir alternativamente en un papel revestido de plástico, por ejemplo papel revestido con polietileno.

El fluido de polidiorganosiloxano lineal (C) proporciona una fijación mejorada sin mostrar ninguna migración de la silicona, de acuerdo con medidas de ensayo de extraíbles y posterior ensayo de fuerza adhesiva. Los fluidos de siloxano (C) descritos en esta invención son esencialmente no reactivos con los adhesivos, de modo que se comprueba que se produce muy poca interacción con el adhesivo. Se ha comprobado su buena estabilidad de desprendimiento frente a adhesivos durante períodos de tiempo prolongados.

Preferentemente, la película polimérica se expone a una descarga en corona antes de aplicarse el revestimiento desprendible. Aunque el fluido de polidiorganosiloxano (C) mejora la fijación incluso sin tratamiento de descarga en corona, en algunos casos esta fijación se puede mejorar adicionalmente si la película se somete a tratamiento de descarga en corona antes del revestimiento. Preferentemente, el tratamiento de descarga en corona se lleva a cabo justo antes del revestimiento; la estación de descarga en corona se puede incorporar como un tratamiento previo en el aparato de revestimiento de películas. Un tratamiento previo alternativo de la película para mejorar adicionalmente la fijación del revestimiento es un tratamiento con llama. No obstante, el uso del fluido de polidiorganosiloxano (C) para mejorar la fijación evita la necesidad de tratar la superficie de la película de poliéster con imprimaciones antes de aplicar el revestimiento desprendible.

El revestimiento desprendible se puede aplicar sobre el sustrato polimérico, por ejemplo, por pulverización, a rasqueta, inmersión, serigrafía o mediante una máquina de revestimiento a rodillos, por ejemplo una máquina rotativa de revestimiento *offset*, una máquina de revestimiento con poca presión (*kiss coater*) o una máquina de revestimiento con cilindros grabadores.

Después de la aplicación, el revestimiento desprendible se endurece sobre la película polimérica a una temperatura de 80-200°C, preferentemente 100-160°C. El fluido de polidiorganosiloxano no influye en la temperatura de endurecimiento del revestimiento. Bajo las condiciones de producción de las máquinas de revestimiento, el endurecimiento se puede realizar en un tiempo de permanencia de 1,5 a 3 segundos a una

temperatura del aire de 120-150°C. El calentamiento se puede llevar a cabo en una estufa, por ejemplo una estufa de aire forzado o un horno de túnel, o pasando la película revestida alrededor de cilindros calientes.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos detallados, en los que las partes y porcentajes son partes y porcentajes en peso y todas las viscosidades se han medido a 25°C.

5 Ejemplo Comparativo C1

97 partes de un polidimetilsiloxano lineal con caperuza terminal de vinilo, con una viscosidad de aproximadamente 350 mPa-s, se mezclaron con un 0,20% del inhibidor 1-etinil-1-ciclohexanol, 3,10 partes de reticulante de poli(metilhidrogeno)siloxano y 2,4 partes del catalizador consistente en el producto de reacción de ácido cloroplatínico y diviniltetrametildisiloxano (0,5% Pt). La relación molar entre los grupos Si-H y los grupos vinilo en la composición de revestimiento desprendible resultante era de aproximadamente 2,6:1.

La composición arriba indicada se aplicó con rasqueta, en una cantidad de aproximadamente 1,2 g/m², sobre una película de tereftalato de polietileno (PET) Terphane 36 (marca comercial) micron (Toray Industries) a 20°C, y la película revestida se endureció en una estufa de aire forzado a diferentes temperaturas en un tiempo de permanencia de 2,4 segundos. La Tabla 1 muestra el peso del revestimiento medido y la temperatura de banda a la salida de la estufa.

Ejemplos 1 a 3

Se repitió el Ejemplo Comparativo añadiendo el fluido de polidimetilsiloxano (PDMS) según la invención para mejorar la fijación. El aditivo de PDMS de cada ejemplo era:

Ejemplo 1 - 3% PDMS bloqueado en los extremos con trimetilsililo, con una viscosidad de 100 mPa-s.

20 Ejemplo 2 - 3% PDMS bloqueado en los extremos con trimetilsililo, con una viscosidad de 60.000 mPa-s.

Ejemplo 3 -. 3% PDMS con una viscosidad de 13,500 mPa-s, con grupos terminales silanol.

25 Una parte de la película revestida endurecida se sumergió en una solución del disolvente metil isobutil cetona para extraer el siloxano eventualmente no reticulado. Una hora después, la muestra se sacó del disolvente, se secó y se pesó de nuevo. Los % de extraíbles indicados en la Tabla 1 son las pérdidas en % en peso y constituyen una medida del endurecimiento (100% extraíbles = ningún endurecimiento, 0% extraíbles = endurecimiento completo).

30 La película revestida endurecida se almacenó durante 17 días a una temperatura ambiente de aproximadamente 25°C y una humedad del 90%. Después del almacenamiento se ensayaron la fijación y la resistencia al desprendimiento por roce en un ensayo de frotamiento a una presión predeterminada. Los resultados se muestran en la Tabla 1 como

N, N, N = ningún corrimiento, ninguna migración, ningún desprendimiento por roce.

DFML = desprendimiento por roce muy leve

DFL = desprendimiento por roce leve

35 DF = desprendimiento por roce

Además, después de 17 días de almacenamiento a una humedad relativa del 90%, se llevaron a cabo ensayos de deslaminación en las películas revestidas endurecidas a 120°C utilizando una cinta TESA® 7475, que emplea un adhesivo piezosensible acrílico. En cada uno de estos ensayos, la deslaminación se llevó a cabo utilizando un Lloyd® Instruments L500 Tensometer a una velocidad de deslaminación de 0,3 m/min.

40

Tabla 1

Ejemplo	T banda real/C	% Extr.	Peso revest. g/m ²	Fijación 17 días H 90%	F. desprendido cN/25 mm PSA acrílico
C1	120	2,18	1,145	DF	16
C1	130	0,72	1,243	DFL	
C1	150	1,34	1,271	NNN	

Ejemplo	T banda real/C	% Extr.	Peso revest. g/m ²	Fijación 17 días H 90%	F. desprendido cN/25 mm PSA acrílico
1	130	2,87	1,150	DFML	22
1	120	7,53	1,182	DFML	
1	150	2,63	1,255	NNN	
2	120	6,24	1,201	DFML	22
2	130	3,78	1,163	NNN	
2	150	0,52	1,155	NNN	
3	120	2,29	1,224	DFL	16
3	130	1,34	1,343	NNN	
3	150	1,35	1,262	NNN	

Los resultados mostrados en la Tabla 1 demuestran que, tanto a 120°C como a 130°C, la fijación de cada uno de los revestimientos desprendibles de los Ejemplos 1 a 3 es mejor que la del Ejemplo Comparativo.

Ejemplo 4

- 5 Se preparó una composición de revestimiento desprendible según el Ejemplo 1, pero añadiendo un 2% de una mezcla de pesos iguales de un epoxisilano y un polidimetilsiloxano con grupos terminales hidroxilo y vinilo y un aumento de reticulante de poli(metilhidrogeno)siloxano para obtener una relación molar entre los grupos Si-H y los grupos vinilo de 3,9:1. El revestimiento desprendible se aplicó sobre una película de PET tal como se describe en el Ejemplo 1 utilizando una temperatura de banda de 130°C y un peso de revestimiento de 1,382 g/m². Este revestimiento dio un resultado NNN en el ensayo de fijación y un 3,62% de extraíbles.

- 10 Para comparar se preparó una composición de revestimiento desprendible de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1 añadiendo un 2% de la mezcla de epoxisilano y un polidimetilsiloxano con grupos terminales hidroxilo y vinilo y un aumento de reticulante de poli(metilhidrogeno)siloxano para obtener una relación molar entre los grupos Si-H y los grupos vinilo del polidimetilsiloxano con funcionalidad vinilo de 5,2:1. El revestimiento desprendible se aplicó sobre una película de PET tal como se describe en el Ejemplo 1 utilizando una temperatura de banda de 130°C y un peso de revestimiento de 1,345 g/m². El revestimiento dio un resultado DFML en el ensayo de fijación y un 2,23% de extraíbles.

Ejemplos 5 a 8

- 20 30 partes del polidimetilsiloxano lineal con caperuza terminal de vinilo del Ejemplo 1, que contenía un 0,25% de un inhibidor etilciclohexanol (ECH) y un 3% de PDMS con extremos bloqueados con trimetilsililo, con una viscosidad de 350 mPa·s, se mezclaron con 20 partes de una resina de silicona vinilo funcional que contenía unidades SiO_{4/2} como modificador de adherencia, 2,87 partes de reticulante de poli(metilhidrogeno)siloxano (relación molar resultante entre los grupos Si-H y los grupos vinilo de aproximadamente 2,0:1) y las siguientes cantidades del catalizador del Ejemplo 1:

- 25 Ejemplo 5 - 1,20 (120 ppm platino en composición de revestimiento desprendible)
Ejemplo 6 - 1,35 (135 ppm Pt)
Ejemplo 7 - 1,50 (150 ppm Pt)
Ejemplo 8 - 0,60 (60 ppm Pt)

- 30 Cada una de las composiciones arriba indicadas se aplicó en una cantidad de aproximadamente 1,2 g/m² sobre una película de PET Melinex (marca comercial) y se endureció en una estufa de laboratorio a 160°C durante 20 segundos. Las películas revestidas se sometieron a un ensayo de fijación (roce) tal como se describe en el Ejemplo 1, llevándose a cabo los ensayos inmediatamente después del revestimiento y después de 6 días de almacenamiento. Las películas revestidas también se laminaron en cintas revestidas con adhesivo que comprendían un adhesivo basado en caucho A1 o adhesivos basados en trementina de fusión en caliente A2 o
35 A3. Los laminados se envejecieron a 60°C durante 20 horas. Después, el adhesivo se separó de la película con

el revestimiento desprendible y ésta se sometió a un ensayo de fijación (roce) tal como se describe más arriba. La Tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplos 9 a 12

5 Se repitieron los Ejemplos 5 a 8, con la variante de sustituir el inhibidor etinilciclohexanol por un 0,7% de bis(2-metoxi-1-metiletil)maleato (BIS). La Tabla 2 muestra los resultados de los ensayos de roce.

Ejemplos 13 a 16

Se repitieron los Ejemplos 9 a 12 aumentando la cantidad de inhibidor de bis(2-metoxi-1-metiletil)maleato en el polidimetilsiloxano con caperuza terminal de vinilo al 1,4%. La Tabla 2 muestra los resultados de los ensayos de roce.

10 **Ejemplos 17 y 18**

Se repitieron los Ejemplos 9 a 12 sustituyendo el inhibidor de bis(2-metoxi-1-metiletil)maleato por una cantidad igual de dialil maleato (DAM). La Tabla 2 muestra los resultados de los ensayos de roce.

Tabla 2

Ejemplo	Catalizador conc. (ppm)	Inhibidor conc.	Resultados de ensayo de roce				
			Inmed.	6 días	A1	A2	A3
5	120	0,25% ECH	NNN	DFML	DF	DF	DFML
6	135	0,25% ECH	NNN	NNN	DF	DF	DF
7	150	0,25% ECH	NNN	NNN	DF	NNN	DF
8	60	0,25% ECH	DFL	DFML	DF	DF	DF
9	120	0,7% BIS	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
10	135	0,7% BIS	NNN	DFML	NNN	DFML	NNN
11	150	0,7% BIS	NNN	NNN	DFML	DFML	NNN
12	60	0,7% BIS	DFML	NNN	DFL	DFL	DFL
13	120	1,4% BIS	NNN	NNN	DFML	NNN	NNN
14	135	1,4% BIS	NNN	NNN	NNN	NNN	NNN
15	150	1,4% BIS	DFML	NNN	NNN	NNN	NNN
16	60	1,4% BIS	DFML	DFML	DFML	DFML	DFML
17	120	0,7% DAM	NNN	NNN	DFML	DFML	NNN
18	60	0,7% DAM	DFML	DFML	DF	DF	DF

15 **Ejemplo 19**

100 partes de un polidimetilsiloxano de MDQ terminado con vinilo del tipo descrito en el documento EP-A-1070734 con un grado de polimerización de 85 unidades se mezclaron con 9,64 partes de reticulante de poli(metilhidrogeno)siloxano para obtener una relación molar SiH:vinilo de 2,6, 0,2 partes de inhibidor de etinilciclohexanol y 2,4 partes de la composición de catalizador utilizada en el Ejemplo 1. Veinticinco partes de la composición arriba indicada se mezclaron con 0,5 partes de PDMS bloqueado en los extremos con trimetilsililo con una viscosidad de 350 mPa·s. La composición resultante se aplicó sobre una película de polietileno de alta densidad y se endureció durante 20 segundos a 100°C. El revestimiento endurecido tenía un 3,3% de extraíbles. La película revestida se sometió a un ensayo de fijación (roce) tal como se describe en el Ejemplo 1 y obtuvo una calificación de N/N/N tanto inicialmente como después de 24 horas, y también después de 50 días de almacenamiento sin exposición a la luz solar.

ES 2 387 801 T3

En comparación, cuando el Ejemplo 19 se repitió omitiendo el PDMS bloqueado en los extremos con trimetilsililo con una viscosidad de 350 mPa·s., la calificación de la fijación fue DF inicialmente y después de 24 horas, y se observó escasa fijación después de 50 días de almacenamiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el revestimiento desprendible de una película polimérica con una composición que comprende un siloxano (A) con grupos alquenoilo, un agente reticulante (B) con grupos organohidrogenosiloxano y un catalizador para la reacción de hidrosililación entre (A) y (B), que consiste en aplicar la composición a la película polimérica y calentar la película revestida para endurecer el revestimiento desprendible, caracterizado porque la composición de revestimiento desprendible contiene adicionalmente entre un 0,1 y un 5% en peso, con respecto al contenido total de siloxano de la composición, de un polidiorganosiloxano (C) con una viscosidad de 10-60.000 mPa·s a 25°C, el cual consiste esencialmente en unidades diorganosiloxano de fórmula $-(SiR_2-O)-$, donde cada grupo R, igual o diferente, es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, para mejorar la fijación del revestimiento desprendible sobre la película polimérica.
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polidiorganosiloxano (C) es un polidiorganosiloxano lineal.
10
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el polidiorganosiloxano (C) es polidimetilsiloxano.
15
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el polidimetilsiloxano tiene unidades terminales de trimetilsililo.
20
5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque las unidades terminales del polidimetilsiloxano contienen grupos silanol.
25
6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polidiorganosiloxano (C) está presente en una cantidad entre el 1 y el 3% en peso del contenido total de siloxano de la composición de revestimiento desprendible.
30
7. Uso de un polidiorganosiloxano (C) con una viscosidad de 10-200.000 mPa·s a 25°C, que consiste esencialmente en unidades diorganosiloxano de fórmula $-(SiR_2-O)-$, donde cada grupo R, igual o diferente, es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, para mejorar la fijación de una composición de revestimiento desprendible que comprende un siloxano (A) con grupos alquenoilo, un agente reticulante (B) con grupos organohidrogenosiloxano y un catalizador para la reacción de hidrosililación entre (A) y (B), sobre un sustrato de película polimérica.
35
8. Método para aumentar la fijación de una composición de revestimiento desprendible que comprende un siloxano (A) con grupos alquenoilo, un agente reticulante (B) con grupos organohidrogenosiloxano y un catalizador para la reacción de hidrosililación entre (A) y (B), sobre un sustrato de película polimérica, método donde un polidiorganosiloxano (C) con una viscosidad de 10-60.000 mPa·s a 25°C, que consiste esencialmente en unidades diorganosiloxano de fórmula $-(SiR_2-O)-$, donde cada grupo R, igual o diferente, es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, se incorpora en la composición de revestimiento desprendible en una cantidad de entre el 0,1 y el 5% en peso, con respecto al contenido total de siloxano de la composición.
40
9. Composición de revestimiento desprendible para revestir películas poliméricas, que comprende un siloxano (A) con grupos alquenoilo, un agente reticulante (B) con grupos organohidrogenosiloxano y un catalizador para la reacción de hidrosililación entre (A) y (B), caracterizada porque la composición de revestimiento desprendible contiene adicionalmente entre un 0,1 y un 5% en peso, con respecto al contenido total de siloxano de la composición, de un polidiorganosiloxano (C) con una viscosidad de 10-60.000 mPa·s a 25°C, el cual consiste esencialmente en unidades diorganosiloxano de fórmula $-(SiR_2-O)-$, donde cada grupo R, igual o diferente, es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y otro aditivo que mejora la adhesión seleccionado de entre un epoxisilano (D1) y un polidiorganosiloxano terminado con silanol (D2) que contiene al menos un grupo alquenoilo y presenta una viscosidad inferior a 200.000 mPa·s, y una resina de melamina (D3).
45