

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 580 038**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2013 E 13791999 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2931792**

54 Título: **Obtención de láminas de silicona delgadas**

30 Prioridad:

12.12.2012 DE 102012222992

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

18.08.2016

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**KÖLLNBERGER, ANDREAS y
SCHWINGHAMMER, ALFRED**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 580 038 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

Obtención de láminas de silicona delgadas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención continua de láminas de silicona delgadas, situándose el grosor de lámina entre 0,1 y 200 μm , y ascendiendo la precisión de grosor a $\pm 5\%$, medida en un área de 200 cm^2 .

10 El documento EP0097313A1 describe la obtención de una película de elastómero de silicona delgada con un grosor de lámina de uno a 500 μm . Para la obtención se aplica la película sobre un papel revestido. A tal efecto se emplean las técnicas de revestimiento recubrimiento por rodillo, rasqueta de aire o revestimiento por rodillo inverso, revestimiento por alambre arrollado o revestimiento por pulverización para la obtención de láminas delgadas. Estas técnicas conducen a láminas de silicona con precisiones de grosor insuficientes, y por lo tanto son empleables de manera limitada.

15 En el documento DE2408659 se describe un procedimiento para la obtención de láminas de silicona delgadas, exentas de defectos, obteniéndose la lámina de silicona mediante colada de una masa de silicona centrifugada, provista de disolvente. No obstante, el costoso procedimiento no es apropiado para la obtención industrial en un proceso continuo. Además, mediante el proceso de colada descrito se alcanzan igualmente precisiones de grosor insuficientes.

20 El documento EP1661686A2 describe la extrusión, o bien co-extrusión de una lámina de silicona. Para grosores de capa por debajo de aproximadamente 200 μm , los procesos de extrusión no son apropiados respecto a la precisión de grosor, lo que constituye un inconveniente esencial de esta tecnología. Mediante el empleo de un material soporte en la extrusión se transfieren además las oscilaciones de grosor del soporte a la lámina de silicona.

25 En el documento DE2045558 se describe un procedimiento continuo para la obtención de láminas de silicona delgadas. Los inconvenientes principales de este procedimiento consisten en que el revestimiento por rasqueta requiere por una parte contenidos en disolvente elevados (se describió de manera ideal un 60 % en peso), y por otra parte la precisión del grosor de capa, análogamente a procedimientos de extrusión, es dependiente de la precisión del soporte empleado.

30 Como muestra el estado de la técnica, se pueden obtener láminas de silicona en un intervalo de grosores a partir de aproximadamente 200 μm hasta varios mm mediante procedimientos de extrusión o moldeo. En este caso, los respectivos procedimientos muestran diversos inconvenientes. En el procedimiento de moldeo discontinuo, una reducción del grosor de capa va acompañada de problemas en el desmoldeo automático, además, los costes de producción por metro cuadrado (qm) de lámina son más elevados que en procesos de funcionamiento continuo. Los procedimientos de extrusión de cauchos HTV tienen el inconveniente de variaciones de grosor mayores, así como la posibilidad limitada, debida al diseño de la instalación y al hinchamiento de la ranura, de la reducción del grosor de capa por debajo de 200 μm .

35 Además del grosor de capa absoluto, la uniformidad del grosor de capa a través de la banda total producida es un factor decisivo para aplicaciones de la lámina, a modo de ejemplo como dieléctrico o como membrana. La demanda de láminas muy uniformes con grosores entre uno y aproximadamente 250 μm se da sobre todo en el desarrollo de polímeros dieléctricos electroactivos (de manera abreviada EAP), en las que la lámina se emplea como dieléctrico. Las aplicaciones de polímeros electroactivos en actores, sensores o generadores se basan en transformar energía eléctrica en mecánica o energía mecánica en eléctrica. Tras aplicación de un revestimiento electroconductor sobre uno o ambos lados de la lámina se provoca una deformación del sistema total (principio de actor), por ejemplo mediante aplicación de tensión eléctrica.

45 Por lo tanto, una tarea era la puesta a disposición de un procedimiento continuo para la obtención de láminas de silicona delgadas, con grosor de capa muy delgado y muy uniforme, así como con calidad superficial elevada y estabilidad con carga permanente elevada.

Sorprendentemente, este problema se soluciona por medio del procedimiento según la invención para la obtención continua de láminas de silicona delgadas, con un grosor de lámina de 0,1 a 200 μm , y una precisión de grosor de $\pm 5\%$, medida en un área de 200 cm^2 ,

caracterizado por que

- 50
- i) se aplica una composición de silicona (X) exenta de disolvente, reticulable, a través de la hendidura de una tobera ranurada en un soporte en movimiento,
 - ii) a continuación se elimina el disolvente de la capa de silicona, que se forma sobre la lámina

- iii) soporte, si está presente, y se reticula la capa de silicona,
tras la reticulación se puede separar la lámina de silicona producida del soporte,

con las siguientes condiciones:

- la tobera ranurada en el paso i) está en un ángulo entre 10° y 90° con el soporte;
- la velocidad de pasada del soporte se sitúa entre 0,1 y 1000 m/min;
- la viscosidad dinámica, medida según DIN53019, de la composición de silicona (X) se sitúa entre 100 mPa.s y 100 Pa.s.

Las formas de ejecución preferentes de características aisladas de la presente invención, dadas a conocer a continuación en diferentes puntos del texto, se deben entender en el sentido de que también las combinaciones de estas características en sus formas de ejecución preferentes son especialmente preferentes.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo en lo posible bajo ausencia de partículas. Ausencia de partículas significa que en el proceso total de obtención de láminas se debe procurar que esté contenida la menor cantidad posible de partículas, ya sean cargas activas o inactivas mezcladas eventualmente, o como partículas ajenas, que son mayores que aproximadamente 1/3 del grosor de capa deseado. A modo de ejemplo, en una lámina de silicona de 24 µm de grosor según la invención no están contenidas preferentemente partículas cuyo diámetro sobrepasa 8 µm. La eliminación de partículas contenidas eventualmente a partir de la composición de silicona (X) se puede efectuar en principio mediante todas las técnicas que son conocidas por el estado de la técnica. Son ejemplos a tal efecto filtración a través de tamices filtrantes (telas metálicas, tejidos metálicos), cartuchos filtrantes de los más diversos materiales (metal, material sintético, cerámica, etc.), técnicas de filtración, como por ejemplo filtración magnética, filtración a presión a través de prensas filtrantes, filtros de enjuague, embudos de presión, etc., con o sin auxiliares de filtración, como carbón activo, óxidos metálicos, etc. Otro ejemplo para la eliminación de partículas de la composición de silicona (X) es la centrifugación, pudiéndose efectuar todos los procedimientos citados o posibles en el proceso discontinuo o de manera continua.

El procedimiento para la obtención de láminas de silicona a partir de la composición de silicona (X) se efectúa preferentemente bajo condiciones de sala blanca, en las que no hay partículas mayores que 5 µm. Para el diseño de la instalación de producción, esto significa que la composición de silicona no reticulada (X) se almacena y elabora sólo en salas blancas de la clase ISO 5 (ISO 1466-1) y mejores, preferentemente en salas blancas de la clase ISO 4 y mejores.

El material soporte empleado como soporte juega un papel subordinado para la obtención de la lámina de silicona. Únicamente es decisiva la calidad superficial, ya que protuberancias o concavidades de la superficie se deforman directamente por la composición de silicona (X). Por este motivo se emplean preferentemente materiales soporte cuyas superficies son especialmente lisas y no presentan protuberancias o concavidades, que son mayores que un 5 %, preferentemente que un 3 % del grosor de lámina a obtener. Son ejemplos de materiales soporte: polietileno, polipropileno, poliestireno, celofán, poliéster (tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, policarbonato, naftalato de polietileno), polímeros fluorados (politetrafluoretileno), bandas o láminas metálicas (como banda continua o a través de los rodillos de alimentación esbozados, son posibles todos los metales, con o sin revestimiento superficial). Del mismo modo, el grosor del material soporte empleado juega solo un papel subordinado. Grosos preferentes para soportes de material sintético o láminas metálicas ascienden a 10 µm a 200 µm, para bandas metálicas 200 µm a 2 mm. Materiales soporte preferentes son láminas metálicas, bandas metálicas y láminas de material sintético constituidas por polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, así como politetrafluoretileno.

La velocidad de pasada del soporte para la producción de láminas de silicona se sitúa habitualmente entre 0,1 y 1000 m/min, preferentemente entre 0,5 y 500 m/min, y de modo especialmente preferente entre 1 y 250 m/min. Con el procedimiento según la invención se pueden alcanzar anchuras de banda entre pocos centímetros y varios metros, situándose la anchura preferente entre 10 cm y 4 m, de modo especialmente preferente entre 20 cm y 3 m.

Mediante el empleo de una tobera ranurada, el grosor de la capa de silicona producida es dependiente solo del flujo de material, que se ajusta a través de la bomba de alimentación, la velocidad de banda y la densidad de la composición de silicona (X) reticulable empleada. La viscosidad dinámica, medida según DIN53019 de la composición de silicona (X) se sitúa entre 100 mPa.s y 100 Pa.s, preferentemente entre 200 mPa.s y 75 Pa.s, y de modo especialmente preferente entre 300 mPa.s y 50 Pa.s. Las toberas ranuradas son conocidas por el especialista a través del estado de la técnica.

A continuación se describen varias formas de ejecución del procedimiento según la invención a modo de ejemplo por medio de la figura 1 a 4. No obstante, éstas no se deben considerar excluyentes para las formas de acondicionamiento del procedimiento según la invención.

En una forma de ejecución simple, la obtención de la lámina de silicona según la invención se efectúa en una instalación de producción según la figura 1.

La figura 1 sirve para la ilustración simple del procedimiento según la invención. En el caso de una disposición como se representa en la figura 1, la lámina de silicona se genera alimentándose la composición de silicona (X) no reticulada a través de la hendidura de la tobera ranurada en el paso i), debiéndose adaptar la cantidad transportada y la velocidad del soporte de modo que resulte de ello el grosor de capa deseado. La abertura de la ranura en la cabeza de la tobera ranurada se encuentra habitualmente en el intervalo de anchuras de la capa a obtener, siendo también posibles claras diferencias (como se desprende también de los siguientes ejemplos). La distancia de la tobera ranurada al soporte se sitúa algo por encima del grosor de capa de lámina deseado. Para una lámina de silicona de 50 μm , la distancia entre la tobera ranurada y el soporte puede variar entre 55 μm y 500 μm . La distancia en una lámina de 50 μm se sitúa preferentemente entre 55 μm y 350 μm , y de modo especialmente preferente entre 55 μm y 200 μm .

El posicionado de la tobera ranurada respecto al soporte se puede efectuar verticalmente desde arriba (posición A), horizontal (posición B) o desde abajo (posición C). El ángulo entre la tobera ranurada y el material soporte asciende a 90° en la figura 1, no obstante, como se describe a continuación, son posibles otros ángulos. En la figura 1 se representan los elementos 1 a 3, sirven para el paso ii). Su número se debe entender únicamente como ejemplo y no de modo limitante de su cantidad. Si se emplean composiciones de silicona (X) que no contienen disolvente, puede ser suficiente el empleo de un único elemento (a modo de ejemplo para aire caliente, radiación IR o radiación UV), para ocasionar la reticulación en el paso ii) para dar la lámina de silicona. En composiciones de silicona (X) que contienen disolvente es ventajoso que en el paso de proceso ii) se separen la eliminación de disolvente y el paso de reticulación para dar la lámina de silicona, a tal efecto se requieren al menos dos elementos, elemento 1 y elemento 2. No obstante, también se pueden emplear varios elementos en combinaciones para el paso ii). A modo de ejemplo, en la figura 1 el elemento 1 sirve para la ventilación de disolvente, el elemento 2 sirve para la reticulación, y el elemento 3 sirve para el tratamiento subsiguiente. Una vez se ha endurecido la lámina de silicona, ésta se recoge, o bien se arrolla junto con el soporte en la figura 1. Según velocidad de banda y temperatura de inicio de reticulación de la composición de silicona (X) pueden variar las longitudes de los tramos de ventilación, reticulación y tratamiento subsiguiente de los elementos 1 a 3.

En la figura 2, la obtención se efectúa análogamente a la figura 1, con el paso de proceso ia) adicional de un tratamiento previo del soporte. En este caso se trata de un tratamiento por inmersión del soporte. Tras el tratamiento por inmersión se conduce el cilindro a través de cilindros prensadores y de pulido para eliminar material de tratamiento previo excedente.

En la figura 3, la obtención se efectúa análogamente a la figura 2, con el paso de proceso adicional de empleo de un segundo soporte 2 en el paso iii) tras la reticulación para dar la lámina de silicona. En este caso, el soporte 2 se coloca sobre la superficie de la lámina de silicona y algo más tarde (pero también se puede efectuar simultáneamente) la lámina de silicona se separa del soporte 1 y se reúne con el soporte 2.

En la figura 4, la obtención se efectúa análogamente a la figura 2, con la diferencia de que la lámina de silicona se separa del soporte como paso iii), directamente tras la obtención en el paso ii), y se recoge por separado.

Como composición de silicona (X), en principio se pueden emplear todas las siliconas conocidas por el estado de la técnica. Se pueden emplear composiciones que reticulan por adición, que reticulan por vía peroxidica, que reticulan por condensación o que reticulan por radiación. Son preferentes composiciones que reticulan por vía peroxidica o adición. Son especialmente preferentes composiciones que reticulan por adición.

Las composiciones de siliconas (X) que reticulan por adición empleadas según la invención son conocidas en el estado de la técnica, y en el más sencillo de los casos contienen

- (A) al menos un compuesto lineal, que presenta restos con dobles enlaces carbono-carbono alifáticos,
- (B) al menos un organopolisiloxano lineal con átomos de hidrógeno enlazados a Si, o en lugar de (A) y (B)
- (C) al menos un organopolisiloxano lineal, que presenta restos enlazados a Si con dobles enlaces carbono-carbono alifáticos y átomos de hidrógeno enlazados a Si, y
- (D) al menos un catalizador de hidrosililación.

En el caso de composiciones de silicona (X) que reticulan por adición se puede tratar de composiciones de silicona de un componente, como también de composiciones de silicona de dos componentes.

En el caso de composiciones de dos componentes, ambos componentes de las composiciones de silicona (X) que reticulan por adición, según la invención, pueden contener todos los componentes en cualquier

combinación, en general con la condición de que un componente no contenga simultáneamente siloxanos con enlace alifático múltiple, siloxanos con hidrógeno enlazado a Si y catalizador, es decir, esencialmente que no contenga de manera simultánea los componentes (A), (B) y (D), o bien (C) y (D).

5 Los compuestos (A) y (B), o bien (C), empleados en las composiciones de silicona (X) que reticulan por adición, según la invención, se seleccionan como es sabido de modo que sea posible una reticulación. De este modo, por ejemplo el compuesto (A) presenta al menos dos restos con insaturación alifática y (B) al menos tres átomos de hidrógenos enlazados a Si, o el compuesto (A) presenta al menos tres restos con insaturación alifática y siloxano (B) presenta al menos dos átomos de hidrógeno enlazados a Si, o bien en lugar de compuesto (A) y (B) se emplea siloxano (C), que presenta restos con insaturación alifática y átomos de hidrógeno enlazados a Si en las proporciones citadas anteriormente. También son posibles mezclas de (A) y (B) y (C) con las proporciones citadas anteriormente de restos con insaturación alifática y átomos de hidrógeno enlazados a Si.

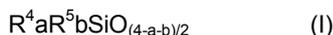
15 La composición de silicona (X) reticulante por adición según la invención contiene habitualmente un 30-95 % en peso, preferentemente un 30-80 % en peso, y de modo especialmente preferente un 40-70 % en peso de (A). La composición de silicona (X) reticulante por adición según la invención contiene habitualmente un 0,1-60 % en peso, preferentemente un 0,5-50 % en peso, y de modo especialmente preferente un 1-30 % en peso de (B). Si la composición de silicona (X) reticulante por adición según la invención contiene el componente (C), habitualmente está contenido un 30-95 % en peso, preferentemente un 30-80 % en peso, de modo especialmente preferente un 40-70 % en peso de (C) en la formulación.

20 En el caso del compuesto (A) empleado según la invención se puede tratar de compuestos orgánicos exentos de silicio, preferentemente con al menos dos grupos con insaturación alifática, así como de compuestos de organosilicio, preferentemente con al menos dos grupos con insaturación alifática, o también de sus mezclas.

25 Son ejemplos de compuestos orgánicos exentos de silicio (A) 1,3,5-trivinilciclohexano, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 7-metil-3-metilen-1,6-octadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4,7-metilen-4,7,8,9-tetrahidroindeno, metilciclopentadieno, 5-vinil-2-norborneno, biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno, 1,3-diisopropenilbenceno, polibutadieno que contiene grupos vinilo, 1,4-divinilciclohexano, 1,3,5-trialilbenceno, 1,3,5-trivinilbenceno, 1,2,4-trivinilciclohexano, 1,3,5-triisopropenilbenceno, 1,4-divinilbenceno, 3-metil-heptadieno-(1,5), 3-fenil-hexadieno-(1,5), 3-vinil-hexadieno-(1,5) y 4,5-dimetil-4,5-dietil-octadieno-(1,7), amida de ácido N,N'-metilen-bis-acrílico, triacrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)-propano, trimetacrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, diacrilato de tripropilenglicol, dialiléter, dialilamino, carbonato de dialilo, N,N'-dialilurea, trialilamino, tris(2-metilalil)amino, 2,4,6-trialiloxi-1,3,5-triazina, triallil-s-triazin-2,4,6(1h,3h,5h)-triona, dialilmalonato, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, metacrilato de poli(propilenglicol).

35 Las composiciones de silicona (X) que reticulan por adición según la invención contienen preferentemente como componente (A) al menos un compuesto de organosilicio con insaturación alifática, pudiéndose emplear todos los compuestos de organosilicio con insaturación etilénica empleados en composiciones que reticulan por adición hasta la fecha, como por ejemplo copolímeros en bloques de silicona con segmentos de urea, copolímeros en bloques de silicona con segmentos de amida y/o segmentos de imida y/o segmentos de éster-amida y/o segmentos de poliestireno y/o segmentos de silarileno y/o segmentos de carborano y copolímeros de injerto de silicona con grupos éter.

40 Como compuestos de organosilicio (A), que presentan restos enlazados a SiC con enlaces múltiples carbono-carbono alifáticos, se emplean preferentemente organopolisiloxanos lineales o ramificados constituidos por unidades de la fórmula general (I)



significando

45 R^4 , independientemente entre sí, siendo iguales o diferentes, un resto orgánico o inorgánico exento de enlaces múltiples carbono-carbono alifáticos,

R^5 , independientemente entre sí, siendo iguales o diferentes, un resto hidrocarburo monovalente, sustituido o no sustituido, enlazado a SiC, con al menos un enlace múltiple carbono-carbono alifático, siendo

a 0, 1, 2 o 3, y

50 b 0, 1 o 2,

con la condición de que la suma a + b sea menor o igual a 3, y se presenten al menos 2 restos R^5 por molécula.

En el caso del resto R^4 se puede tratar de restos mono- o polivalentes, uniéndose entre sí los restos polivalentes, como por ejemplo restos bivalentes, trivalentes y tetravalentes, uniéndose entre sí entonces varios, como por ejemplo dos, tres o cuatro unidades siloxi de la fórmula (I).

5 Otros ejemplos de R^4 son los restos monovalentes -F, -Cl, -Br, OR^6 , -CN, -SCN, -NCO y restos hidrocarburo enlazados a SiC, substituidos o no substituidos, que pueden estar interrumpidos con átomos de oxígeno o el grupo -C(O)-, así como restos divalentes, enlazados a Si por ambos lados según la fórmula (I). Si en el caso del resto R^4 se trata de restos hidrocarburo enlazados a SiC, substituidos, los substituyentes preferentes son átomos de halógeno, restos que contienen fósforo, restos ciano, - OR^6 , - NR^6 , - NR^6_2 , - $NR^6-C(O)-NR^6_2$, -C(O)- NR^6_2 , -C(O) R^6 , -C(O) OR^6 , - SO_2-Ph y - C_6F_5 . En este caso, R^6 significan independientemente entre sí, siendo iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono y Ph es igual al resto fenilo.

15 Son ejemplos de restos R^4 restos alquilo, como el resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, terc-pentilo, restos hexilo, como el resto n-hexilo, restos heptilo, como el resto n-heptilo, restos octilo, como el resto n-octilo, y restos iso-octilo, como el resto 2,2,4-trimetilpentilo, restos nonilo, como el resto n-nonilo, restos decilo, como el resto n-decilo, restos dodecilo, como el resto n-dodecilo, y restos octadecilo, como el resto n-octadecilo, restos cicloalquilo, como restos ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y metilciclohexilo, restos arilo, como el resto fenilo, naftilo, antrilo y fenantrilo, restos alcarilo, como restos o-, m-, p-tolilo, restos xililo y restos etilfenilo, y restos aralquilo, como el resto bencilo, el resto α - y β -feniletilo.

20 Son ejemplos de R^4 substituidos restos alquilo halogenados, como el resto 3,3,3-trifluor-n-propilo, el resto 2,2,2,2',2',2'-hexafluorisopropilo, el resto heptafluorisopropilo, restos arilo halogenados, como el resto o-, m- y p-clorofenilo, -(CH_2) $_n$ -N(R^6)C(O) NR^6_2 , -(CH_2) $_o$ -C(O) NR^6_2 , (CH_2) $_o$ -C(O) R^6 , -(CH_2) $_o$ -C(O) OR^6 , -(CH_2) $_o$ -C(O) NR^6_2 , -(CH_2) $_o$ -C(O)-C(O)-(CH_2) $_p$ C(O) CH_3 , -(CH_2) $_o$ -CO- R^6 , -(CH_2) $_o$ - NR^6 , -(CH_2) $_p$ - NR^6_2 , -(CH_2) $_o$ -O-(CH_2) $_p$ CH(OH)CH $_2$ OH, -(CH_2) $_o$ (OCH $_2$ CH $_2$) $_p$ OR^6 , -(CH_2) $_o$ - SO_2-Ph y -(CH_2) $_o$ -O- C_6F_5 , correspondiendo R^6 y Ph al significado indicado anteriormente a tal efecto, y significando o y p números enteros iguales o diferentes entre 0 y 10.

25 Son ejemplos de R^4 igual a restos divalentes, enlazados a Si por ambos lados según la fórmula (I), aquellos que se derivan de los ejemplos monovalentes citados anteriormente para el resto R^4 al efectuarse un enlace adicional mediante substitución de un átomo de hidrógeno. Son ejemplos de tales restos -(CH_2) $_n$ -, -CH(CH_3) $_n$ -, -C(CH_3) $_2$ -, -CH(CH_3)-CH $_2$ -, - C_6H_4 -, -CH(Ph)-CH $_2$ -, -C(CF_3) $_2$ -, -(CH_2) $_o$ - C_6H_4 -(CH_2) $_o$ -, -(CH_2) $_o$ - C_6H_4 - C_6H_4 -(CH_2) $_o$ -, -(CH_2) $_o$ -(CH_2) $_p$ -, (CH $_2$ CH $_2$ O) $_o$, (CH $_2$) $_o$ -O $_x$ - C_6H_4 - SO_2 - C_6H_4 -O $_x$ -(CH $_2$) $_o$ -, siendo x 0 o 1, y teniendo Ph, o y p el significado citado anteriormente.

30 En el caso del resto R^4 se trata preferentemente de un resto hidrocarburo monovalente, exento de enlaces múltiples carbono-carbono alifáticos, enlazado a SiC, en caso dado substituido, con 1 a 18 átomos de carbono, de modo especialmente preferente se trata de un resto hidrocarburo monovalente, exento de enlaces múltiples carbono-carbono alifáticos, enlazado a SiC, con 1 a 6 átomos de carbono, en especial el resto metilo o fenilo.

35 En el caso del resto R^5 se puede tratar de cualquier grupo accesible a una reacción de adición (hidrosililación) con un compuesto SiH funcional.

Si en el caso del resto R^5 se trata de restos hidrocarburo enlazados a SiC, substituidos, como substituyentes son preferentes átomos de halógeno, restos ciano y - OR^6 , teniendo R^6 el significado citado anteriormente.

40 En el caso del resto R^5 se trata de modo especialmente preferente de grupos alqueno y alquino con 2 a 16 átomos de carbono, como restos vinilo, alilo, metalilo, 1-propenilo, 5-hexenilo, etinilo, butadienilo, hexadienilo, ciclopentenilo, ciclopentadienilo, ciclohexenilo, vinilciclohexiletilo, divinilciclohexiletilo, norbornenilo, vinilfenilo y estirilo, empleándose de modo especialmente preferente restos vinilo, alilo y hexenilo.

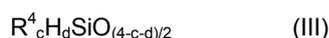
45 El peso molecular del componente (A) puede variar en amplios límites, por ejemplo entre 10^2 y 10^6 g/mol. De este modo, en el caso del componente (A) se puede tratar, a modo de ejemplo, de un oligosiloxano alquenoil-funcional de peso molecular relativamente reducido, como 1,2-diviniltetrametildisiloxano, pero también de un polidimetilsiloxano de peso molecular elevado, que dispone de grupos vinilo situados en la cadena o terminales, enlazados a Si, por ejemplo con un peso molecular de 10^5 g/mol (media numérica determinada por medio de NMR). Tampoco está determinada la estructura de las moléculas que forman el componente (A); la estructura de un siloxano de peso molecular elevado, es decir, oligómero o polímero, puede ser en especial lineal, cíclica, ramificada, o también de tipo resina, de tipo retículo. Polisiloxanos lineales y cíclicos se componen preferentemente de unidades de la fórmula $R^4_3SiO_{1/2}$, $R^5R^4_2SiO_{1/2}$, $R^5R^4SiO_{1/2}$ und $R^4_2SiO_{2/2}$, teniendo R^4 y R^5 el significado indicado anteriormente. Polisiloxanos ramificados y de tipo retículo contienen adicionalmente unidades trifuncionales y/o tetrafuncionales, siendo preferentes aquellas de las fórmulas $R^4SiO_{3/2}$, $R^5SiO_{3/2}$ y $SiO_{4/2}$. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de diferentes siloxanos que cumplen los criterios del componente (A).

Como componente (A) es especialmente preferente el empleo de polidiorganosiloxanos vinil-funcionales,

sensiblemente lineales, con una viscosidad de 0,01 a 500000 Pa.s, de modo especialmente preferente de 0,1 a 100000 Pa.s, respectivamente a 25°C.

Como compuesto de organosilicio (B) se pueden emplear todos los compuestos de organosilicio hidrógeno-funcionales, que se han empleado hasta la fecha también en composiciones que reticulan por adición.

- 5 Como organopolisiloxanos (B), que presentan átomos de hidrógeno enlazados a Si, se emplean preferentemente organopolisiloxanos lineales, cíclicos o ramificados constituidos por unidades de la fórmula general (III)



10 teniendo

R^4 el significado indicado anteriormente, siendo

c 0, 1, 2 o 3, y

d 0, 1 o 2,

15 con la condición de que la suma de c + d sea menor o igual a 3, y se presenten al menos dos átomos de hidrógeno enlazados a Si por molécula.

El organopolisiloxano (B) empleado según la invención contiene preferentemente hidrógeno enlazado a Si en el intervalo de un 0,04 a un 1,7 por ciento en peso (% en peso), referido al peso total de organopolisiloxano (B).

20 El peso molecular del componente (B) puede variar igualmente en amplios intervalos, por ejemplo entre 10^2 y 10^6 g/mol. De este modo, en el caso del componente (B) se puede tratar, a modo de ejemplo, de un oligosiloxano SiH-funcional de peso molecular relativamente reducido, como tetrametildisiloxano, pero también de un polidimetilsiloxano de peso molecular elevado situado en las cadenas o terminal, que dispone de grupos SiH, o una resina de silicona que presenta grupos SiH.

25 Tampoco está determinada la estructura de las moléculas que forman el componente (B); la estructura de un siloxano de peso molecular elevado, es decir, oligómero o polímero, que contiene SiH, puede ser especialmente lineal, cíclica, ramificada o también de tipo resina, de tipo retículo. Polisiloxanos (B) lineales y cíclicos están constituidos preferentemente por unidades de la fórmula $R^4_3 SiO_{1/2}$, $HR^4_2 SiO_{1/2}$, $HR^4 SiO_{2/2}$ und $R^4_2 SiO_{2/2}$, teniendo R^4 el significado indicado anteriormente. Polisiloxanos ramificados y de tipo retículo contienen adicionalmente unidades trifuncionales y/o tetrafuncionales, siendo preferentes aquellas de las fórmulas $R^4 SiO_{3/2}$, $HSiO_{3/2}$ y $SiO_{4/2}$, teniendo R^4 el significado indicado anteriormente.

30 Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de diferentes siloxanos que cumplen los criterios del componente (B). Es especialmente preferente el empleo de compuestos SiH funcionales de bajo peso molecular, como tetraquis(dimetilsiloxi)silano y tetrametilciclotetrasiloxano, así como siloxanos de peso molecular más elevado, que contienen SiH, como poli(hidrogenometil)siloxano y poli(dimetilhidrogenometil)siloxano con una viscosidad a 25°C de 10 a 20000 mPa.s, o compuestos análogos que contienen SiH, en los que una parte de grupos metilo está substituida por grupos 3,3,3-trifluorpropilo o fenilo.

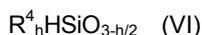
35 El componente (B) está contenido preferentemente en las composiciones de silicona (X) reticulables según la invención en una cantidad tal que la proporción molar de grupos SiH respecto a grupos con insaturación alifática de (A) se sitúa en 0,1 a 20, de modo especialmente preferente entre 0,3 y 2,0.

40 Los componentes (A) y (B) empleados según la invención son productos comerciales, o bien obtenibles según procedimientos comunes en la química.

En lugar de componente (A) y (B), las composiciones de silicona según la invención pueden contener organopolisiloxanos (C), que presentan simultáneamente enlaces múltiples carbono-carbono alifáticos y átomos de hidrógeno enlazados a Si. Las composiciones de silicona según la invención pueden contener también los tres componentes (A), (B) y (C).

45 Si se emplean siloxanos (C), se trata preferentemente de aquellos constituidos por unidades de las fórmulas generales (IV), (V) y (VI)





5 teniendo

R^4 y R^5 el significado indicado anteriormente a tal efecto, siendo

f 0, 1, 2 o 3,

g 0, 1 o 2, y

10 h 0, 1 o 2,

con la condición de que por molécula se presenten al menos 2 restos R^5 y al menos 2 átomos de hidrógeno enlazados a Si.

15 Son ejemplos de organopolisiloxanos (C) aquellos constituidos por unidades $SiO_{4/2}$, $R^4_3 SiO_{1/2}$, $R^4_2 R^5 SiO_{1/2}$ y $R^4_2 HSiO_{1/2}$, las denominadas resinas MP, pudiendo contener estas resinas adicionalmente $R^4 SiO_{3/2}$ y $R^4_2 SiO$, así como organopolisiloxanos lineales constituidos esencialmente por unidades $R^4_2 R^5 SiO_{1/2}$, $R^4_2 SiO$ y $R^4 HSiO$, con R^4 y R^5 iguales al significado citado anteriormente.

Los organopolisiloxanos (C) poseen preferentemente una viscosidad promedio de 0,01 a 500000 Pa.s, de modo especialmente preferente 0,1 a 100000 Pa.s, respectivamente a 25°C. Los organopolisiloxanos (C) son obtenibles según métodos comunes en la química.

20 Como catalizador de hidrosililación (D) se pueden emplear todos los catalizadores conocidos por el estado de la técnica. El componente (D) puede ser un metal del grupo de platino, a modo de ejemplo platino, rodio, rutenio, paladio, osmio o iridio, un compuesto organometálico o una combinación de los mismos. Son ejemplos de
 25 componente (D) compuestos como ácido hexacloroplatínico (IV), dicloruro de platino, acetilacetato de platino, y complejos de dichos compuestos, que están encapsulados en una matriz o en una estructura tipo núcleo-cubierta. A los complejos de platino con bajo peso molecular de los organopolisiloxanos pertenecen complejos de 1,3-dietenil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano con platino. Otros ejemplos son complejos de fosfito de platino o complejos de fosfina de platino. Para composiciones endurecibles por vía lumínica o UV se pueden emplear, a modo de ejemplo, complejos de alquilplatino, como derivados de ciclopentadieniltrimetilplatino (IV), ciclooctadienildimetilplatino (II) o complejos de diacetato, como por ejemplo bisacetilacetato de platino (II), para iniciar la reacción de adición con ayuda de la luz.
 30 Estos compuestos pueden estar encapsulados en una matriz dura.

La concentración de componente (D) para la catálisis de la reacción de hidrosililación de los componentes (A) y (B) y (C) es suficiente en efecto para generar el calor necesario en el procedimiento descrito en este caso. La cantidad de componente (D) se puede situar entre 0,1 y 1000 partes por millón (ppm), 0,5 y 100 ppm o 1 a 25 ppm de metal del grupo de platino, según peso total de los componentes. La velocidad de endurecimiento puede ser reducida, si el
 35 componente de metal del grupo de platino se sitúa por debajo de 1 ppm. El empleo de más de 100 ppm de metal del grupo de platino no es rentable, o reduce la estabilidad al almacenaje de la composición de silicona (X).

Las composiciones de silicona (X) que reticulan por adición pueden contener opcionalmente todos los demás aditivos que se emplearon también hasta la fecha para la obtención de composiciones que reticulan por adición. Son
 40 ejemplos de cargas de refuerzo (F), que se pueden emplear como componente en las composiciones de silicona (X) que reticulan por adición según la invención, ácidos silícicos pirógenos o precipitados con superficies BET de al menos 50 m²/g, así como hollines y carbón activo, como hollín de horno y hollín de acetileno, siendo preferentes ácidos silícicos pirógenos y precipitados con superficies BET de al menos 50 m²/g. Las citadas cargas de ácido silícico pueden tener carácter hidrófilo, o estar hidrofobizadas según procedimientos conocidos. El contenido de las composiciones de silicona (X) reticulables según la invención en carga de refuerzo activa se sitúa en el intervalo de
 45 un 0 a un 70 % en peso, preferentemente en un 0 a un 50 % en peso.

De modo especialmente preferente, las composiciones de silicona (X) reticulables, que reticulan por adición, están caracterizadas por que la carga (E) se ha tratado superficialmente. El tratamiento superficial se consigue mediante los procedimientos para la hidrofobización de cargas finamente divididas conocidos en el estado de la técnica.

Debido a un tratamiento superficial, las cargas (E) preferentes presentan un contenido en carbono de al menos un
 50 0,01 a un máximo de un 20 % en peso, preferentemente entre un 0,1 y un 10 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 0,5 y un 5 % en peso. Son especialmente preferentes composiciones de silicona (X) reticulables, que reticulan por adición, que están caracterizadas por que la carga (E) significa un ácido silícico tratado

superficialmente, que presenta un 0,01 a un 2 % en peso de grupos con insaturación alifática enlazados a Si. A modo de ejemplo, en el caso de éstos se trata de grupos vinilo enlazados a Si. En las composiciones de silicona (X) que reticulan por adición según la invención, el componente (E) se emplea preferentemente como carga aislada, o de modo igualmente preferente como una mezcla de varias cargas finamente divididas.

5 La composición de silicona (X) reticulante por adición según la invención puede contener opcionalmente como componente otros aditivos en una fracción de hasta un 70 % en peso, preferentemente un 0,0001 a un 40 % en peso. Estos aditivos pueden ser, por ejemplo, cargas inactivas, poliorganosiloxanos de tipo resina, que son diferentes a los siloxanos (A), (B) y (C), cargas reforzantes y no reforzantes, fungicidas, substancias perfumantes, aditivos reológicos, inhibidores de corrosión, inhibidores de oxidación, agentes antisolares, agentes ignífugos y
10 agentes para la influencia de las propiedades eléctricas, agentes auxiliares dispersantes, disolventes, adhesivos, pigmentos, colorantes, plastificantes, polímeros orgánicos, termoestabilizadores, etc. Entre éstos cuentan aditivos, como harina de cuarzo, tierra de diátomeas, arcillas, creta, litopones, hollín, grafito, óxidos metálicos, carbonatos metálicos, sulfatos metálicos, sales metálicas de ácidos carboxílicos, polvos metálicos, fibras, como fibras de vidrio, fibras sintéticas, polvos sintéticos, polvos metálicos, colorantes, pigmentos, etc.

15 Estas cargas pueden ser además termoconductoras o electroconductoras. Son ejemplos de cargas termoconductoras nitruro de aluminio; óxido de aluminio; titanato de bario; óxido de berilio; nitruro bórico; diamante; grafito; óxido de magnesio; metal en forma de partículas, como por ejemplo cobre, oro, níquel o plata; carburo de silicio; carburo de wolframio; óxido de cinc y una combinación de los mismos. Las cargas termoconductoras son conocidas en el estado de la técnica y adquiribles en el comercio. Por ejemplo CB-A20S y Al-43-Me son cargas de óxido de aluminio en
20 diversos tamaños de partícula, que son adquiribles en el comercio en Showa-Denko, y AA-04, AA-2 y AA1 8 son cargas de óxido de aluminio, que son adquiribles en el comercio en Sumitomo Chemical Company. Las cargas de plata son adquiribles en el comercio en Metalor Technologies U.S.A. Corp. of Attleboro, Massachusetts, U.S.A. Las cargas de nitruro bórico son adquiribles en el comercio en Advanced Ceramics Corporation, Cleveland, Ohio, U.S.A. A las cargas de refuerzo pertenecen sílice y fibras cortas, como por ejemplo KEVLAR-Kurzfaser®. Se puede
25 emplear una combinación de cargas con diversos tamaños de partícula y diferente distribución de tamaños de partícula.

La composición de silicona (X) reticulante por adición pueden contener otros componentes opcionales. A los ejemplos de otros componentes opcionales pertenecen, entre otros, (F) uno o varios disolventes, (G) uno o varios inhibidores.

30 La composición de silicona (X) reticulante por adición pueden contener adicionalmente un disolvente (F) de manera opcional. No obstante, se debe considerar que el disolvente (F) no tenga efectos negativos en el sistema total. Los disolventes (F) apropiados son conocidos en el estado de la técnica y adquiribles en el comercio. El disolvente (F) puede ser, a modo de ejemplo, un disolvente orgánico con 3 a 20 átomos de carbono. A los ejemplos de disolvente (F) pertenecen hidrocarburos alifáticos, como por ejemplo nonano, decalina y dodecano; hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo mesitileno, xileno y tolueno; ésteres, como por ejemplo acetato de etilo y butirólactona; éteres, como por ejemplo n-butiléter y polietilenglicolmonometiléter; cetonas, como por ejemplo metilisobutilcetona y metilpentilcetona; silicona líquida, como por ejemplo polidimetilsiloxanos lineales, ramificados y cíclicos, y combinaciones de estos disolventes (F). La concentración óptima de un determinado disolvente (F) en la
35 composición de silicona reticulante por adición (X) se puede determinar fácilmente mediante ensayos rutinarios. Según peso del compuesto, la cantidad de disolvente (F) se puede situar entre un 0 y un 95 % en peso, o bien entre un 1 y un 95 % en peso.

La composición de silicona (X) reticulante por adición puede contener adicionalmente (G) inhibidores y estabilizadores de manera opcional. Inhibidores y estabilizadores (G) sirven para el ajuste selectivo del tiempo de elaboración, temperatura de inicio de reticulación y velocidad de reticulación de la composición de silicona (X) reticulante por adición según la invención. Estos inhibidores y estabilizadores (G) son muy conocidos en el campo de composiciones que reticulan por adición. Son ejemplos de inhibidores de uso común alcoholes acetilénicos, como 1-etinil-1-ciclohexanol, 2-metil-3-butin-2-ol y 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol, 3-metil-1-dodecin-3-ol, polimetilvinilciclosiloxanos, como 1,3,5,7-tetraviniltetrametiltetracilosiloxano, aceites de silicona de bajo peso molecular con grupos metilvinil-SiO_{1/2} y/o grupos terminales R₂vinilSiO_{1/2}, como diviniltetrametildisiloxano, tetravinildimetildisiloxano, cianuratos de trialquilo, maleatos de alquilo, como maleatos de dialilo, maleato de dimetilo y maleato de dietilo, fumaratos de alquilo, como fumarato de dialilo y fumarato de dietilo, hidroperóxidos orgánicos, como hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de terc-butilo e hidroperóxido de pinano, peróxidos orgánicos, sulfóxidos orgánicos, aminas, diaminas y amidas orgánicas, fosfanos y fosfitos, nitrilos, triazoles, diaziridinas y oximas. La acción de estas adiciones de inhibidor (G) depende de su estructura química, de modo que la concentración se debe determinar individualmente.

55 Inhibidores y mezclas de inhibidores (G) se añaden preferentemente en una fracción cuantitativa de un 0,00001 % en peso a un 5 % en peso, referido al peso total de la mezcla, preferentemente un 0,00005 a un 2 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0,0001 a un 1 % en peso.

La siguiente enumeración representa de manera ejemplar composiciones de silicona (X) adquiribles comercialmente en el mercado, que son apropiadas para la obtención de capas delgadas conforme al procedimiento según la invención. En este caso se trata casi siempre de composiciones de silicona (X) que reticulan por adición. Según viscosidad de las composiciones de silicona (X) comerciales se puede añadir disolvente (F) para una mejor elaborabilidad.

5
10
15
20

Materiales de WACKER Chemie AG, München: serie ELASTOSIL[®] P (7010, 7600, 7613, 7161-160, 7616-195, 7618, 7619, 7622, 7623, 7624, 7628, 7629, 7630, 7633, 7636, 7642-220, 7670, 671, 7676, 7682, 7683/15, 7683/25, 7683/47, 7683/50, 7683/55, 7684/60, 7685, 7686, 7687, 7688, 7700, 7710, 7720, 7731, 7742, 7770, 7707 US, 7915, ...), serie ELASTOSIL[®] M (4115, 4125, 4370, 4400, 4440, 4441, 4470, 4600, 4601, 4615, 4630, 4635, 4640, 4645, 4641, 4643, 4644, 4670, 4647, 4648, 4670), serie ELASTOSIL[®] RT (601, 602, 604, 607, 615, 617, 619, 620, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 633, 646, 670, 672, 675, 678, 685, ...), serie ELASTOSIL[®] SOLAR (2000, 2200, 2202, 3210, ...), serie LSR: ELASTOSIL[®] LR (3003/03, 3003/05, 3003/10, 3003/20, 3070/20, 3844/20, 3846/20, 3856/20, 3003/30, 3004/30, 3005/30, 3040/30, 3044/30, 3065/30, 3070/30, 3071/30, 3072/30, 3843/30, 3844/30, 3846/30, 3856/30, 3003/40, 3003/50, 3003/60, 3003/70, 3003/80, 3003/85, 3004/40, 3004/50, 3004/60, 3004/70, 3005/40, 3005/50, 3005/60, 3040/40, 3040/50, 3040/60, 3043/40, 3043/50, 3043/60, 3043/70, 3015/70, 3023/60, 3092/65, 3094/60, 3065/50, 3066/40, 3066/60, 3066/80, 3070/40, 3070/50, 3070/60, 3071/40, 3071/50, 3071/60, 3072/40, 3074/60, 3076/70, 3170/40, 3841/50, 3842/40, 3842/50, 3842/60, 3842/70, 3162, ...), serie ELASTOSIL[®] FLR (3900/40, 3900/60, 3905/40, 3905/60, ...), serie HTV: ELASTOSIL[®] R, serie WACKER SILGEL[®] (610, 611, 612, 613, 616, 619, ...), serie SEMICOSIL[®], serie POWERSIL[®], serie LUMISIL[®], serie GENIOMER[®], serie SILPURAN[®], serie DEHESIVE[®].

A veces es ventajoso un tratamiento previo del soporte como paso de proceso adicional ia).

25
30
35
40
45

Si se efectúa un tratamiento previo, este paso ia) se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, a través de un tratamiento por inmersión del soporte. Del mismo modo son posibles otros métodos de tratamiento previo químicos o físicos. Son ejemplos a tal efecto: tratamiento por pulverización, procedimiento de limpieza, procedimiento de desengrasado, tratamiento de plasma, y la precipitación de capas (ej.: capas de fluoruro de carbono). Si un paso de tratamiento previo ia) es necesario o razonable, depende del material soporte empleado. Si una adherencia química o física del elastómero de silicona sobre el material soporte empleado demasiado fuerte no posibilita un desprendimiento de la lámina del soporte tras la reticulación, esto se puede impedir mediante tratamiento previo del soporte. Para facilitar la separación de la lámina de silicona del soporte se efectúa preferentemente el tratamiento del soporte con un agente separador, pudiéndose emplear todos los agentes separadores conocidos por el estado de la técnica, como por ejemplo: detergentes, como agentes tensioactivos no iónicos (polialquilenglicoléter, alquilglucósidos, propilatos de alcohol graso, alquilpoliglucósidos, etoxilatos de octilfenol, etoxilatos de nonilfenol), agentes tensioactivos aniónicos (carboxilatos de alquilo, sulfonatos de alquilbenceno, sulfatos de alcohol graso), agentes tensioactivos catiónicos (casi siempre compuestos amónicos cuaternarios, como halogenuros de tetraalquilamonio o Esterquats), o agentes tensioactivos anfóteros (betaínas, sulfobetainas). Para un tratamiento previo se pueden emplear todos los agentes tensioactivos o las mezclas de agentes tensioactivos habituales en el comercio, como por ejemplo la serie Surfynol[®], la serie Dynol[™], la serie EnviroGem[®], la serie Leunapon F, la serie Leunapon FU, la serie Leunapon P, la serie Metaupon, la serie Hansanol AS 240, la serie Hansanol NS-242 Serie, la serie Hansanol NS 243, la serie Hansanol NS 252, la serie Hansanol NS-262, la serie Hansanyl OS, la serie Hansanid CFAD, la serie Hansanolat FA, la serie Hansanolat NP, la serie Hansateric CAPB, la serie Cremophor[®], la serie Eusapon[®], la serie Jordapon[®], la serie AVANEL, la serie Lutensit[®], la serie Lutensol, la serie Pluracare[®], la serie Plurafac[®] o la serie Pluronic. El agente separador o una mezcla de diversos agentes separadores y aditivos se emplea preferentemente en una mezcla acuosa, alcohólica o acuoso-alcohólica, empleándose como componente alcohólico preferentemente alcoholes alifáticos lineales y ramificados, como por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, isooctanol, isobutanol, etc.

50

Antes de la aplicación de la composición de silicona (X) sobre el soporte es ventajoso eliminar de nuevo del soporte el material de tratamiento previo excedente, lo que se efectúa preferentemente con ayuda de rodillos prensadores y/o de pulido y/o placas de pulido. Disposición, tamaño, velocidad o número de agregados empleados juegan solo un papel subordinado. Además es preferente el empleo de al menos un rodillo de pulido, o bien una placa de pulido, es especialmente preferente el empleo de una combinación de rodillos prensadores y de pulido.

La tobera ranurada en el paso i) está en un ángulo entre 10° y 90° respecto al soporte. Son preferentes ángulos entre 30° y 90°, y especialmente preferentes ángulos entre 50° y 90°.

En una forma de ejecución preferente, la distancia de la tobera ranurada con el soporte en el paso i) es al menos 2 µm, preferentemente al menos 5 µm mayor que el grosor de capa de la lámina de silicona obtenida.

55

El régimen de la tobera ranurada no juega ningún papel para los cálculos de grosores de capa, ya que se trata de un procedimiento pre-dosificado (bead mode, curtain mode, short curtain mode). En caso necesario se puede aplicar un vacío en la tobera ranurada para conseguir el régimen a la velocidad indicada. La corriente másica de la

composición de silicón (X) se genera y ajusta a través de bombas apropiadas, como por ejemplo bombas de rueda dentada, bombas de émbolo, bombas de membrana, etc.

5 La activación para la reticulación en el paso ii) se puede efectuar por vía térmica, a través de radiación IR o a través de radiación UV. En sistemas que reticulan a temperatura ambiente es suficiente la temperatura ambiente para el endurecimiento, de modo que no se debe efectuar una alimentación adicional de energía. También es posible una activación por microondas o activación por ultrasonido.

10 En sistemas que reticulan en UV, el catalizador (D) de la reacción de hidrosililación de la composición de silicón (X) que reticula por adición se activa por radiación para conseguir una reticulación. Se pueden emplear todas las fuentes lumínicas conocidas por el estado de la técnica, como por ejemplo LED, lámparas de vapor de mercurio, lámparas de vapor de mercurio dotadas, lámparas de xenón o láser. Preferentemente se irradian longitudes de onda entre 250 y 800 nm, son especialmente preferentes longitudes de onda entre 300 y 500 nm. La disposición de las fuentes lumínicas es arbitraria, pudiendo variar la distancia entre la fuente lumínica y la composición de silicón (X) a reticular entre pocos milímetros y varios centímetros.

15 En el más sencillo de los casos, la lámina de silicón formada en el paso ii) se recoge directamente con el soporte. Otras posibilidades consisten en separar la lámina de silicón del soporte en un paso iii), y recoger entonces, o transferir del soporte a otro soporte, y recoger las mismas junto con el otro soporte.

20 Los motivos de la necesidad de transferencia a otro soporte pueden ser, por ejemplo, la baja estabilidad térmica o en UV del soporte, diferencias de precio entre materiales soporte, propiedades superficiales, calidades superficiales, grosor, peso, etc. El paso de cambio de soporte no tiene ningún tipo de influencia sobre los demás pasos del proceso.

25 A continuación, la lámina de silicón recogida de este modo se puede elaborar directamente, o almacenar hasta empleo adicional. Si se elimina el soporte de la lámina de silicón solo en el transcurso de la elaboración subsiguiente, el momento (si antes o después de la elaboración subsiguiente) puede jugar un papel. La elaboración subsiguiente de la lámina se puede efectuar con todos los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, a modo de ejemplo para el conformado de la lámina de silicón, para poder emplear la misma en la aplicación deseada. Son ejemplos a tal efecto, sin limitar la invención, corte con diversos métodos, como cuchillas, láser, agua o chorro de partículas. También es posible una fijación, a modo de ejemplo mediante pegado, etc.

30 Otro objeto son láminas de silicón, obtenidas con el procedimiento según la invención, con un grosor de lámina de 0,1 a 200 μm , preferentemente de 1 a 150 μm , y de modo especialmente preferente de 2 a 100 μm , y respectivamente una precisión de grosor de $\pm 5\%$, medida en un área de 200 cm^2 , preferentemente una precisión de grosor de $\pm 3\%$ respectivamente.

35 Las láminas de silicón obtenidas con el procedimiento descrito según la invención tienen además la ventaja de poderse emplear como polímeros dieléctricos electroactivos (EAP) en actores, sensores o generadores, ya que su tensión disruptiva es mayor que 25 kV/mm, preferentemente mayor que 30 kV/mm, y de modo especialmente preferente mayor que 35 kV/mm.

40 Especialmente en aplicaciones de EAPs en el sector de actores o de generadores, en el transcurso del período de aplicación se recorre millones de ciclos de oscilación. Una ventaja de las láminas de silicón obtenidas con ayuda del procedimiento según la invención es una estabilidad a la carga permanente muy elevada, que se produce mediante la uniformidad y la ausencia de partículas de la lámina de silicón. Para el diseño de la tensión de operación de los componentes son de significado máximo las propiedades citadas anteriormente, ya que poseen una influencia directa sobre la intensidad de campo de perforación. El campo eléctrico máximo a su vez tiene una influencia directa sobre el grado de acción y la resolución de los actores o generadores.

45 Uniformidad significa que el grosor de capa varía apenas mínimamente en un área determinada. En láminas de silicón que se obtienen con el procedimiento según la invención, el grosor de capa varía como máximo en $\pm 5\%$ dentro de un área de 200 cm^2 (=precisión de grosor). Esto significa que, a modo de ejemplo, una lámina con un grosor de capa medio de 100 μm , en un área de 200 cm^2 , no presenta ningún punto en el que el grosor de capa es menor que 95 μm o mayor que 105 μm . O dicho de otro modo, una lámina con un grosor de capa de 100 μm y una precisión de grosor de $\pm 5\%$ presenta, a través del área total de 200 cm^2 , siempre un grosor de al menos 95, y como máximo 105 μm , independientemente de donde se determine el grosor de capa en el área de 200 cm^2 .

50 Con ayuda del procedimiento descrito, además de láminas de silicón, también se pueden construir estructuras laminares, representando al menos una capa una lámina de silicón según la invención.

Según aplicación es concebible una pluralidad de disposiciones o estructuras de tales sistemas, que se pueden conseguir mediante apilado, pegado, arrollado, etc.

5 Otras aplicaciones de las láminas obtenidas con el procedimiento reivindicado son: láminas barrera en sector médico o alimentario, bandas aislantes, láminas protectoras (teclados, protección de la piel, protección de la boca, protección de vidrio/rayado para diversos materiales), envases de todo tipo (productos alimenticios, plantas), láminas soporte para apósitos, capas funcionales en ropa, capa de separación de substancias o gases (separación de gases, desalinización de agua marina, ...), láminas soporte, láminas de cocina, o bien cochura, láminas para aplicaciones de pantalla, airbags o tapones para botellas de vino.

Ejemplos

10 En los ejemplos descritos a continuación, todos los datos de partes y porcentajes, si no se indica lo contrario, se refieren al peso. En tanto no se indique lo contrario, los siguientes ejemplos se llevan a cabo a una presión de la atmósfera circundante, es decir, aproximadamente a 1000 hPa, y a temperatura ambiente, es decir, a 25°C, o bien a una temperatura que se ajusta en la reunión de los reactivos a temperatura ambiente sin calefacción o refrigeración adicional. A continuación, todos los datos de viscosidad se refieren a una temperatura de 25°C. Los siguientes ejemplos explican la invención sin ser limitantes en este caso.

15 En los ejemplos se empleó como soporte una película de PET (tereftalato de polietileno) de la firma Mitsubishi Polymer Film GmbH (HOSTAPHAN®). Tales láminas son obtenibles también por otros fabricantes, por ejemplo MYLAR® (DuPont Teijin Films), MELINEX® (DuPont Teijin Films), SCOTCHPAK® (3M Company, St. Paul, MN).

20 Se empleó una tobera ranurada de la firma COATEMA Coating Machinery GmbH, no jugando un papel decisivo para la obtención el tipo de tobera ranurada. Alternativamente se pueden emplear también toberas ranuradas de otros fabricantes (firma FMP Technology GmbH, Mitsubishi Heavy Industries, etc.). El grosor de capa absoluto se determina con ayuda de un análisis REM de un corte criogénico, la calidad superficial y la rugosidad se determinan con ayuda del microscopio confocal Leica DCM 3D.

Se emplean las siguientes abreviaturas:

Ej.	Ejemplo
Nº	Número
25 PDMS	Polidimetilsiloxano
LSR	Liquid Silicone Rubber
HTV	Reticulante a altas temperaturas
% en peso	Porcentaje en peso, w/w
U _w	Velocidad de substrato o banda
30 ρ	Densidad
h	Grosor de película húmeda
B	Anchura de revestimiento

35 Los ejemplos 1 a 5 se llevaron a cabo con un procedimiento según la figura 1, seleccionándose la posición A de la tobera ranurada. En el ejemplo 6 (ejemplo comparativo, no según la invención), la aplicación de la composición de silicona se efectuó con ayuda de una rasqueta rectangular. Los ejemplos 7 a 10 se llevaron a cabo con un procedimiento según la figura 3, seleccionándose la posición A de la tobera ranurada.

Ejemplo 1: (sin tratamiento previo)

40 Obtención de una lámina de 50 µm de grosor a partir del material RTV-2 ELASTOSIL®P 7670 A/B (proporción de mezcla A:B = 1:1, densidad según ISO 2811 = 1,03 g/cm³, dureza Shore A según ISO 868 = 7, alargamiento de rotura según ISO 37 = 600 %, resistencia al desgarre según ISO 37 = 1,8 N/mm², viscosidad tras mezclado de los componentes según ISO 3219 = 1800 mPa.s con un cizallamiento de 1 s⁻¹, resistencia al desgarre progresivo según ASTM D 624 B = 2,1 N/mm).

Para ajustar un grosor de película húmeda de 50 µm a una velocidad de banda de 1 m/min y una anchura de capa

de 0,3 m con la densidad dada, el caudal se sitúa en 15,45 ml/min.

Grosor de capa medido/rugosidad superficial: $50 \pm 1,5 \mu\text{m}$

Tensión disruptiva según ASTM D 3755: 35 kV/mm

Ejemplo 2: (sin tratamiento previo)

- 5 Obtención de una lámina de $20 \mu\text{m}$ de grosor a partir del material RTV-2 ELASTOSIL®P 7684/60 A/B (proporción de mezcla A:B = 1:1, densidad según ISO 2811 = $1,08 \text{ g/cm}^3$, dureza Shore A según ISO 868 = 12, alargamiento de rotura según ISO 37 = 600 %, resistencia al desgarre según ISO 37 = 3 N/mm^2 , viscosidad tras mezclado de los componentes según ISO 3219 = 1500 mPa.s con un cizallamiento de 1 s^{-1} , resistencia al desgarre progresivo según ASTM D 624 B = 13 N/mm).

- 10 Para ajustar un grosor de película húmeda de $20 \mu\text{m}$ a una velocidad de banda de 2 m/min y una anchura de capa de 0,3 m con la densidad dada, el caudal se sitúa en 32,4 ml/min.

Grosor de capa medido/rugosidad superficial: $20 \pm 1 \mu\text{m}$

Tensión disruptiva según ASTM D 3755: 50 kV/mm

Ejemplo 3: (sin tratamiento previo)

- 15 Obtención de una lámina de $100 \mu\text{m}$ de grosor a partir del material RTV-2, el ELASTOSIL® LR 3003/40, después o antes de mezclado de los componentes se diluye a una fracción de disolvente de un 50 % en volumen (fracción de alcano, nombre comercial ISOPAR-E), (proporción de mezcla A:B = 1:1, densidad según ISO 2811 = $1,0 \text{ g/cm}^3$, dureza Shore A según ISO 868 = 42, alargamiento de rotura según ISO 37 = 610 %, resistencia al desgarre según ISO 37 = 10 N/mm^2 , resistencia al desgarre progresivo según ASTM D 624 B = 33 N/mm, viscosidad tras mezclado de los componentes según ISO 3219 = 5300 mPa.s con un cizallamiento de 1 s^{-1}).

- 20 Para un grosor de capa de elastómero de $100 \mu\text{m}$, con una fracción de disolvente del 50 % en volumen y un grosor de película húmeda de $200 \mu\text{m}$, a una velocidad de banda de 5 m/min y una anchura de capa de 0,3 m con la densidad dada, es necesario un caudal de 300 ml/min. El disolvente se evapora antes de la reticulación. Para la lámina a obtener no juega un papel el modo en el que se lleva a cabo el proceso en detalle. En este ejemplo, la banda se conduce a través de un horno secador de 3 m de longitud con tres zonas de temperatura diferentes (primer metro = 120°C , segundo metro = 140°C , tercer metro = 165°C) para evaporar en primer el disolvente, y conseguir una reticulación del material mediante la temperatura elevada.

Grosor de capa medido/rugosidad superficial: $100 \pm 3 \mu\text{m}$

Tensión disruptiva según ASTM D 3755: 40 kV/mm

- 30 Ejemplo 4: (sin tratamiento previo)

El material del ejemplo 3 se condujo con una velocidad de banda de 30 m/min, y por consiguiente un caudal de 1800 ml/min.

Grosor de capa medido/rugosidad superficial: $100 \pm 4 \mu\text{m}$

Tensión disruptiva según ASTM D 3755: 40 kV/mm

- 35 Ejemplo 5: (sin tratamiento previo)

Obtención de una lámina de $20 \mu\text{m}$ de grosor a partir de una silicona con la composición:

49 % en peso de un polidimetilsiloxano lineal, terminado en vinilo, con una longitud de cadena media de aproximadamente 220.

- 40 23 % en peso de un polidimetilsiloxano lineal, terminado en $\text{Me}_3\text{Si-H}$, con una longitud de cadena media de aproximadamente 220.

23 % en peso de un ácido silícico pirógeno hidrofobizado con una superficie BET de $130 \text{ m}^2/\text{g}$.

ES 2 580 038 T3

5 % en peso de un reticulante en peine lineal con una longitud de cadena de aproximadamente 220 unidades y un contenido en Si-H de un 0,15 % en peso.

La mezcla contiene además

10 ppm de catalizador de platino (complejos de diviniltetrametildisiloxano, referido al metal),

5 250 ppm de 1-etinilciclohexanol para el ajuste del período de aplicación.

Dureza Shore A según ISO 868 = 26, densidad según ISO 2811 = 1,05 g/cm³, alargamiento de rotura según ISO 37 = 490 %, resistencia al desgarre según ISO 37 = 5,9 N/mm², resistencia al desgarre progresivo según ASTM D 624 B = 11,6 N/mm, viscosidad según ISO 3219 = 6900 mPa.s con un cizallamiento de 1 s⁻¹.

10 Para ajustar un grosor de película húmeda de 20 µm a una velocidad de banda de 10 m/min y una anchura de capa de 0,3 m con la densidad dada, el caudal se sitúa en 63 ml/min.

Grosor de capa medido/rugosidad superficial: 20 ± 0,8 µm

Tensión disruptiva según ASTM D 3755: > 75 kV/mm

Ejemplo 6: (ejemplo comparativo, no según la invención)

15 Obtención de una lámina de 50 µm de grosor a partir del material RTV-2 ELASTOSIL®P 7670 A/B (proporción de mezcla A:B = 1:1, densidad según ISO 2811 = 1,03 g/cm³, dureza Shore A según ISO 868 = 7, alargamiento de rotura según ISO 37 = 600 %, resistencia al desgarre según ISO 37 = 1,8 N/mm², viscosidad tras mezclado de los componentes según ISO 3219 = 1800 mPa.s con un cizallamiento de 1 s⁻¹, resistencia al desgarre progresivo según ASTM D 624 B = 2,1 N/mm).

20 El ajuste del grosor de capa a 50 µm se efectúa mediante adaptación manual de la distancia entre la rasqueta rectangular empleada y la banda.

Grosor de capa medido/rugosidad superficial: 50 ± 6 µm

Tensión disruptiva según ASTM D 3755: 22 kV/mm

Ejemplo 7: (con tratamiento previo)

25 Se emplea el baño de inmersión en la figura 3 con una disolución constituida por un 2 % en peso de una mezcla de agentes tensoactivos comercial Green Care nº 5 de la firma Tana Chemie GmbH en agua. La velocidad de rotación de los rodillos prensadores es igual a la velocidad de banda, la de los rodillos de pulido es el quintuplo de la velocidad de banda.

30 Obtención de una lámina de 50 µm de grosor a partir del material RTV-2 ELASTOSIL®P 7670 A/B (proporción de mezcla A:B = 1:1, densidad según ISO 2811 = 1,03 g/cm³, dureza Shore A según ISO 868 = 7, alargamiento de rotura según ISO 37 = 600 %, resistencia al desgarre según ISO 37 = 1,8 N/mm², viscosidad tras mezclado de los componentes según ISO 3219 = 1800 mPa.s con un cizallamiento de 1 s⁻¹, resistencia al desgarre progresivo según ASTM D 624 B = 2,1 N/mm).

Para ajustar un grosor de película húmeda de 50 µm a una velocidad de banda de 1 m/min y una anchura de capa de 0,3 m con la densidad dada, el caudal se sitúa en 15,45 ml/min.

35 Grosor de capa medido/rugosidad superficial: 50 ± 1,5 µm

Tensión disruptiva según ASTM D 3755: 35 kV/mm

Ejemplo 8 (con tratamiento previo)

40 Se emplea el baño de inmersión en la figura 3 con una disolución constituida por un 2 % en peso de una mezcla de agentes tensoactivos comercial Green Care nº 5 de la firma Tana Chemie GmbH en agua. La velocidad de rotación de los rodillos prensadores es igual a la velocidad de banda, la de los rodillos de pulido es el quintuplo de la velocidad de banda.

ES 2 580 038 T3

Obtención de una lámina de 20 μm de grosor a partir de una silicona con la composición:

35 % en peso de un polidimetilsiloxano lineal, terminado en vinilo, con una longitud de cadena media de aproximadamente 600.

5 15 % en peso de un polidimetilsiloxano lineal, terminado en vinilo, con una longitud de cadena media de aproximadamente 220.

50 % en peso de un reticulante en peine lineal, terminado en $\text{Me}_2\text{Si-H}$, con una longitud de cadena de aproximadamente 220 unidades y un contenido en Si-H de un 0,015 % en peso.

La mezcla contiene además

10 ppm de catalizador de platino (complejos de diviniltetrametildisiloxano, referido al metal),

10 250 ppm de 1-etinilciclohexanol para el ajuste del período de aplicación.

Dureza Shore A según ISO 868 = 2, densidad según ISO 2811 = $0,97 \text{ g/cm}^3$, alargamiento de rotura según ISO 37 = 350 %, resistencia al desgarre según ISO 37 = $1,9 \text{ N/mm}^2$, resistencia al desgarre progresivo según ASTM D 624 B = $2,6 \text{ N/mm}$, viscosidad según ISO 3219 = $3500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ con un cizallamiento de 1 s^{-1} .

15 Para ajustar un grosor de película húmeda de 20 μm a una velocidad de banda de 10 m/min y una anchura de capa de 0,3 m con la densidad dada, el caudal se sitúa en 64,02 ml/min.

Grosor de capa medido/rugosidad superficial: $20 \pm 1 \mu\text{m}$

Tensión disruptiva según ASTM D 3755: 35 kV/mm

Ejemplo 9 (con tratamiento previo)

20 Se emplea el baño de inmersión en la figura 3 con una disolución constituida por un 2 % en peso de una mezcla de agentes tensioactivos comercial Green Care n° 5 de la firma Tana Chemie GmbH en agua. La velocidad de rotación de los rodillos prensadores es igual a la velocidad de banda, la de los rodillos de pulido es el quintuplo de la velocidad de banda.

Obtención de una lámina de 0,5 μm de grosor a partir de una silicona con la composición:

25 49 % en peso de un polidimetilsiloxano lineal, terminado en vinilo, con una longitud de cadena media de aproximadamente 220.

23 % en peso de un polidimetilsiloxano lineal, terminado en $\text{Me}_2\text{Si-H}$, con una longitud de cadena media de aproximadamente 220.

23 % en peso de un ácido silícico pirógeno hidrofobizado con una superficie BET de $130 \text{ m}^2/\text{g}$.

30 5 % en peso de un reticulante en peine con una longitud de cadena de aproximadamente 220 unidades y un contenido en Si-H de un 0,15 % en peso.

La mezcla contiene además

10 ppm de catalizador de platino (complejos de diviniltetrametildisiloxano, referido al metal),

250 ppm de 1-etinilciclohexanol para el ajuste del período de aplicación.

35 Antes de la aplicación se diluye 1 l de mezcla con 3 l de disolvente (fracción de alcano, nombre comercial Isopar E), la densidad de la disolución de sitúa en $0,98 \text{ g/cm}^3$, la viscosidad de la disolución según ISO 3219 = $30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ con un cizallamiento de 1 s^{-1} .

Dureza Shore A según ISO 868 = 26, densidad según ISO 2811 = $1,05 \text{ g/cm}^3$, alargamiento de rotura según ISO 37 = 490 %, resistencia al desgarre según ISO 37 = $5,9 \text{ N/mm}^2$, resistencia al desgarre progresivo según ASTM D 624 B = $11,6 \text{ N/mm}$, viscosidad según ISO 3219 = $6900 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ con un cizallamiento de 1 s^{-1} .

ES 2 580 038 T3

Para ajustar un grosor de película húmeda de $2\ \mu\text{m}$ a una velocidad de banda de $1\ \text{m}/\text{min}$ y una anchura de capa de $0,3\ \text{m}$ con la densidad dada, el caudal se sitúa en $0,588\ \text{ml}/\text{min}$.

Grosor de capa medido/rugosidad superficial: $0,5 \pm 0,02\ \mu\text{m}$

Tensión disruptiva según ASTM D 3755: $85\ \text{kV}/\text{mm}$

5

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención continua de láminas de silicona delgadas con un grosor de lámina de 0,1 a 200 μm , y una precisión de grosor de $\pm 5\%$, medida en un área de 200 cm^2 ,

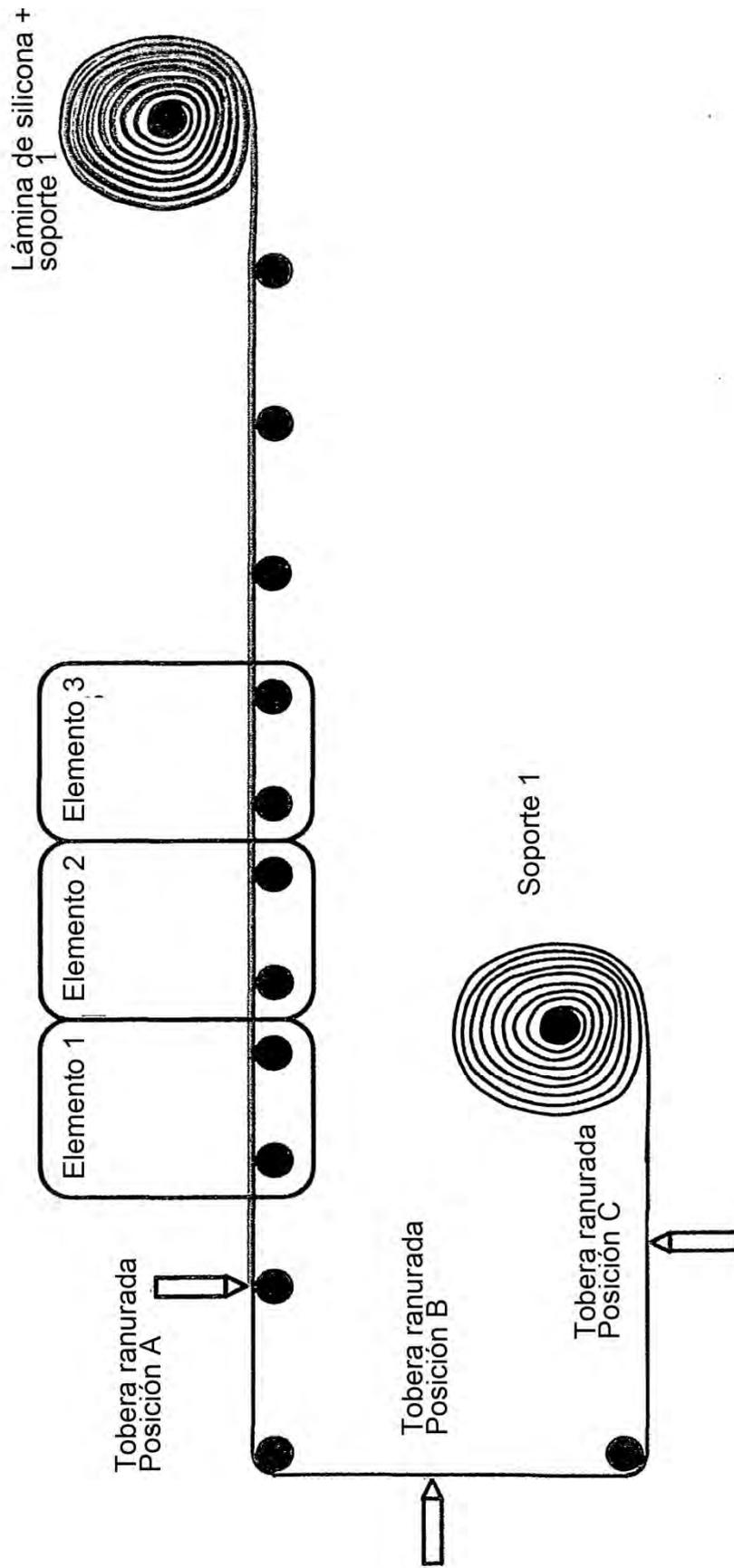
caracterizado por que

- 5
- i) se aplica una composición de silicona (X) exenta de disolvente, reticulable, a través de la hendidura de una tobera ranurada en un soporte en movimiento,
 - ii) a continuación se elimina el disolvente de la capa de silicona, que se forma sobre la lámina soporte, si está presente, y se reticula la capa de silicona,
 - iii) tras la reticulación se puede separar la lámina de silicona producida del soporte,

10 con las siguientes condiciones:

- la tobera ranurada en el paso i) está en un ángulo entre 10° y 90° con el soporte;
- la velocidad de pasada del soporte se sitúa entre 0,1 y 1000 m/min;
- la viscosidad dinámica, medida según DIN53019, de la composición de silicona (X) se sitúa entre 100 mPa.s y 100 Pa.s.

Figura 1



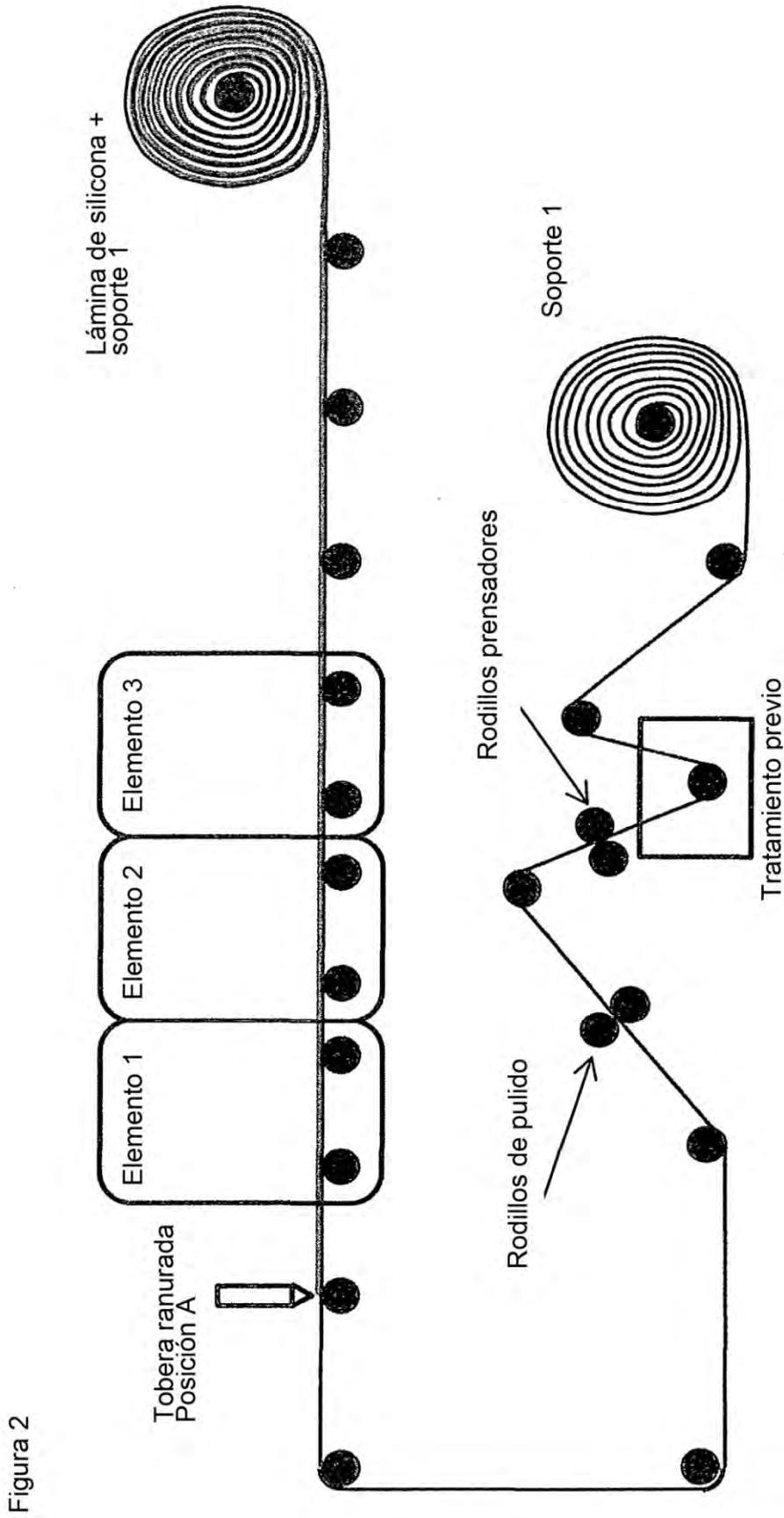


Figura 2

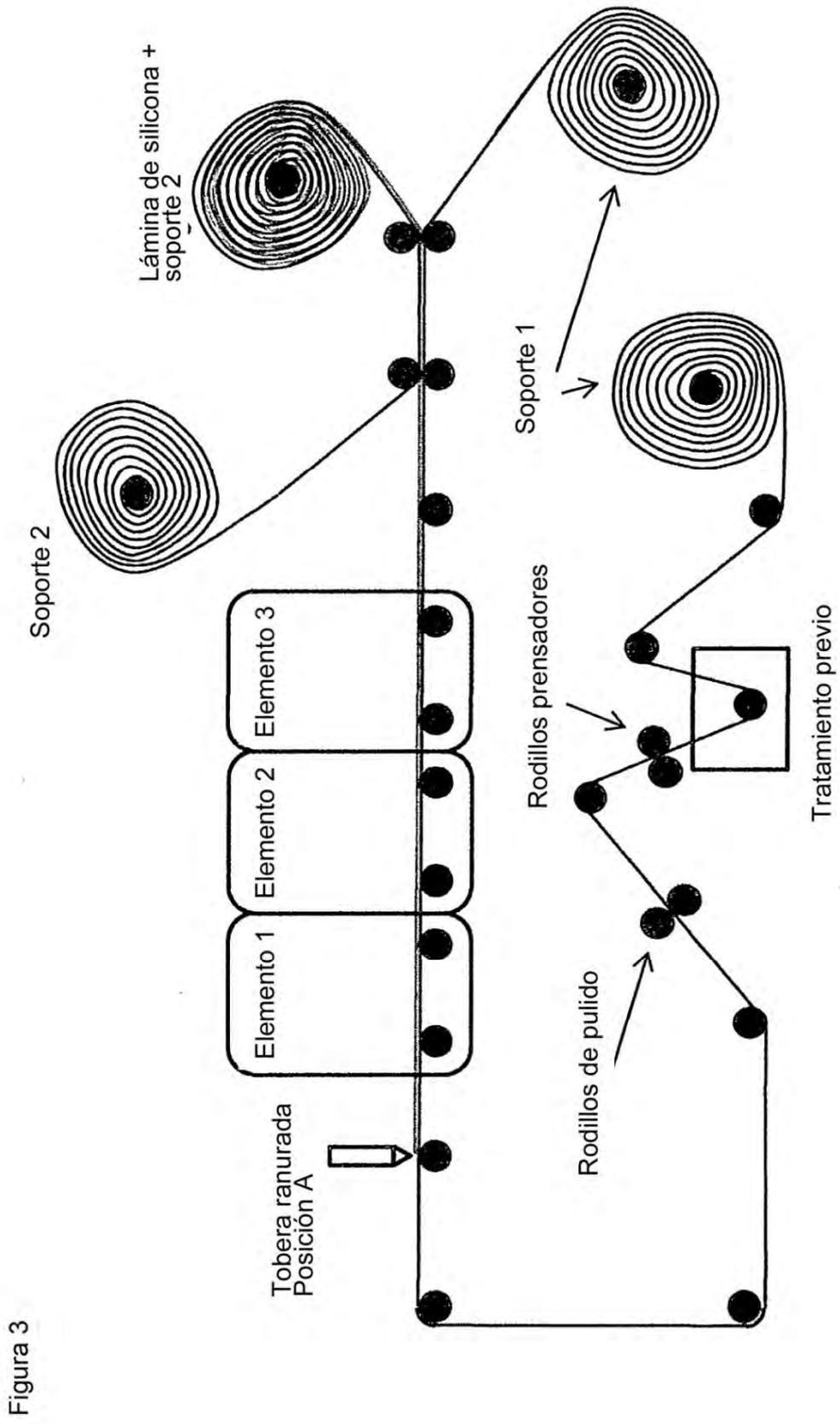


Figura 3

Figura 4

