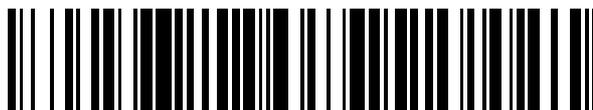


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 360**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07837564 .9**

96 Fecha de presentación: **30.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2057238**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.05.2009**

54 Título: **Composición que contiene un componente contra la formación de vapores**

30 Prioridad:

01.09.2006 US 515463

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

10.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

10.12.2012

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
(100.0%)
22 Corporate Woods Boulevard
Albany, NY 12211, US**

72 Inventor/es:

**SCHLITZER, DAVID S. y
BANEVICIUS, JOHN P.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 392 360 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

Composición que contiene un componente contra la formación de vapores.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a composiciones que contienen composiciones supresoras de vapores y su uso particular en procesos de recubrimiento donde se desea un nivel reducido de formación de vapores o de aerosoles.

Descripción de la técnica anterior

10 Es bien conocido que en las operaciones en donde papel a base de silicona que libera formulaciones de recubrimiento es sometido a un movimiento de rotación o traslación lo suficientemente alto, por ejemplo, en el recubrimiento de rodillos a alta velocidad de soportes flexibles y papel, la formación de vapores y / o aerosoles pueden llegar a convertirse en un problemas significativos. Estos problemas se tornan particularmente significativos cuando se aplican estos recubrimientos de liberación a velocidades de recubrimiento del rodillo que se acercan a 1000 pies / min, mientras que la tendencia en la industria de recubrimiento de papel es el uso de velocidades de más de 1500 pies / min, por ejemplo, 2000 - 3000 pies / min. Además de tener un efecto perjudicial sobre las operaciones de fabricación, estas partículas de vapor y aerosol presentan problemas la higiene y seguridad industrial para las personas que operan o trabajan en la proximidad del equipo de recubrimiento.

20 Formulaciones químicas especializadas conocidas genéricamente como "supresoras de vapor" han sido comúnmente utilizadas para reducir la formación de vapor en tales operaciones. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 6.805.914 y 6.489.407 (en lo sucesivo las patentes '914 y '407) divulgan composiciones de silicona supresoras de vapores derivadas de la reacción de un exceso de al menos un compuesto de organohidrogenosilicona que contiene al menos tres grupos hidrógeno enlazados a silicio por molécula (componente (a)) con al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos alqueno por molécula (componente (b)), en el que la relación del número de átomos de hidrógeno enlazados a silicio del componente (a) con respecto al número de grupos alqueno del componente (b) es al menos de 4,6:1, y más preferiblemente de 4,6:1 a 500:1.

25 La patente de EE.UU. No. 6.586.535 divulga esencialmente el inverso de las patentes '914 y '407, es decir, composiciones de silicona supresoras de vapores derivadas de la reacción de al menos un compuesto de organohidrogenosilicona que contiene al menos dos grupos hidrógeno enlazados a silicio con un exceso de al menos un compuesto de organoalquenoilsiloxano que contiene al menos tres grupos alqueno enlazados a silicio, en el que la relación del número de átomos de hidrógeno enlazados a silicio del componente (a) con respecto al número de grupos alqueno del componente (b) es menor que o igual a 1:4,6, y preferiblemente de 1: 4,6 a 1:500.

30 Las patentes de EE.UU. Nos. 6.764.717 y 6.956.096 divulgan composiciones supresoras de vapores a base de silicona derivadas de un proceso de dos etapas que implica: (a) hacer reaccionar un hidrocarburo que contiene al menos tres dobles enlaces alifáticos con un exceso estequiométrico de compuestos de organosiloxano que tienen átomos de hidrógeno enlazados a silicio terminal, en donde la relación de hidrógeno enlazado a silicio con respecto a dobles enlaces alifáticos es de 1,3 a 10, y preferiblemente de 1,5 a 5; y (b) hacer reaccionar los copolímeros de hidrocarburo - siloxano resultantes, que contienen átomos de hidrógeno enlazados a silicio, con un exceso estequiométrico de polímero α,ω -dialquenoilsiloxano, en donde la relación de dobles enlaces alifáticos en el polímero α,ω -dialquenoilsiloxano con respecto a hidrógeno enlazado a silicio en el copolímero de hidrocarburo - siloxano obtenido en la primera etapa es de 1,2 a 10, preferiblemente de 1,5 a 5,0.

40 Las patentes de EE.UU. Nos. 6.887.949, 6.774.201, y 6.727.338 divulgan polímeros de silicona como aditivos contra los vapores en el que se incluyen compuestos hidrocarbonados insaturados en la síntesis de los polímeros de silicona.

La patente de EE.UU. No. 5.625.023 divulga composiciones supresoras de vapor derivadas por reacción de un compuesto de organosilicio, un compuesto que contiene oxialqueno, y un catalizador.

45 La patente de EE.UU. No. 5.399.614 divulga composiciones adhesivas que contienen polidiorganosiloxanos terminados en alqueno y organohidrogenopolisiloxanos terminados en hidruro de sililo.

Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de composiciones de recubrimiento, en particular composiciones que se liberan del papel, que tienen un nivel reducido de formación de vapores cuando se utilizan en procesos de producción de vapores, en particular en procesos de recubrimiento de alta velocidad, mientras proporcionan otros beneficios, tales como ahorro de costos, facilidad de producción, y la facilidad de uso.

Breve descripción de la invención

Estos y otros objetivos han sido alcanzados, en primer lugar, proporcionando una composición (es decir, una formulación de recubrimiento) que comprende:

(i) un componente de recubrimiento a base de silicona susceptible a la formación de vapores bajo condiciones productoras de vapor; y

5 (ii) una cantidad contra la formación de vapores de un componente de polisiloxano ramificado resultante de la copolimerización bajo condiciones de hidrosililación de una mezcla de componentes que comprende:

(a) uno o más compuestos orgánicos de silicio que contienen al menos dos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados por molécula, dichos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados capaces de experimentar una reacción de hidrosililación con un compuesto que contiene hidruro de sililo bajo condiciones de hidrosililación; y

10 (b) uno o más compuestos que contienen hidruro de sililo que tienen al menos dos grupos funcionales de hidruro de sililo por molécula;

siempre que (i) al menos un componente (a) o (b) contenga al menos tres grupos funcionales por molécula, (ii) cuando uno de los componentes (a) o (b) tenga un mayor número de grupos funcionales por molécula que el otro componente (a) o (b) que tiene un menor número de grupos funcionales por molécula, entonces el componente (a) o (b) que tiene un mayor número de grupos funcionales por molécula está presente en una cantidad molar igual o menor que la cantidad molar del componente (a) o (b) que tiene un menor número de grupos funcionales por molécula, y (iii) compuestos hidrocarbonados insaturados están excluidos de la mezcla de componentes.

15 En una realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una relación molar con respecto a los grupos funcionales de hidruro de sililo del componente (b) dentro de un rango de acuerdo con una fórmula $(6 - s):1$ o $1:(1 + t)$, donde s representa un número igual o mayor que 0 y menor que 5, y t representa un número mayor que 0 e igual o inferior a 5.

En otra realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una relación molar con respecto a los grupos funcionales de hidruro de sililo del componente (b) dentro de un rango de acuerdo con una fórmula de $(4,6 - s):1$ o $1:(1 + s)$, donde s representa un número mayor que 0 y menor que 3,6.

25 En otra realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una relación molar con respecto a los grupos funcionales de hidruro de sililo del componente (b) dentro de un rango de acuerdo con una fórmula $(4,25 - s):1$ o $1:(1 + t)$, donde s representa un número igual o mayor que 0 y menor que 3,25, y t representa un número mayor que 0 e igual o inferior a 3,25.

30 En otra realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una relación molar con respecto a los grupos funcionales de hidruro de sililo del componente (b) dentro de un rango de aproximadamente 4,5:1 hasta aproximadamente 2:1.

En realizaciones particulares, un componente (a) o (b) tiene al menos cuatro, o al menos seis, o al menos ocho, o un mayor número de grupos funcionales por molécula, y está en una cantidad molar inferior que el otro componente (a) o (b) que tiene dos o tres grupos funcionales por molécula.

35 La invención también está dirigida a un proceso de recubrimiento que comprende la aplicación a un sustrato bajo condiciones que producen vapores de las formulaciones de recubrimiento descritas anteriormente. La formulación de recubrimiento exhibe una formación reducida de vapores cuando es sometida a estas condiciones productoras de vapores en comparación con la misma composición que carece de la cantidad contra la formación de vapores del componente de polisiloxano ramificado.

40 La invención también está dirigida a un recubrimiento o película a base de silicona endurecida producida sometiendo un sustrato recubierto con las formulaciones de recubrimiento, como se describió anteriormente, a una o más etapas de curado.

45 La presente invención proporciona ventajosamente composiciones de recubrimiento que se liberan del papel, adhesivas, y otras composiciones de recubrimiento relacionadas que contienen nuevos supresores de vapores de polisiloxano ramificado. Las composiciones que contienen estos supresores de vapores son capaces de reducciones significativas en formación de vapores durante operaciones de recubrimiento a alta velocidad mientras proporcionan los beneficios adicionales de ser económicos y fáciles de usar y de elaborar.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones de la invención contienen, como mínimo, dos componentes: (i) un componente de recubrimiento a base de silicona susceptible de formar vapores bajo condiciones para la producción de vapores, y (ii) una cantidad contra la formación de vapores de un componente polisiloxano ramificado (el componente contra la formación de vapores).

El componente de recubrimiento a base de silicona debe ser de una consistencia fluida tal que pueda ser aplicado a un sustrato como un recubrimiento, por ejemplo, por medio de recubrimiento con rodillo, atomización, y similares. Por ejemplo, el componente de recubrimiento a base de silicona puede ser un líquido no curado o parcialmente curado que tiene una viscosidad lo suficientemente baja como para que pueda ser fácilmente aplicado como un recubrimiento sobre un sustrato. Típicamente, el componente de recubrimiento a base de silicona tiene una viscosidad inferior a 1.500 centipoises (cPs), más típicamente en el intervalo de 50 a 1.000 cPs, e incluso más típicamente en el intervalo de 50 a 500 cPs, en donde 1 centipoise (cPs) = 1 - milipascal-segundo (mPa.s).

El componente de recubrimiento a base de silicona puede ser destinado a cualquier aplicación para la cual un recubrimiento a base de silicona es útil, por ejemplo, como agentes de liberación, lubricantes, protectores, adhesivos, etc. Un tipo particularmente adecuado de componente de recubrimiento a base de silicona incluye la clase bien conocida de los adhesivos sensibles a la presión, que tienen la propiedad de adherirse a una superficie y ser fácilmente retirados de la misma sin tener que transferir más que cantidades traza del adhesivo a la superficie del sustrato.

Por ejemplo, el componente de recubrimiento a base de silicona puede ser cualquiera entre las composiciones de recubrimiento de silicona curables o que se liberan del papel conocidas en la técnica. Algunos ejemplos de clases de composiciones curables de recubrimiento de silicona son aquellas que son curables por medio de entrecruzamiento por reacción de hidrosililación, curado por peróxido, fotocurado (por ejemplo, curado por UV), y curado con haz de electrones.

En una realización, el componente de recubrimiento a base de silicona incluye componentes capaces de entrecruzamiento bajo las condiciones de reacción de hidrosililación, por ejemplo, en presencia de un catalizador de hidrosililación, como se detalla más adelante. Los componentes capaces de entrecruzamiento bajo condiciones de reacción de hidrosililación incluyen (i) uno o más compuestos orgánicos de silicio que contienen al menos dos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados por molécula, y (ii) uno o más compuestos que contienen hidruro de sililo que tienen al menos dos grupos funcionales de hidruro de sililo por molécula. Algunos ejemplos de grupos hidrocarbonados insaturados del componente (i) incluyen vinilo, alilo, 3-butenilo, 4-pentenilo, 5-hexenilo, 6-heptenilo, 7-octenilo, 8-nonenilo, 9-decenilo, 10-undecenilo, 4,7-octadienilo, 5,8-nonadienilo, y similares.

El compuesto de orgánico de silicio insaturado del componente (i) y el compuesto que contiene hidruro de sililo del componente (ii) pueden ser, independientemente, por ejemplo, un compuesto de silano, disilano, trisilano, siloxano, disiloxano, trisiloxano, ciclotrisiloxano, o compuesto ciclotetrasiloxano, de bajo peso molecular, o similares, que tengan ya sea: al menos dos grupos hidrocarbonados insaturados para el caso del componente (i), o al menos dos grupos funcionales de hidruro de sililo para el caso del componente (ii). Los ejemplos dados más adelante en esta memoria descriptiva para cada uno de estos tipos de compuestos para el componente contra los vapores se aplican también aquí.

Alternativamente, los componentes (i) y/o (ii) pueden ser cualquiera de los polímeros lineales, ramificados y/o entrecruzados que tiene cualquiera entre dos o más de una combinación de grupos M, D, T y Q, en donde, como se conoce en la técnica, un grupo M representa un grupo monofuncional de fórmula $R_3SiO_{1/2}$, un grupo D representa un grupo bifuncional de fórmula $R_2SiO_{2/2}$, un grupo T representa un grupo trifuncional de fórmula $RSiO_{3/2}$, y un grupo Q representa un grupo tetrafuncional de fórmula $SiO_{4/2}$, en donde los grupos R pueden ser cualquier grupo adecuado, incluyendo hidrógeno, hidrocarburo (por ejemplo, $C_1 - C_6$), halógeno, alcoxi y/o grupos amino, y en donde al menos dos de los grupos R en los siloxanos descritos anteriormente son ya sea: al menos dos grupos hidrocarbonados insaturados para el caso del componente (i), o al menos dos grupos funcionales de hidruro de sililo para el caso del componente (ii). Algunos ejemplos de clases de polisiloxanos adecuados para los componentes de recubrimiento a base de silicona incluyen las clases de polisiloxanos MDM, TD, MT, MDT, MDTQ, MQ, MDQ y MTQ, y combinaciones de los mismos, que tienen ya sea: al menos dos grupos hidrocarbonados insaturados para el caso del componente (i), o al menos dos grupos funcionales de hidruro de sililo para el caso del componente (ii).

Por ejemplo, el componente de recubrimiento a base de silicona puede ser una formulación estándar de liberación de papel de silicona que contiene 90 - 99% en peso de un polímero de poldimetilsiloxano vinilado y 1 - 10% en peso de un compuesto a base de siloxano con un grupo funcional de hidruro de sililo o un polímero basado en el peso total del componente de recubrimiento a base de silicona, en donde cada uno de los componentes que contienen vinilo e hidruro de sililo tienen típicamente una viscosidad en el rango de aproximadamente 20 - 500 cPs.

Típicamente, se incluye un inhibidor del catalizador en la formulación de recubrimiento con el fin de evitar un curado del catalizador durante el procesamiento o para extender la vida del baño o la estabilidad a la formulación durante el almacenamiento. El inhibidor del catalizador puede ser cualquier compuesto químico conocido en la técnica que pueda inhibir que el catalizador se cure durante el proceso de recubrimiento y que no impida el curado cuando se desee que este ocurra. Por ejemplo, el inhibidor del catalizador puede ser un compuesto químico que inhiba suficientemente que se cure el catalizador a temperatura ambiente durante la aplicación de la formulación de recubrimiento, pero que pierda su efecto inhibidor cuando se lo someta a temperaturas elevadas cuando se desee el curado. Típicamente se incluye el inhibidor en la composición en una cantidad de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15 partes en peso de la composición. Algunos ejemplos de inhibidores del catalizador incluyen maleatos, fumaratos, amidas insaturadas, compuestos acetilénicos, isocianatos insaturados, diésteres hidrocarbonados insaturados, hidroperóxidos, nitrilos, y diaziridinas.

El componente contra los vapores (es decir, el componente de polisiloxano ramificado) está incluido en la composición de la invención (es decir, la formulación de recubrimiento) en una cantidad que impida la formación de vapores. Una cantidad que impida la formación de vapores (cantidad supresora de vapores), es una cantidad que provoca una reducción en la formación de vapores o aerosoles cuando se usa la composición de la invención en un proceso que normalmente provoca la formación de vapores o de aerosoles de la composición. Típicamente, se incluye el componente contra la formación de vapores en la formulación de recubrimiento en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 15 por ciento en peso, y más típicamente, aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 por ciento en peso de la formulación de recubrimiento.

El componente contra la formación de vapores es el resultado de la copolimerización, bajo condiciones de reacción de hidrosililación, de uno o más compuestos orgánicos de silicio que contienen al menos dos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados por molécula, es decir, el componente (a), con uno o más compuestos que contienen hidruro de sililo que tienen al menos dos grupos funcionales de hidruro de sililo por molécula, es decir, el componente (b).

El compuesto orgánico de silicio del componente (a) incluye cualquier compuesto de bajo peso molecular, así como oligómeros y polímeros de mayor peso molecular, que contienen uno o más átomos de silicio y que tienen al menos dos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados. Algunos ejemplos de clases de compuestos orgánicos de silicio del componente (a) incluyen organosilanos (es decir, que contienen enlaces silicio-carbono en ausencia de enlaces silicio-oxi), siloxanos, y silazanos que contienen al menos dos grupos hidrocarbonados insaturados.

Los grupos de hidrocarburos insaturados en los compuestos orgánicos de silicio del componente (a) incluyen cualquiera de los grupos hidrocarbonados de cadena lineal, ramificada o cíclica que tienen al menos un doble o triple enlace carbono-carbono capaz de reaccionar con un grupo hidruro de sililo bajo condiciones de hidrosililación. Más típicamente, el grupo hidrocarbonado insaturado contiene de dos a seis átomos de carbono. Algunos ejemplos de grupos hidrocarbonados insaturados incluyen vinilo, alilo, butenilo, butadienilo, 4-pentenilo, 2,4-pentadienilo, 5-hexenilo, ciclobutenilo, ciclohexenilo, acrililo, y metacrililo sustituidos y no sustituidos.

Algunos ejemplos de compuestos de silano orgánico de bajo peso molecular del componente (a) incluyen divinildimetilsilano, divinildiclorosilano, divinilmetilpropilsilano, divinildipropilsilano, divinildiisopropilsilano, divinildifenilsilano, divinilfenilpropilsilano, trivinilmetilsilano, triviniletosisilano, trivinilclorosilano, trivinilfenilsilano, dialildimetilsilano, dialildiclorosilano, trivinilfenilsilano alilvinildimetilsilano,, 1,3-diviniltetrametildisililmetano, 1,4-diviniltetrametildisililetano, 1,1-diviniltetrametildisililetano, 1,1,4-triviniltrimetildisililetano, 1,1,1-triviniltrimetildisililetano, 1,1,4,4-tetравinildimetildisililetano, 1,1,1,4-tetравinildimetildisililetano, 1,1,1,4,4,4-hexavinildisililetano, 1,3-diviniltetrafenildisililmetano, 1,4-diviniltetrafenildisililetano, 1,1-diviniltetrafenildisililetano, 1,1,4-triviniltrifendisililetano, 1,1,1-triviniltrifendisililetano, 1,1,4,4-tetравinildifenildisililetano, y 1,1,1,4-tetравinildifenildisililetano.

Algunos ejemplos de compuestos siloxano de bajo peso molecular del componente (a) incluyen divinildimetoxisilano, divinildietoxisilano, triviniletosisilano, dialildietoxisilano, vinildimetilsiloxivinildimetilcarbinol trialiletosisilano, $(\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2))_n$, 1,3-diviniltetrametildisiloxano, 1,3-diviniltetraetildisiloxano, 1,1-diviniltetrametildisiloxano, 1,1,3-triviniltrimetildisiloxano, 1,1,1-triviniltrimetildisiloxano, 1,1,3,3-tetравinildimetildisiloxano, 1,1,1,3-tetравinildimetildisiloxano, 1,3-diviniltetrafenildisiloxano, 1,1-diviniltetrafenildisiloxano, 1,1,3-triviniltrifendisiloxano, 1,1,1-triviniltrifendisiloxano, 1,1,3,3-tetравinildifenildisiloxano, 1,1,1,3-tetравinildifenildisiloxano, hexavinildisiloxano, tris(vinildimetilsiloxi)metilsilano, tris(vinildimetilsiloxi)metoxisilano, tris(vinildimetilsiloxi)fenilsilano, y tetrakis(vinildimetilsiloxi)silano.

Algunos ejemplos de oligómeros lineales de siloxano del componente (a) incluyen 1,5-divinilhexametiltrisiloxano, 1,3-divinilhexametiltrisiloxano, 1,1-divinilhexametiltrisiloxano, 3,3-divinilhexametiltrisiloxano, 1,5-divinilhexafeniltrisiloxano, 1,3-divinilhexafeniltrisiloxano, 1,1-divinilhexafeniltrisiloxano, 3,3-divinilhexafeniltrisiloxano, 1,1,1-trivinilpentametiltrisiloxano, 1,3,5-trivinilpentametiltrisiloxano, 1,1,1-trivinilpentafeniltrisiloxano, 1,3,5-trivinilpentafeniltrisiloxano, 1,1,3,3-tetравiniltetrametiltrisiloxano, 1,1,5,5-tetравiniltetrametiltrisiloxano, 1,1,3,3-tetравiniltetrafeniltrisiloxano, 1,1,5,5-tetравiniltetrafeniltrisiloxano, 1,1,1,3,3-pentaviniltrimetiltrisiloxano, 1,1,3,5,5-

pentaviniltrimetiltrisiloxano, 1,1,3,3,5,5-hexavinildimetiltrisiloxano, 1,1,1,5,5,5-hexavinildimetiltrisiloxano, 1,1,1,5,5,5-hexavinildifeniltrisiloxano, 1,1,1,5,5,5-hexavinildimetoxitrisiloxano, 1,7-diviniloctametiltetrasiloxano, 1,3,5,7-tetравинилhexametiltetrasiloxano, y 1,1,7,7-tetравинилhexametiltetrasiloxano.

5 Algunos ejemplos de oligómeros de siloxano cíclico del componente (a) incluyen 1,3-diviniltetrametilciclotrisiloxano, 1,3,5-triviniltrimetilciclotrisiloxano, 1,3-diviniltetrafenilciclotrisiloxano, 1,3,5-triviniltrifenilciclotrisiloxano, 1,3-divinilhexametiltetrasiloxano, 1,3,5-trivinilpentametiltetrasiloxano, y 1,3,5,7-tetравинилtetrametilciclotetrasiloxano.

10 Algunos ejemplos de silazanos del componente (a) incluyen 1,3-diviniltetrametildisilazano, 1,3-divinil-1,3-difenil-1,3-dimetildisilazano, 1,3,5-triviniltrimetilciclotrisilazano, 1,3,5-triviniltrifenilciclotrisilazano, 1,3,5-trivinilpentametiltetrasilazano, y 1,3,5,7-tetравинилtetrametilciclotetrasilazano.

15 Los siloxanos poliméricos (polisiloxanos) del componente (a) incluyen cualquiera de los polímeros lineales, ramificados y/o entrecruzados que tienen cualquiera entre dos o más de una combinación de grupos M, D, T y Q, en donde, como se conoce en la técnica, un grupo M representa un grupo monofuncional de fórmula $R_3SiO_{1/2}$, un grupo D representa un grupo bifuncional de fórmula $R_2SiO_{2/2}$, un grupo T representa un grupo trifuncional de fórmula $RSiO_{3/2}$, y un grupo Q representa un grupo tetrafuncional de fórmula $SiO_{4/2}$, y en el que al menos dos de los grupos R son grupos hidrocarbonados insaturados y el resto de los grupos R pueden ser cualquier grupo adecuado, incluyendo grupos hidrocarbonados (por ejemplo, $C_1 - C_6$), halógeno, alcoxi y/o amino.

20 Algunos ejemplos de clases de polisiloxanos adecuados para el componente (a) incluyen las clases de polisiloxanos MDM, TD, MT, MDT, MDTQ, MQ, MDQ y MTQ, y combinaciones de los mismos, que tienen al menos dos grupos hidrocarbonados insaturados.

En una realización particular, el componente (a) es un tipo MD de polisiloxano que tiene uno o más grupos M y/o M^{vi} en combinación con uno o más grupos D y/o D^{vi} , en donde M representa $Si(CH_3)_3O-$, M^{vi} representa $(CH_2=CH_2)Si(CH_3)_2O-$, D representa $-Si(CH_3)_2O-$, y D^{vi} representa $-Si(CH_2=CH_2)(CH_3)O-$, "vi" es una abreviatura para "vinilo", y en donde el tipo MD de polisiloxano contiene al menos dos grupos vinilo.

25 Algunos ejemplos de polisiloxanos adecuados de tipo MD para el componente (a) incluyen a las clases $M^{vi}D_nM^{vi}$, $M^{vi}D_nM$, $M^{vi}D_nD_mM$, $M^{vi}D_nM^{vi}$, $M^{vi}D_nD_mM^{vi}$, MD_nM , y MD_nD_mM de polisiloxanos tipo MD, en donde m y n representan cada uno al menos 1. Cualquiera o una combinación de los tipos anteriores de polisiloxanos MD se puede utilizar para el componente (a). En diferentes realizaciones, m y n pueden representar independientemente, por ejemplo, un número dentro de los rangos 1 - 10, 11 - 20, 50 - 100, 101 - 200, 201 - 500, 501 - 1500, y números más altos.

30 Los grupos D^{vi} también se pueden incorporar al azar (es decir, no como un bloque) entre los grupos D. Por ejemplo, $M^{vi}D_nD_mM$ puede representar un polímero en donde n representa 5 - 20 y m representa 50 - 1500, y en donde los 5 - 20 grupos D^{vi} están incorporados al azar entre los 50 - 1500 grupos D.

35 En otras realizaciones, los grupos M^{vi} y D^{vi} pueden incluir cada uno independientemente un número mayor de grupos funcionales insaturados, tales como, por ejemplo, grupos $(CH_2=CH_2)_2(CH_3)SiO-$ y $(CH_2=CH_2)_3SiO-$ para M^{vi} o $-Si(CH_2=CH_2)_2O-$ para D^{vi} .

40 Los uno o más compuestos que contienen hidruro de sililo del componente (b) incluyen cualquier compuesto de bajo peso molecular, oligómero o polímero que contenga al menos dos grupos funcionales hidruro de sililo por molécula. Algunos ejemplos de clases de compuestos que contienen hidruro de sililo del componente (b) incluyen organosilanos, siloxanos, y silazanos que contienen al menos dos grupos funcionales hidruro de sililo.

45 Algunos ejemplos de compuestos de bajo peso molecular del componente (b) incluyen dimetilsilano, dietilsilano, di-(n-propil)silano, diisopropilsilano, difenilsilano, metilclorosilano, diclorosilano, 1,3-disilapropano, 1,3-disilabutano, 1,4-disilapentano, 1,4-disilapentano, 1,5-disilapentano, 1,6-disilahexano, bis-1,2-(dimetilsilil)etano, bis-1,3-(dimetilsilil)propano, 1,2,3-trisililpropano, 1,4-disililbenceno, 1,2-dimetildisilano, 1,1,2,2-tetrametildisilano, 1,2-difenildisilano, 1,1,2,2-tetrafenildisilano, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 1,1,3,3-tetrafenildisiloxano, 1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano, 1,1,1,5,5,5-hexametiltrisiloxano, 1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, y 1,3,5,7-tetrafenilciclotetrasiloxano.

50 Algunos ejemplos de silazanos que contienen hidruro de sililo de componente (b) incluyen 1,1,3,3-tetrametildisilazano, 1,3,5-trietil-2,4,6-trimetilciclotrisilazano, 1,2,3,4,5,6-hexametilciclotrisilazano, y 1,2,3,4,5,6,7,8-octametiltetrasilazano.

Algunos ejemplos de oligómeros y polímeros que contienen hidruro de sililo de componente (b) incluyen cualquiera de los polímeros lineales, ramificados y/o entrecruzados que tienen dos o más cualquiera de una combinación de

grupos M, D, T y Q, como se describió anteriormente, y que tienen al menos dos grupos funcionales de hidruro de sililo en el oligómero o polímero.

5 En una realización particular, el componente (b) es un tipo MD de polisiloxano que tiene uno o más grupos M y/o M^H grupos en combinación con uno o más grupos D y/o D^H , en donde M representa $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-$, M^H representa $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$, D representa $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$, y D^H representa $-\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{O}-$, y en donde el tipo MD de polisiloxano contiene al menos dos grupos de hidruro de silicio.

10 Algunos ejemplos adecuados de polisiloxanos tipo MD adecuados para el componente (b) incluyen a las clases $M^H D_n M^H$, $M^H D_n^H M$, $M^H D_n^H D_m M$, $M^H D_n^H M^H$, $M^H D_n^H D_m M^H$, $M D_n^H M$, y $M D_n^H D_m M$ de polisiloxanos tipo MD, y combinaciones de los mismos, en donde m y n representan cada uno al menos 1 y pueden tener cualquiera de los valores numéricos como se describió anteriormente.

Los grupos D^H grupos también se pueden incorporar al azar (es decir, no como un bloque) entre los grupos D. Por ejemplo, $M^H D_n^H D_m M$ puede representar un polímero en el que n representa 5 - 20 y m representa 50 - 1500, y en el que los 5 - 20 grupos D^H están incorporados al azar entre los 50 - 1500 grupos D.

15 En otras realizaciones, los grupos M^H y D^H pueden tener independientemente un mayor número de grupos funcionales de hidruro de sililo, tal como, por ejemplo, $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}-$ y grupos $\text{H}_3\text{SiO}-$ para M^H o $-\text{Si}(\text{H})_2\text{O}-$ para D^H .

20 De acuerdo con la invención, al menos un componente (a) o (b) contiene al menos tres grupos funcionales por molécula. Por ejemplo, uno del componente (a) o (b) puede tener tres grupos funcionales por molécula, mientras que el otro componente (a) o (b) contiene dos grupos funcionales por molécula; o tanto el componente (a) como el (b) pueden contener cada uno tres grupos funcionales por molécula; o uno del componente (a) o (b) puede tener tres grupos funcionales por molécula, mientras que el otro componente (a) o (b) contiene cuatro grupos funcionales por molécula; o tanto el componente (a) como el (b) contienen cada uno cuatro grupos funcionales por molécula, y así sucesivamente.

25 En una realización, los componentes (a) y (b) contienen un número igual de grupos funcionales y están en cualquier relación molar con respecto uno al otro, incluyendo cantidades molares iguales o similares. En otra realización, uno de los componentes (a) o (b) contiene un mayor número de grupos funcionales que el otro componente (a) o (b) y ambos componentes se encuentran en cantidades molares iguales.

30 En otra realización, el polisiloxano ramificado sigue un patrón de ramificación similar a un polímero en estrella en donde las moléculas ya sea del componente (a) o del (b) que tienen un mayor número de grupos funcionales (es decir, entrecruzadores) se encuentran en una cantidad molar inferior que las moléculas ya sea del componente (a) o del (b) que tiene un menor número de grupos funcionales (es decir, extensores). El patrón de polímero en estrella anteriormente descrito es distinto de un patrón dendrítico en la que predominan las ramificaciones.

Por ejemplo, un componente (a) o (b) pueden tener al menos cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez, o un mayor número de grupos funcionales y estar en una cantidad molar menor que otro componente (a) o (b) que contiene dos o tres grupos funcionales por molécula.

35 Los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) puede estar en cualquier relación molar adecuada con respecto a los grupos funcionales de hidruro de sililo del componente (b), por ejemplo, 100:1, 50:1, 25:1, 20:1, 10:1, 1:10, 1:20, 1:25, 1:50, 1:100, y cualquier rango de proporciones entre los mismos.

40 En una realización particular, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una relación molar con respecto a los grupos funcionales de hidruro de sililo del componente (b) dentro de un rango de acuerdo con la fórmula $(6 - s): 1$ o $1: (1 + t)$ en donde s representa un número igual o mayor que 0 y menor que 5, y t representa un número mayor que 0 e igual o inferior a 5. Algunos ejemplos de tales relaciones molares de los grupos funcionales de (a) con respecto a los grupos funcionales de (b) incluyen 6:1, 5,5:1, 5:1, 4,5:1, 4:1, 3,5:1, 3:1, 2,5:1, 2:1, 1,5:1, 1,4:1, 1,2:1, 1:1,2, 1:1,4, 1:1,5, 1:2, 1:2,5, 1:3, 1:3,5, 1:4, 1:4,5, 1:5, 1:5,5, y 1:6, y cualquier rango de proporciones entre los mismos.

45 Por ejemplo, en una realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una relación molar con respecto a los grupos funcionales de hidruro de sililo del componente (b) dentro de un rango de acuerdo con la fórmula $(4,6 - s): 1$ o $1: (1 + s)$ en donde s representa un número mayor que 0 y menor que 3,6. En otra realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una relación molar con respecto a los grupos funcionales de hidruro de sililo del componente (b) dentro de un rango de acuerdo con la fórmula $(4,25 - s): 1$ o $1: (1 + t)$ en donde s representa un número igual o mayor que 0 y menor que 3,25, y t representa un número mayor que 0 e igual o inferior a 3,25. En aún otra realización, los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una relación molar con respecto a los grupos funcionales de hidruro de sililo del componente (b) dentro de un rango de aproximadamente 4,5:1 hasta aproximadamente 2:1.

5 La viscosidad del polisiloxano ramificado es típicamente mayor a 1.500 centipoises (cPs), donde 1cPs = 1 milipascal-segundo (mPa.s). Más típicamente, la viscosidad del polisiloxano ramificado es aproximadamente o mayor que 3.000 cPs, e incluso más típicamente de aproximadamente 5.000 cPs. En otras realizaciones, la viscosidad del polisiloxano ramificado puede ser aproximadamente o superior a 10.000 cPs, 25.000 cPs, 50.000 cPs, o una viscosidad superior.

En una realización, los grupos tetraivalentes $\text{SiO}_{4/2}$ (es decir, los grupos Q) se excluyen de la composición de polisiloxano ramificado.

10 En otra realización, los compuestos hidrocarbonados insaturados, tales como, por ejemplo, alfa-olefinas, se excluyen de la mezcla de componentes de la que el polisiloxano ramificado se deriva. Algunos ejemplos de tales compuestos hidrocarbonados insaturados incluyen alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{HR}^1$ en la que R^1 se selecciona entre halógeno, hidrógeno, o un grupo hidrocarbonado no sustituido o sustituido con un heteroátomo que tiene de uno a sesenta átomos de carbono. Algunos heteroátomos incluyen oxígeno (O) y átomos de nitrógeno (N).

15 En aún otra realización, compuestos hidrocarbonados sustituidos en oxígeno, tales como compuestos saturados o insaturados que contienen oxialquileo y/o que contienen éster, están excluidos de la composición de polisiloxano ramificado.

El polisiloxano ramificado de los componentes contra la formación de vapores resulta de la copolimerización del componente (a) y el componente (b) bajo condiciones de hidrosililación. Por "condiciones de hidrosililación" se entienden las condiciones conocidas en la técnica para el entrecruzamiento por hidrosililación entre los compuestos que contienen grupos insaturados y compuestos que contienen grupos de hidruro de sililo.

20 Como se conoce en la técnica, se requiere de un catalizador de hidrosililación para promover o efectuar la reacción de hidrosililación entre los componentes (a) y (b) ya sea durante o después de la mezcla de los componentes a una temperatura adecuada. El catalizador de hidrosililación contiene típicamente uno o más metales del grupo del platino o complejos metálicos. Por ejemplo, el catalizador de hidrosililación puede ser una forma metálica o complejada de rutenio, rodio, paladio, osmio, indio o platino. Más típicamente, el catalizador de hidrosililación es a base de platino. 25 El catalizador a base de platino puede ser, por ejemplo, metal de platino, metal de platino depositado sobre un soporte (por ejemplo, sílice, titanio, zirconio, o de carbono), ácido cloroplatínico, o un complejo de platino en el que el platino está complejado con un ligando de enlazamiento débil tal como diviniltetrametildisiloxano. El catalizador de platino puede ser incluido en un intervalo de concentración de, por ejemplo, 1 - 100 ppm, pero es más típicamente incluido en una concentración de aproximadamente 5 a 40 ppm.

30 Se pueden incluir componentes auxiliares y otros componentes, según sea necesario, en la formulación de recubrimiento de la invención. Algunos tipos de componentes auxiliares incluyen inhibidores del catalizador (como se describió anteriormente), surfactantes, y diluyentes. Algunos ejemplos de diluyentes incluyen los hidrocarburos (por ejemplo, pentanos, hexanos, heptanos, octanos), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, y los xilenos), cetonas (por ejemplo, acetona, metiltilcetona), e hidrocarburos halogenados (por ejemplo, tricloroeteno y 35 percloroetileno).

40 En otro aspecto, la invención está dirigida a un proceso de recubrimiento en el que la formulación de recubrimiento de la invención se aplica a un sustrato bajo condiciones en las cuales se sabe que se producen vapores o aerosoles de la formulación de recubrimiento. Durante tales condiciones de producción de vapores, la formulación de recubrimiento de la invención exhibirá una formación reducida de vapores en comparación con la formulación de recubrimiento sin la cantidad contra la formación de vapores del polisiloxano ramificado.

45 La formulación de recubrimiento se puede aplicar, por ejemplo, por recubrimiento con rodillo, o alternativamente, mediante rociado desde un aplicador adecuado (por ejemplo, una boquilla), en donde el aplicador puede estar fijo o en movimiento con respecto al sustrato. Aunque la formación de vapores o de aerosoles es causada predominantemente por el movimiento del aplicador con respecto a un sustrato, la formación de vapores o de aerosoles puede ser causada por factores distintos al movimiento del aplicador o del sustrato. Por ejemplo, la formación de vapores puede ser causada parcialmente o de manera predominante por el método de aplicación en lugar de por cualquier movimiento del aplicador con relación al sustrato, por ejemplo, en un proceso estacionario o de rociado lento.

50 El proceso de recubrimiento de la invención es particularmente adecuado para procesos en los cuales se aplica la formulación de recubrimiento a un sustrato en movimiento en donde el movimiento es la causa primaria de la formación de vapores o aerosoles. El movimiento puede ser cualquier tipo de movimiento capaz de causar la formación de vapores o aerosoles, por ejemplo, niveles de producción de vapores por movimiento de traslación y/o de rotación.

El sustrato puede ser cualquier sustrato sobre el que se desea un recubrimiento con la formulación de recubrimiento

anterior. Algunos ejemplos de sustratos adecuados incluyen papel, cartón, productos de madera, productos poliméricos y plásticos, productos de vidrio, y productos de metal.

5 En otro aspecto, la invención está dirigida a un recubrimiento endurecido (es decir, curado) obtenido por el endurecimiento o curado de la formulación de recubrimiento anterior después de su aplicación sobre un sustrato. La formulación de recubrimiento, una vez aplicada a un sustrato, puede ser curada por medio de cualquier método adecuado de curado conocido en la técnica, incluyendo, por ejemplo, entrecruzamiento por reacción de hidrosililación, curado por peróxido, fotocurado (por ejemplo, curado por UV), y el curado por haz de electrones.

10 El recubrimiento endurecido puede, si se desea, ser removido del sustrato en los casos en que el recubrimiento, ausente del sustrato, sea en sí mismo un producto útil, por ejemplo, para su uso como una película que puede ser aplicada. Para ayudar en la separación del recubrimiento de la película endurecida del sustrato, se puede incluir un aditivo para la liberación en la formulación del recubrimiento, o se puede aplicar una película de liberación entre el sustrato y la formulación de recubrimiento.

A continuación se exponen algunos ejemplos para el propósito de ilustración. El alcance de la invención no se limita de ninguna manera a los ejemplos expuestos aquí.

15 Ejemplo 1

Síntesis del componente contra la formación de vapores (polisiloxano ramificado)

20 En este ejemplo, el componente denominado como Componente A es un polisiloxano terminado en vinilo bifuncional disponible comercialmente de la fórmula $M^{vi}D_{100}M^{vi}$ que tiene una viscosidad de 200 - 300 cPs. El componente denominado como Componente B es un polisiloxano que contiene hidruro de sililo hexafuncional comercialmente disponible de la fórmula $MD_{500}D_{6,5}^H M$ que tiene una viscosidad de 6.000 a 15.000 cPs y un contenido de hidruro de 155 a 180 ppm, en donde 6,5 representa un número promedio de grupos D^H incorporados de forma aleatoria entre los grupos D. El componente denominado como Componente C es una formulación de catalizador comercialmente disponible que contiene 10% en peso de platino.

25 En un reactor de 1 L equipado con un agitador en la parte superior, una entrada de GN2, termómetro y baño de aceite se añadieron 168,7 g (aproximadamente 20,2 mmol) del Componente A, y aproximadamente 0,05 g del Componente C. Se agitó la mezcla durante una hora en condiciones ambientales. A continuación, se enfriaron en forma separada 54,4 g (aproximadamente 1,4 mmol) del Componente B a 4° C y después se lo añadió a los componentes anteriores con agitación. Se agitó la mezcla durante 15 minutos en condiciones ambientales y después se calentó lentamente a 90° C. Después de 30 minutos, se observó algo de gelificación. A la mezcla de reacción se le añadieron 255,5 g del Componente A a 90° C. Se agitó la mezcla durante dos horas a 90° C, se enfrió a temperatura ambiente (~ 25° C), y se retiró de la caldera. La cantidad de producto fue de 430,9 g, que corresponde a un rendimiento del 90%. La viscosidad de corte y el módulo de corte se midieron a 12 Hz, correspondientes a 2,813 Pa.s y 201,2 Pa, respectivamente.

Ejemplo 2

35 Síntesis de una formulación de recubrimiento que contiene un componente contra la formación de vapores

40 Se cargó un cubo de plástico de dos litros con 94 partes (1880 g) de una solución $M^{vi}D_{100}M^{vi}$ comercialmente disponible que contenía 100 ppm de Pt y 0,4% de inhibidor de dialilmaleato). Se cargó el aditivo contra la formación de vapores en el cubo en una cantidad de 6 partes (120 g) y se mezcló con un agitador con montaje de taladro. Se añadió el agente entrecruzador, un hidruro comercialmente disponible ($MD_{30}D_{15}^H M$) al cubo en una cantidad de 5,5 partes (110 g). Se revolvió bien la mezcla con un agitador con montaje de taladro.

Ejemplo 3

Síntesis de una formulación de recubrimiento que contiene un componente contra la formación de vapores

45 Se cargó un cubo de plástico de dos litros con 87,8 partes (1656 g) de una solución $M^{vi}D_{100}D_{2,5}^{vi}M^{vi}$ comercialmente disponible que contenía 100 ppm de Pt y 0,4% de inhibidor de dialilmaleato). Se cargó el aditivo contra la formación de vapores en el cubo en una cantidad de 6 partes (113 g) y se mezcló con un agitador con montaje de taladro. Se añadió el agente entrecruzador, un hidruro comercialmente disponible ($MD_{30}D_{15}^H M$) al cubo en una cantidad de 6,0 partes (113 g). Se revolvió bien la mezcla con un agitador con montaje de taladro.

Ejemplo 4

Proceso de recubrimiento

5 Se utilizó un recubridor piloto para todo el recubrimiento y los estudios de formación de vapores. Se operó el recubridor de cinco rodillos a razón de 3.000 pies por minuto. El sustrato era un papel de 18 pulgadas de ancho Mill Otis UV350. El recubridor estaba equipado con secadores calentados a gas de tres - cinco pies de flotación de aire que se fijaron en 550° F. El peso de la capa se fijó en aproximadamente 0,8 libras/resma. Se hicieron mediciones de los vapores con un monitor de aerosol DustTrak 8520 fabricado por TSI Incorporated (Shoreview, MN) mientras se recubría el sustrato de papel a razón de 3.000 pies por minuto. Se realizaron las mediciones por encima de los rodillos de la puerta de entrada y de salida a una altura correspondiente al punto de contacto entre el rodillo de respaldo y el rodillo aplicador.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

(i) un componente de recubrimiento a base de silicona susceptible a la formación de vapores bajo condiciones productoras de vapor; y

5 (ii) una cantidad contra la formación de vapores de un componente de polisiloxano ramificado resultante de la copolimerización bajo condiciones de hidrosililación de una mezcla de componentes que comprende:

(a) uno o más compuestos orgánicos de silicio que contienen al menos dos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados por molécula, dichos grupos funcionales hidrocarbonados insaturados capaces de experimentar una reacción de hidrosililación con un compuesto que contiene hidruro de sililo bajo condiciones de hidrosililación; y

10 (b) uno o más compuestos que contienen hidruro de sililo que tienen al menos dos grupos funcionales de hidruro de sililo por molécula;

siempre que

(i) al menos un componente (a) o (b) contenga al menos tres grupos funcionales por molécula;

15 (ii) cuando uno de los componentes (a) o (b) tenga un mayor número de grupos funcionales por molécula que el otro componente (a) o (b) que tiene un menor número de grupos funcionales por molécula, entonces el componente (a) o (b) que tiene un mayor número de grupos funcionales por molécula está presente en una cantidad molar igual o menor que la cantidad molar del componente (a) o (b) que tiene un menor número de grupos funcionales por molécula;

(iii) compuestos hidrocarbonados insaturados están excluidos de la mezcla de componentes,

20 (iv) los grupos funcionales hidrocarbonados insaturados del componente (a) están en una relación molar con respecto a grupos funcionales de hidruro de sililo del componente (b) dentro de un rango de 4,25:1 a 2:1, y

(v) el componente (ii) es incluido en la composición en una cantidad desde 0,1 hasta 15 por ciento en peso con base en el peso total de la composición.

25 2. La composición de la Reivindicación 1, en donde un componente (a) o (b) tiene al menos cuatro grupos funcionales por molécula y está en una cantidad molar menor que el otro componente (a) o (b) que tiene dos o tres grupos funcionales por molécula.

3. La composición de la Reivindicación 1, en donde un componente (a) o (b) tiene al menos seis grupos funcionales por molécula y está en una cantidad molar menor que el otro componente (a) o (b) que tiene dos o tres grupos funcionales por molécula.

30 4. Un proceso de recubrimiento que comprende la aplicación a un sustrato bajo condiciones que producen vapores de la composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, exhibiendo la composición una formación reducida de vapores cuando es sometida a dichas condiciones productoras de vapores en comparación con la misma composición que carece de una cantidad contra la formación de vapores del componente de polisiloxano ramificado.

35 5. Un recubrimiento endurecido a base de silicona o película producido sometiendo un sustrato recubierto con la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 con una o más etapas de curado.