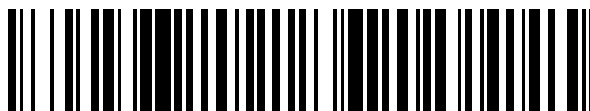


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 612**

51 Int. Cl.:

C08L 83/04	(2006.01)	C08K 5/5445	(2006.01)
C09D 183/04	(2006.01)	C09D 7/12	(2006.01)
C08J 3/24	(2006.01)	C08J 7/18	(2006.01)
D06M 15/643	(2006.01)	D06M 11/79	(2006.01)
D21H 19/40	(2006.01)	C08G 77/16	(2006.01)
D21H 19/32	(2006.01)		
D21H 19/62	(2006.01)		
D21H 21/14	(2006.01)		
B05D 5/08	(2006.01)		
C08K 3/34	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2009 PCT/EP2009/059827**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2010 WO10012787**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2009 E 09781253 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2310458**

54 Título: **Composición de silicona para el recubrimiento de un soporte flexible destinado a formar un revestimiento reticulado que tiene un agarre, una resistencia mecánica y una reactividad incrementados**

30 Prioridad:
30.07.2008 FR 0855257

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2017

73 Titular/es:
**BLUESTAR SILICONES FRANCE SAS (100.0%)
21 Avenue Georges Pompidou
69003 Lyon, FR**

72 Inventor/es:
**FEDER, MICHEL y
MAADADI, YASSINE**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 602 612 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 de silicona para el recubrimiento de un soporte flexible destinado a formar un revestimiento reticulado que tiene un agarre, una resistencia mecánica y una reactividad incrementados

5 Campo de la invención

El campo de la invención es el de las composiciones de silicona reticulables o reticuladas, susceptibles de ser utilizadas, en particular, para formar un revestimiento o película hidrófuga y antiadherente para soporte fibroso o no, por ejemplo de papel o análogo, o también de polímero natural o sintético.

10

Más precisamente, la invención se refiere a las composiciones de silicona del tipo de las que comprenden:

15 ► unos poliorganosiloxanos (POS) funcionalizados portadores, en una misma molécula o no, de unidades Si-H y Si-IE, con IE representando un grupo que comprende al menos una insaturación etilénica, preferentemente vinílica; siendo las unidades Si-H susceptibles de reaccionar con las unidades Si-IE por poliadición;

20 ► y/o unos POS reticulables por vía catiónica y/o radicalar, por medio de grupos funcionales de reticulación GFR que comprenden al menos una función etilénicamente insaturada – ventajosamente acrilato y/o alquenciléter – y/o epóxido y/o oxetano;

25 ► un catalizador metálico apropiado, preferentemente platínico tratándose de la reticulación por poliadición, y preferentemente un cebador catiónico que comprende como cebador térmico y/o fotocebador, seleccionado preferentemente entre las sales de onio, tratándose de la reticulación;

30 ► eventualmente al menos un sistema modulador de adherencia, por ejemplo a base de resina de silicona que comprende unas unidades siloxilos ($\text{SiO}_{4/2}$) y/o T: ($\text{RSiO}_{3/2}$);

35 ► eventualmente otros aditivos (cargas, aceleradores, inhibidores, pigmentos, tensioactivos, etc.).

La invención se refiere también:

- a la preparación de esta composición de silicona;

40 - a los soportes revestidos con un revestimiento obtenido a partir de esta composición de silicona;

- a la fabricación de artículos de silicona reticulada, en particular unos revestimientos, por ejemplo, hidrófugos y/o antiadherentes para soportes flexibles o no (papel o película de polímero), a partir de esta composición anteriormente mencionada;

45 - a un procedimiento para aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad de un revestimiento de silicona antiadherente e hidrófugo recubierto sobre un soporte flexible fibroso o no, susceptible de ser obtenido por reticulación de esta composición de silicona.

50 Por ejemplo, estas composiciones de silicona líquidas (con/sin disolvente o en emulsión acuosa) se aplican sobre las películas de soporte en unos dispositivos industriales de recubrimiento que comprenden unos cilindros que funcionan a muy alta velocidad (por ejemplo 600 m/min).

Las composiciones de silicona líquidas de recubrimiento más particularmente de interés en el ámbito de la invención son sin disolvente.

En la práctica, el porcentaje de depósito de silicona antiadherente está comprendido entre 0,1 y 2, preferentemente 0,3 y 1 g/m^2 , lo que corresponde a unos grosores del orden del micrómetro.

55 Una vez aplicada sobre el soporte flexible, la composición de silicona se reticula para formar un revestimiento sólido de silicona (por ejemplo elastómero) antiadherente y/o hidrófugo.

En el caso de sistemas de silicona líquidos sin disolvente reticulante por poliadición [Si-H/Si-alquenciléter-(Vi)-], la reticulación se efectúa bajo activación térmica.

60 La reticulación de las composiciones reticulables por poliadición se puede efectuar con una activación térmica.

La reticulación de las composiciones reticulables por vía catiónica y/o radicalar, se puede efectuar con una activación por exposición a un haz de electrones y/o a una radiación actínica de tipo UV y/o con una activación térmica.

65

Los soportes flexibles revestidos de una película de silicona antiadherente pueden ser, por ejemplo:

- una cinta adhesiva cuya cara interna está recubierta de una capa de adhesivo sensible a la presión y cuya cara externa comprende el revestimiento de silicona antiadherente;

- o un papel (por ejemplo papel cristal) o una película de polímero de protección de la cara adhesiva de un elemento autoadhesivo o adhesivo sensible a la presión;

- o una película de polímero del tipo policloruro de vinilo (PVC), polipropileno, polietileno o polietilenteraftalato.

Estos soportes pueden ser, en particular, unos soportes de etiquetas autoadhesivas (capas o "liners" constituidos de papeles o de películas de polímeros siliconados).

Problemas técnicos y técnica anterior

Para todos estos soportes revestidos industrialmente de revestimientos de silicona antiadherentes reticulados, la preocupación constante de las industrias es aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad del revestimiento de silicona.

El agarre o la adherencia del revestimiento sobre el soporte al salir de la máquina de recubrimiento, es decir en los treinta minutos después del recubrimiento y de la reticulación, así como la resistencia mecánica o cohesión del revestimiento, pueden ser apreciados, por ejemplo, mediante prueba comercial de "rub-off", que consiste en frotar la superficie del revestimiento con un dedo y medir el número de pasadas sucesivas que conducen a una degradación del revestimiento. La resistencia mecánica se expresa a veces a través de la resistencia a la abrasión.

Tratándose de la reactividad, teniendo en cuenta los ritmos industriales de recubrimiento a muy alta velocidad, la cinética de reticulación debe ser instantánea y la reticulación debe ser correcta, es decir que las películas de silicona antiadherentes deben ser suficientemente reticuladas para poder cumplir lo mejor posible su función de anti-adherencia y poseer las cualidades mecánicas deseables. La apreciación de la calidad de la reticulación de la película de silicona anti-adherente puede realizarse en particular a través de la determinación de los compuestos extraíbles no reticulados, cuya cantidad debe ser la más reducida posible.

En la práctica, es muy difícil mejorar conjuntamente el agarre, la resistencia mecánica y la reactividad.

El objetivo mencionado anteriormente es aún más ambicioso si se desea añadir todo o parte de las limitaciones siguientes:

- disminuir las concentraciones en catalizador, en particular cuando se trata de platino que, debido a su coste, es un elemento predominante en el precio de fabricación de un sistema de poliadición, en esta aplicación de revestimiento de silicona antiadherente y/o hidrófugo, para soportes flexibles (papel o película de polímero), sabiendo que si el porcentaje de platino se reduce a un porcentaje inferior a 100, incluso a 80 ppm, en la composición, ya no es posible entonces obtener unos revestimientos de silicona antiadherentes y/o hidrófugos, perfectamente reticulados,

- disminuir la temperatura de reticulación por razones económicas;

- aumentar la velocidad de desplazamiento del soporte a recubrir;

- obtener una buena anti-adherencia de la cara externa libre del revestimiento de silicona, es decir una fuerza de desprendimiento baja y controlada para el elemento destinado a ser dispuesto sobre el soporte revestido por la película de silicona antiadherente (por ejemplo la cara adhesiva de una etiqueta o de una cinta del mismo nombre);

- alargar la vida útil a temperatura ambiente de las composiciones de silicona de recubrimiento reticulables cuando están en forma de un baño de recubrimiento en las máquinas industriales de recubrimiento.

Para intentar superar estas dificultades, se han explorado varias alternativas: modificar la naturaleza de los POS de reticulación con unidades Si-H y/o los POS con unidades Si-IE o también incorporar diversos aditivos.

Por lo que se refiere a la naturaleza de los POS reticulantes, ya se ha divulgado de manera general la utilización de reticulantes del tipo de los que comprenden unas unidades siloxi: dimetilhidrogenosiloxi (M'), metilhidrogenosiloxi (D'), dimetilsiloxi (D) y trimetilsiloxi (M), para unas composiciones de silicona líquidas reticulables por poliadición (\equiv Si-H/Si-vinilo), para formar unos revestimientos antiadherentes sobre unos soportes flexibles (papel cuché o no, películas de polímero, etc.).

Este es el caso de la solicitud de patente EP-A-0 523 660 que describe unas composiciones de silicona reticulables en pocos segundos a temperaturas inferiores a 100°C y que comprenden unas resinas POS =Si-Vi en red (no lineales) y unos reticulantes POS =Si-H de tipo $M(D')_e(D)_eM$, $M(D')_eM$, $M(D')_e(D)_eM'$, $M(D)_eM'$, con "e"

correspondiendo a unos números enteros idénticos o diferentes entre sí, siendo estos reticulantes empleados solos o en mezcla.

5 Este tipo de sistemas reticulantes permite obtener una buena reactividad (frecuentemente de bajo contenido en catalizador) pero presenta generalmente como inconveniente la obtención de revestimientos cuyas propiedades de adherencia y de resistencia a la abrasión son claramente insuficientes.

10 La solicitud WO-A-03/054059 describe unos reticulantes POS \equiv Si-H particulares que confieren unas propiedades ventajosas al revestimiento reticulado, en términos de niveles extraíbles reducidos y de duración de la estabilidad del baño de la composición de silicona líquida de recubrimiento, en particular. Estos reticulantes POS \equiv Si-H particulares están constituidos por unos POS hidrogenados al final de la cadena y en la cadena : $0 < D/D' \leq 0,4$ et $20 \leq M/D' \times 1000 \leq 60$, tales como: $M_{1,2}D_6D'_{30}M'_{0,8}$ ou $M_{0,8}D_4D'_{25}M'_{1,2}$.

15 Por otro lado, las velocidades lineales de desplazamiento de la banda de soportes flexibles cada vez más elevadas en máquinas de recubrimiento en continuo conlleva un problema de aparición de una niebla o de un aerosol ("misting", "fogging") en el entorno del cabezal de recubrimiento. Esta niebla tiene las consecuencias negativas siguientes: pérdida de consumible, aspecto, cualidades mecánicas (rub-off), antiadherencia del revestimiento reticulado, higiene industrial y seguridad de los operarios, ensuciamiento rápido del dispositivo de recubrimiento de cilindros, dando como resultado unas restricciones de mantenimiento y un desgaste prematuro.

20 Una de las posibilidades conocidas para luchar contra este problema de "misting" es la utilización de una composición de silicona líquida de recubrimiento que comprende una fase de silicona de viscosidad inferior a 2000 mPa.s a 25°C que comprende unos POS reticulables por poliadición, unos POS reticulantes, un catalizador y un agente anti-niebla a base de partículas no celulósicas en una fase de silicona. Esta composición de silicona líquida de recubrimiento se describe en la solicitud de patente WO-A-02/18506.

25 En este contexto, la presente invención tiene como objetivo satisfacer en particular a al menos uno de los objetivos siguientes:

30 a. Proponer una nueva composición de silicona líquida de recubrimiento, reticulable en revestimiento antiadherente y/o hidrófugo para soporte flexible, bajo activación térmica y/o actínica y/o por haz de electrones, de manera instantánea para producir sobre cualquier tipo de soportes flexibles (papel, por ejemplo papel cristal, o polímero, por ejemplo, poliéster tal como polietilentereftalato PET), un revestimiento de silicona reticulado dotado, en particular a la salida de la máquina de recubrimiento, es decir en los treinta minutos después del recubrimiento y de la reticulación, excelentes propiedades de agarre (adherencia) y de resistencia mecánica o cohesión, "rub-off".

35 b. proponer una nueva composición de silicona líquida de recubrimiento, reticulable en revestimiento antiadherente y/o hidrófugo para soporte flexible, bajo la activación térmica y/o actínica y/o por haz de electrones, de manera instantánea para producir sobre cualquier tipo de soportes flexibles (papel, por ejemplo papel cristal, o polímero, por ejemplo, poliéster tal como polietilentereftalato PET), un revestimiento reticulado útil en particular como soporte de etiquetas autoadhesivas ("liners" constituidos de papeles o películas siliconadas) y que presenta un compromiso de reactividad/cohesión mejorado, siendo la reactividad caracterizada por unos niveles de extraíbles reducidos y la cohesión por "rub-off" en particular a salida de la máquina.

40 c. proponer una nueva composición de silicona líquida de recubrimiento, reticulable en revestimiento antiadherente y/o hidrófugo para soporte flexible, bajo la activación térmica y/o actínica y/o por haz de electrones sobre unas máquinas de recubrimiento de alta velocidad, teniendo esta composición un bajo contenido en catalizador (por ejemplo en platino).

45 d. proponer una nueva composición de silicona líquida de recubrimiento, reticulable en revestimiento antiadherente y/o hidrófugo para soporte flexible, bajo la activación térmica y/o actínica y/o por haz de electrones sobre unas máquinas de recubrimiento de alta velocidad, permitiendo esta composición de silicona disminuir la temperatura de reticulación por razones económicas.

50 e. proponer una nueva composición de silicona líquida de recubrimiento, reticulable en revestimiento antiadherente y/o hidrófugo para soporte flexible, bajo la activación térmica y/o actínica y/o por haz de electrones sobre unas máquinas de recubrimiento de alta velocidad, permitiendo esta composición de silicona aumentar la velocidad de desplazamiento del soporte a recubrir.

55 f. proponer una nueva composición de silicona líquida de recubrimiento, reticulable en revestimiento antiadherente y/o hidrófugo para soporte flexible, bajo la activación térmica y/o actínica y/o por haz de electrones sobre unas máquinas de recubrimiento de alta velocidad, permitiendo esta composición de silicona obtener una buena adherencia de la cara externa libre del revestimiento de silicona, es decir una fuerza de desprendimiento baja y controlada por el elemento destinado a estar dispuesto sobre el soporte revestido por la película de silicona antiadherente (por ejemplo la cara adhesiva de una etiqueta o de una cinta del mismo nombre).

5 g. proponer una nueva composición de silicona líquida de recubrimiento, reticulable en revestimiento antiadherente y/o hidrófugo para soporte flexible, bajo la activación térmica y/o actínica y/o por haz de electrones sobre unas máquinas de recubrimiento de alta velocidad, permitiendo esta composición de silicona alargar la vida útil a temperatura ambiente de las composiciones de siliconas de recubrimiento reticulables cuando están en forma de baño de recubrimiento en las máquinas industriales de recubrimiento.

10 h. Proponer una nueva composición de silicona líquida de recubrimiento, reticulable en revestimiento antiadherente y/o hidrófugo para soporte flexible, bajo la activación térmica y/o actínica y/o por haz de electrones sobre unas máquinas de recubrimiento de alta velocidad, siendo esta composición de silicona además fácil de preparar y económica.

15 i. proponer una nueva utilización de una pasta de silicona (suspensión concentrada) que comprende del 10 al 50%, preferentemente del 10 al 45% en peso de carga particular en un aceite de silicona preferentemente reactivo para aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad de un revestimiento de silicona antiadherente e hidrófugo recubierto sobre un soporte flexible fibroso o no, susceptible de ser obtenido por reticulación de una composición de silicona líquida de recubrimiento a gran velocidad.

20 j. proponer un nuevo procedimiento para aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad de un revestimiento de silicona antiadherente e hidrófugo recubierto sobre un soporte flexible fibroso o no, susceptible de ser obtenido por reticulación de una composición de silicona líquida de recubrimiento a gran velocidad.

25 k. proponer un nuevo soporte revestido de un revestimiento obtenido a partir de la composición de silicona líquida de recubrimiento considerado en los objetivos a a h.

30 l. proponer un nuevo procedimiento de producción de revestimientos de silicona reticulados antiadherentes y/o hidrófugos, sobre soportes flexibles, a partir de la composición de silicona líquida de recubrimiento considerada en los objetivos a a h.

Breve descripción de la invención

35 Estos objetivos, entre otros, se alcanzan por la presente invención que se refiere en primer lugar a una nueva composición de silicona líquida de recubrimiento a gran velocidad sobre soportes flexibles fibrosos o no y susceptible de reticular para formar un revestimiento antiadherente e hidrófugo, que comprende una base de silicona apta para endurecer por unas reacciones de poliadición, radicalares o catiónicas que comprenden, por 100 partes en peso de base, de 1 a 40 partes en peso, preferentemente de 1 a 30, preferentemente de 3 a 20 partes en peso de un aditivo constituido esencialmente:

40 I. del 1 al 80% en peso, o del 5 al 80% en peso, o también del 10 al 50% en peso, preferentemente del 10 al 45% en peso de carga particular silíceo, preferentemente nanométrica, tratada por al menos un agente de compatibilización,

45 II. del 95 al 20% en peso, preferentemente del 90 al 55% en peso de al menos un aceite de silicona que tiene una viscosidad η_{II} en mPa.s a 25°C tal como en el orden creciente preferentemente:

- $8.000 \leq \eta_{II} \leq 2.000.000$

- $8.000 \leq \eta_{II} \leq 500.000$

50 - $8.000 \leq \eta_{II} \leq 100.000$

III. y eventualmente de al menos un aceite de silicona de viscosidad inferior o igual a 8000 mPa.s a 25°C;

55 estando la carga particular silíceo dispersa en el aceite de silicona II, eventualmente completada por el aceite de silicona III;

teniendo esta composición una viscosidad global inferior o igual a 5000 mPa.s a 25°C, preferentemente inferior o igual a 2000 mPa.s a 25°C.

60 La composición según la invención permite mejorar de manera espectacular (en particular) a la salida de la máquina de recubrimiento, es decir por ejemplo en los treinta minutos después del recubrimiento y de la reticulación, el compromiso de agarre/cohesión/reactividad por incorporación de una dosis óptima de un aditivo de silicona particular que comprende unas (nano)cargas minerales (por ejemplo sílice de pirogenación tratada *in situ* por HMDZ (hexametildisilazano) y/o VMN (diviniltetrametildisilazano) dispersas en un aceite de silicona (por ejemplo con unidades Si-IE, por ejemplo viniladas) viscoso (viscosidad por ejemplo superior a 1000 mPa.s a 25°C).

- Esta composición de silicona a base de aceites de silicona que reticulan preferentemente por poliadición, por vía catiónica o radicalar, es de fraguado muy rápido y es capaz de formar un revestimiento antiadherente y de alta resistencia mecánica sobre papel (por ejemplo papel cristal o kraft) o sobre una película, en particular de poliéster o de polietileno. El revestimiento obtenido es particularmente adherente y firme sobre el soporte. Permite aportar la propiedad de anti-adherencia ("release") con respecto a adhesivos de tipo "adhesivos sensibles a la presión" ("Pressure Sensitive Adhesives (PSA)", y presenta una excelente resistencia mecánica, incluso después de un envejecimiento acelerado del soporte (temperaturas y humedad relativa elevadas) y en contacto prolongado con estos adhesivos, incluidos los acrílicos.
- En segundo lugar, la invención se refiere a un soporte revestido de un revestimiento obtenido a partir de la composición según la invención, caracterizado por que se selecciona entre los soportes flexibles de papel, cartón o análogos, los soportes flexibles fibrosos tejidos o no, los soportes flexibles que comprenden polietileno y/o polipropileno y/o poliéster (por ejemplo PET) y/o policloruro de vinilo, y/o los soportes flexibles imprimibles térmicamente.
- En tercer lugar, la invención se refiere a la utilización de un aditivo de silicona (suspensión concentrada) que comprende del 1 o el 5 al 80% en peso, o también del 10 al 50% en peso, y preferentemente del 10 al 45% en peso de carga particular en un aceite de silicona preferentemente reactivo, para aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad de un revestimiento de silicona antiadherente e hidrófugo recubierto sobre un soporte flexible fibroso o no, susceptible de ser obtenido por reticulación por unas reacciones de poliadición, radicalares o catiónicas de una composición de silicona líquida de recubrimiento de gran velocidad. Preferentemente, la composición de silicona líquida de recubrimiento de gran velocidad es tal como se ha definido anteriormente.
- En cuarto lugar, la invención se refiere a un procedimiento de producción de revestimientos de silicona reticulados antiadherentes y/o hidrófugos, sobre soportes flexibles, caracterizado por que consiste esencialmente en aplicar la composición de silicona líquida de recubrimiento según la invención, en una máquina industrial de recubrimiento de gran velocidad.
- En quinto lugar, la invención se refiere a un procedimiento para aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad de un revestimiento de silicona antiadherente e hidrófugo recubierto sobre un soporte flexible fibroso o no, en el que se reticula una composición de silicona líquida de recubrimiento de gran velocidad, comprendiendo dicha composición de silicona líquida una base de silicona apta para endurecerse mediante reacciones de poliadición, radicalares o catiónicas que comprenden por 100 partes en peso de base, de 1 a 40 partes en peso, preferentemente de 1 a 30, preferentemente de 3 a 20 partes en peso de un aditivo constituido esencialmente:
- I. del 1 al 80% en peso, o del 5 al 80% en peso, o también del 10 al 50% en peso, preferentemente del 10 al 45% en peso de carga particular silíceas, preferentemente nanométrica, tratada por al menos un agente de compatibilización,
- II. del 95 al 20% en peso, preferentemente del 90 al 55% en peso de al menos un aceite de silicona que tiene una viscosidad η_{II} en mPa.s a 25°C tal que, en el orden creciente preferentemente:
- 8.000 $\leq \eta_{II} \leq$ 2.000.000
- 8.000 $\leq \eta_{II} \leq$ 500.000
- 8.000 $\leq \eta_{II} \leq$ 100.000
- III. y eventualmente de al menos un aceite de silicona de viscosidad η_{III} inferior o igual a 8000 mPa.s a 25°C;
- estando la carga particular silícea dispersa en el aceite de silicona II, eventualmente completada por el aceite de silicona III;
- y teniendo dicha composición una viscosidad global inferior o igual a 5000 mPa.s a 25°C, preferentemente inferior o igual a 2000 mPa.s a 25°C,
- Definiciones
- El aditivo particular (I), (II) (y eventualmente III) de la composición según la invención puede ser indiferentemente designado también por el término de "empastado" o "dispersión".
- Todas las viscosidades en cuestión en el presente documento corresponden a un tamaño de viscosidad dinámica a 25°C denominada "Newtoniana", es decir la viscosidad dinámica que se mide, de manera en sí misma conocida, a

un gradiente de velocidad de cizallamiento suficientemente bajo para que la viscosidad medida sea independiente del gradiente de velocidad. Esta velocidad se puede medir por ejemplo con la ayuda de un viscosímetro BROOKFIELD, según la norma AFNOR NFT 76 102 de febrero de 1972.

5 La expresión "a la salida de la máquina de recubrimiento" significa, en el sentido del presente documento, por ejemplo en los treinta minutos siguientes al recubrimiento y a la reticulación por activación térmica (por ejemplo en el horno o por ejemplo bajo lámparas IR) y/o por activación actínica (por ejemplo lámparas UV) y/o por activación con la ayuda de un haz de electrones.

10 En lo que se refiere a la terminología "siliconas" utilizada en el presente documento:

- una unidad siloxilo "D" designa $-(R_2)SiO_{2/2}-$

- una unidad siloxilo "D'" designa $-RHSiO_{2/2}-$

15 - una unidad siloxilo "D^{Vi}" designa $-R(Vinyle)SiO_{2/2}-$

- una unidad siloxilo "T" designa $-RSiO_{3/2}-$

20 - una unidad siloxilo "Q" designa $SiO_{4/2}-$

En estas fórmulas, las R representan unos grupos monovalentes idénticos o diferentes entre sí, siendo cada R preferentemente un grupo de:

25 * un radical alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y que puede comprender de 1 a 6 átomos de cloro,

* unos radicales cicloalquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y que pueden contener de 1 a 4 átomos de cloro,

30 * unos radicales arilo, alquilarilo y que tienen de 6 a 8 átomos de carbono y que pueden contener de 1 a 4 átomos de cloro,

* unos radicales cianoalquilo que tienen de 3 a 4 átomos de carbono;

35 estando eventualmente estos radicales sustituidos, en particular por unos halógenos y/o unos alcoxilo, unos grupos: metilo; etilo; propilo; isopropilo; butilo; isobutilo; n-pentilo; t-butilo; clorometilo; diclorometilo; α -cloroetilo; α,β -dicloroetilo; β -cianoetilo; γ -cianopropilo, fenilo: p-clorofenilo; m-clorofenilo; dicloro-3,5 fenilo; triclorofenilo; tetraclorofenilo; o-, p- o m-totilo; xililo como dimetil-2,3-fenilo, dimetil-3,4-fenilo, que son preferidos; siendo particularmente preferidos los radicales metilo y fenilo.

40 Por "recubrimiento a gran velocidad" se designan unas velocidades superiores o iguales a 100 m/min, preferentemente a 300 m/min, por ejemplo comprendidas entre 500 y 1000 m/min.

Descripción detallada de la invención

45 La composición

Ventajosamente, esta composición es:

50 - del tipo de las reticulables por un mecanismo de poliadición que implica unas unidades Si-H y Si-IE, con IE representando un grupo que comprende al menos una insaturación etilénica, preferentemente vinílica, perteneciendo las unidades Si-IE a al menos un poliorganosiloxano A (POS-A-) portador, por molécula; de al menos dos unidades Si-IE, constituyendo el o los POS -A- una base de polímero BP apropiada para reaccionar con un reticulante R en el que las unidades Si-H pertenecen a al menos un poliorganosiloxano B (POS-B), en presencia de un catalizador metálico -D-,

55 - o del tipo de las reticulables por vía catiónica y/o radicalar, por medio de grupos funcionales de reticulación GFR que comprenden al menos una función etilénicamente insaturada, ventajosamente acrilato y/o alquenciléter, y/o epóxido y/u oxetano, perteneciendo estos GFR a al menos un poliorganosiloxano C* (POS-C*-) que forma una base de polímero BP* y portador, por molécula; de al menos dos unidades Si-GFR y en presencia de una cantidad eficaz de sistema cebador -D*- catiónico o radicalar.

60 Según una característica significativa de la invención, la composición se prepara mezclando el aditivo (o empastado) con la base de silicona (BP o BP*), efectuándose dicha mezcla eventualmente de manera progresiva y con o sin predilución en un aceite de silicona fluido que compone la base de silicona BP (preferentemente aceite alquencilado, por ejemplo vinilado o Si-H) o BP*.

- 5 La preparación del aditivo (o empastado), que es una suspensión concentrada de cargas particulares en uno o varios aceites de silicona reactivos o no, es delicada. Se busca obtener un empastado que sea una dispersión homogénea que tenga una fina distribución de las partículas en la matriz de silicona, cuya reología sea adecuada para las restricciones de manipulaciones (procesabilidad) y que procure a la composición según la invención las propiedades de agarre/cohesión mecánica/reactividad buscadas.
- 10 Por lo tanto, pareció deseable, conforme a la invención, preparar en una primera etapa el aditivo (o empastado), después incorporarlo en una segunda etapa en la composición según la invención.
- 15 Este empastado se puede pre-dispersar en un aceite de silicona (por ejemplo vinilado) fluido, es decir que tiene una viscosidad por ejemplo inferior a 1000 mPa.s a 25°C, o directamente introducido durante la constitución del baño (por lo tanto justo antes del recubrimiento).
- 20 Según una variante, la carga particular, preferentemente nanométrica, podría ser introducida separadamente del aceite de silicona con el cual está destinada a formar el aditivo (o empastado) dentro de la composición de baño de silicona líquida de recubrimiento.
- 25 El aditivo (o empastado)
- 30 Preferentemente, el aceite de silicona (II) y el eventual aceite de silicona (III) del aditivo (o empastado) comprende al menos un POS-E- capaz de reaccionar con el reticulante R y/o al menos un POS-E*- apto para reaccionar con al menos un POS-C*-.
- 35 Preferentemente, el aditivo (o empastado) comprende:
- 100 partes en peso de aceite de silicona (II) y eventualmente (III);
 - de 0 a 5 partes en peso de agua;
 - de 20 a 80 (preferentemente de 25 a 40, y más preferiblemente aún del orden de 30 +/- 2) partes en peso de carga particular constituida por sílice y/o cargas silíceas semi-reforzantes, tales como tierras de diatomeas o cuarzo triturado; estas cargas no silíceas utilizables solas o en mezcla tales como el negro de carbono, el dióxido de titanio, el óxido de magnesio, el óxido de aluminio, la alúmina hidratada, el silicato de aluminio o de magnesio, la arcilla natural de tipo bentonita o montmorillonita, la vermiculita expandida, la vermiculita no expandida, el carbonato de calcio, el óxido de zinc, la mica, el talco, el óxido de hierro, el sulfato de bario, la cal apagada, las tierras de diatomeas, el cuarzo triturado y el circonio triturado; las microesferas orgánicas expandibles dotadas de una pared de polímero (homopolímero o copolímero por ejemplo preparados a partir de monómeros de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o estireno o mezclas de polímeros y/o copolímeros, por ejemplo, en particular de copolímeros acrilonitrilo/metacrilonitrilo, copolímero acrilonitrilo/cloruro de vinilideno), conteniendo esta pared un líquido o un gas (alcano tal como isobutano o isopentano); las fibras sintéticas o naturales (polímeros) trituradas;
 - de 1 a 20 partes en peso de agente de compatibilización seleccionado entre:
 - 45 - los silazanos, preferentemente los disilazanos;
 - los (ciclo)siloxanos hidroxilados di o preferentemente monofuncionales;
 - 50 - las aminas, preferentemente el amoníaco y/o las alquilaminas, siendo particularmente preferida la dietilamina;
 - siendo preferidos los ácidos orgánicos, los ácidos fórmico y/o acético;
 - los clorosilanos,
 - 55 - unos compuestos organosilíceos tales como unos organoclorosilanos, unos diorganociclopolisiloxanos, unos hexaorganodisiloxanos, unos hexaorganodisilazanos o unos diorganociclopolisilazanos (patentes francesas FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505, patente inglesa GB-A-1 024 234),
 - 60 - y sus mezclas;
- siendo particularmente preferidos el hexametildisilazano (HMDZ) y/o el octametilciclotetrasiloxano, asociado o no con diviniltetrametil-disilazano (VNM).
- 65 La carga particular, preferentemente nanométrica, se trata de manera ventajosa químicamente por unos agentes de compatibilización tales como los considerados anteriormente (por ejemplo silanos) y/o térmicamente.

Las cargas y en particular las cargas silíceas pueden ser, por ejemplo, unas sílices de combustión tratadas con hexametildisilazano o con octametilciclotetrasiloxanos (superficie específica 300 m²/g).

5 Estas cargas pueden ser minerales o no, por ejemplo fibra sintética o natural (polímeros) triturados, carbonato de calcio, talco, arcilla, dióxido de titanio, etc. Finalmente, las cargas pueden estar constituidas de sílice coloidal formada por hidrólisis/condensación de silicatos de metales alcalinos o de alquilo (preferentemente metilo o etilo) finamente dispersa en el aceite de silicona.

10 Según la invención, la sílice se prefiere como carga particular, preferentemente nanométrica, y en particular la sílice de pirogenación (o de combustión), de superficie específica BET comprendida entre 50 y 400 m²/g y un diámetro medio comprendido entre 5 y 500 nm, preferentemente entre 5 y 50 nm y, más preferiblemente aún, entre 10 y 20 nm.

15 La superficie específica BET se determina según el método de BRUNAUER, EMMET, TELLER descrito en "The Journal of the American Chemical Society, vol. 80, página 309 (1938)" que corresponde a la norma NFT 45007 de noviembre de 1987.

20 Según una variante ventajosa, la sílice elegida puede ser una sílice coloidal, preparada por hidrólisis/condensación de silicato de metales alcalinos o de alquilo (preferentemente metilo o etilo), muy finamente dispersa en un aceite de silicona, preferentemente funcional, y más preferiblemente aún portadora de unidades ≡Si-IE', representando IE' la misma definición que la dada para IE.

25 Por "muy finamente dispersa en un aceite de silicona" se entiende, por ejemplo, una dispersión comparable a la del producto comercial de marca "NANOCONES[®]" de la compañía HANSE CHEMIE, en términos de fineza o de homogeneidad de la dispersión.

30 En lo referente a la preparación del aditivo (o empastado), la mezcla aceite/carga se realiza con la ayuda de dispositivos conocidos y apropiados. Puede tratarse, por ejemplo, de mezcladores de brazos, mezcladores internos, mezcladores planetarios, mezcladores de palas de rejas, mezcladores de doble árbol co- o contra-rotativo, mezcladoras-extrusores continuos, u otros dispositivos discontinuos o continuos. Para más detalles, se hará referencia por ejemplo a las solicitudes WO-A-98/58997, WO-A-02/44259 y WO-A-02/18506.

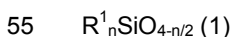
35 Un modo preferido de realización, entre otros, se puede obtener con unos empastados de LSR, constituidos de una sílice pirogenada pre-dispersa en unos aceites de silicona vinilados viscosos y tratados *in situ* con HMDZ y/o VMN. Los LSR son unas composiciones elastómeras de silicona vulcanizables en caliente "Liquid Silicone Rubber", por reacciones de poliadición (hidroxisililación), que implican unos poliorganosiloxanos (en este caso POS-E-) portadores de unidades ≡Si-IE, es decir de insaturación(es) etilénica(s) y/o acetilénica(s), y unos POS a unidades ≡Si-H (en este caso unos POS-E- y/o -B-) en presencia de un conjunto catalítico que comprende al menos un catalizador metálico (preferentemente a base de platino) y eventualmente al menos un inhibidor. Estas composiciones LSR pueden ser del tipo mono o bicomponente.

45 Tratándose del agua de la dispersión, ésta sirve para la reacción de compatibilización entre el agente de compatibilización y la carga particular (por ejemplo silazano o alcoxisilano con sílice). Es preferible que el agua residual sea lo más limitada posible, y más preferiblemente aún, que sea inexistente en términos de preparación del aditivo.

Siliconas de la base polímero BP, del aceite del aditivo (o empastado) y del reticulante R POS-A- y -E-

50 De manera significativa, el o los POS -A- de la base BP así como el o los POS-E- del aceite de silicona (II), incluso (III), del aditivo (o empastado) se selecciona(n) del grupo de los POS que comprenden:

♦ unas unidades siloxilo de fórmula:



♦ unas unidades siloxilo de fórmula:



fórmulas en las que los diversos símbolos tienen los significados siguientes:

⇒ los símbolos R¹, idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo de naturaleza hidrocarbonada no hidrolizable, pudiendo ser este radical:

65 * un radical alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y que puede comprender de 1 a 6 átomos de cloro;

* unos radicales cicloalquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y que pueden contener de 1 a 4 átomos de cloro;

5 * unos radicales arilo, alquilarilo y que tienen de 6 a 8 átomos de carbono y que pueden contener de 1 a 4 átomos de cloro;

* unos radicales cianoalquilo que tienen de 3 a 4 átomos de carbono;

10 estando estos radicales eventualmente sustituidos, en particular con unos halógenos y/o unos alcoxilos;

Siendo preferidos los grupos: metilo; etilo; propilo; isopropilo; butilo; isobutilo; n-pentilo; t-butilo; clorometilo; diclorometilo; α -cloroetilo; α,β -dicloroetilo; β -cianoetilo; γ -cianopropilo, fenilo: p-clorofenilo; m-clorofenilo; dicloro-3,5 fenilo; triclorofenilo; tetraclorofenilo; o-, p- o m-totilo; xililos como dimetil-2,3-fenilo, dimetil-3,4-fenilo; siendo particularmente preferidos los radicales metilo y fenilo;

15

\Rightarrow los símbolos Z, que representan un grupo IE alqueno de C_2-C_6 (preferentemente vinilo);

$\Rightarrow n =$ un número entero igual a 0, 1, 2 o 3;

20

$\Rightarrow x =$ un número entero igual a 0, 1, 2 o 3;

$\Rightarrow y =$ un número entero igual a 0, 1 o 2;

25 \Rightarrow la suma $x + y$ se sitúa en el intervalo que va de 1 a 3;

al menos un 60%, incluso al menos un 85% de los grupos R^2 representan preferentemente unos grupos metilo;

siendo los POS particularmente preferidos unos (co)polímeros estadísticos de tipo $M^{Vi}(D)_p M^{Vi}$, $M^{Vi}(D)_p(D^{Vi})_q M^{Vi}$, $M(D)_p(D^{Vi})_q M$, $M(D^{Vi})_q M$, con p, p', p'', q, q', q'', q''' que corresponden a unos números enteros, estando p, p' y p'' comprendidos entre 10 y 1000 y estando q, q', q'', q''' comprendidos entre 1 y 50, siendo estos (co)polímeros eventualmente ramificados.

30

Cuando son ramificados, estos (co)polímeros POS particularmente preferidos son ventajosamente ligeramente ramificados, es decir que contienen de promedio por ejemplo una o varias unidades T y/o Q.

35

Como ejemplos de unidades siloxilos de la fórmula (2) que constituyen el POS, se pueden citar: vinildimetilsiloxilo, vinilfenilmetilsiloxilo, vinilmetilsiloxilo y vinilsiloxilo.

40 Las unidades dimetilsiloxilo, metilfenilsiloxilo, difenilsiloxilo, metil-siloxilo y fenilsiloxilo son unos ejemplos de unidades siloxilo de fórmula la (1) del POS.

Unos ejemplos de POS son unos compuestos lineales y cíclicos como:

45 \circ los dimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsililo,

\circ los copolímeros (metilvinil)(dimetil)polisiloxanos con extremos trimetil-sililos,

50 \circ los copolímeros (metilvinil)(dimetil)polisiloxanos con extremos dimetil-vinilsililo,

\circ o los metilvinilpolisiloxanos cíclicos.

El POS-A- o -E- puede presentar una estructura lineal, ramificada o cíclica. Su grado de polimerización está, preferentemente, comprendido entre 10 y 10000.

55

De acuerdo con la invención, se puede considerar perfectamente utilizar una mezcla de diferentes POS-A- o -E- con unidades de las fórmulas (1) y (2), tales como se han definido anteriormente (lineales y/o cíclicos).

Ventajosamente, la base de silicona comprende al menos un poliorganosiloxano POS, el o los POS de la base de silicona (BP) se seleccionan entre los poliorganosiloxanos POS que tienen una viscosidad η en mPa.s a 25°C tal que:

60

$\rightarrow 50 \leq \eta \leq 100.000$

65 \rightarrow preferentemente $100 \leq \eta \leq 10.000$

→ y, más preferiblemente aún $150 \leq \eta \leq 2.000$.

5 En particular, el o los POS -A- de la base silicona BP se seleccionan preferentemente entre los POS que tienen una viscosidad η_A en mPa.s a 25°C tal que:

→ $50 \leq \eta_A < 100.000$

→ preferentemente $100 \leq \eta_A < 10.000$

10

→ y, más preferiblemente aún $150 \leq \eta_A < 2.000$.

Es ventajoso que el o los POS -E- del aceite de silicona del aditivo (o empastado) se seleccionen entre los aceites que tienen una viscosidad η_E en mPa.s a 25°C tal que, en el orden creciente preferentemente:

15

→ $200 \leq \eta_E \leq 2.000.000$

→ $1.000 \leq \eta_E \leq 500.000$

20

→ $10.000 \leq \eta_E \leq 200.000$

→ $10.000 \leq \eta_E \leq 30.000$

25

→ $15.000 \leq \eta_E \leq 30.000$

entendiéndose que, de acuerdo con la invención, la viscosidad η_{II} del aceite (II) y η_{III} del eventual aceite (III) son tales como se han definido anteriormente.

30

El número y unidades $\equiv SiIE$ (siendo IE preferentemente un alqueno y más preferiblemente aún un vinilo) por molécula de POS -A- o -E- es preferentemente superior o igual a 2. Esto puede representar en particular del 0,01% al 10% (preferentemente del 0,1 al 2%) de IE en peso por molécula de POS -A- o -E-.

POS-B-

35

Preferentemente, el o los POS-B- del reticulante R se seleccionan del grupo de los POS que comprenden:

♦ unas unidades siloxilo de fórmula :

40



♦ y unas unidades siloxilo de fórmula :



45

fórmulas en las que los diversos símbolos tienen el significado siguiente:

⇒ los símbolos R^2 , idénticos o diferentes, responden a la misma definición dada anteriormente para R^1 :

50

⇒ n = un número entero igual a 0, 1, 2 o 3;

⇒ w = un número entero igual a 0, 1, 2 o 3;

al menos un 60% incluso al menos un 85% de los grupos R^2 representan preferentemente unos grupos metilo;

55

siendo particularmente preferidos los POS de tipo $M(D^H)_u M$, $M(D)_v (D^H)_u M$, $M^H(D)_w (D^H)_u M^H$, $M^H(D)_x (D^H)_u M$, con u , v , w , x , u' , u'' , u''' , v , v' que corresponden a unos números comprendidos entre 10 a 60 para u , u' y u''' , y 10 a 300 para v , w , x .

60

Como otros ejemplos de reticulantes, se puede hacer referencia a los divulgados en particular en las solicitudes FR-A-2 832 413 y FR-A-2 833 963.

65

Más generalmente, el POS-B- se selecciona ventajosamente entre los homopolímeros y los copolímeros lineales, cíclicos o en red, que presentan de promedio, por molécula, preferentemente al menos 3 átomos de hidrógeno unidos a unos átomos de silicio diferentes y cuyos radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio se seleccionan entre los radicales metilo, etilo; siendo el 60% molar al menos de estos radicales (y preferentemente la totalidad de estos radicales) unos radicales metilo.

Unos ejemplos de unidades siloxilo que comprenden el POS B son $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $H(CH_3)SiO_{2/2}$, $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$.

A título de ejemplos de POS-B-, se pueden citar:

- 5
- los dimetilpoliiloxanos con extremos hidrogenodimetilsililos,
 - los copolímeros con unidades (dimetil)-(hidrogenometil)poliiloxanos con extremos trimetilsililos,

10

 - los copolímeros con unidades (dimetil)(hidrogenometil)poliiloxanos con extremos hidrogenodimetilsililos,
 - los copolímeros metilhidrogeno-metiloctilsiloxanos

15

 - los (hidrogenometil)poliiloxanos con extremos trimetilsililos,
 - los (hidrogenometil)poliiloxanos cíclicos,
 - $M^H(D)_uM^H$: los dimetilpoliiloxanos con extremos hidrogenodimetilsililo,

20

 - $M(D)_v(D^H)_uM$: los copolímeros con unidades dimetilhidrogenometilpoli-siloxanos con extremos trimetilsililo,
 - $M^H(D)_w(D^H)_uM^H$: los copolímeros con unidades dimetilhidrogenometilpoli-siloxanos con extremos hidrogenodimetilsililo,

25

 - $M(D^H)_uM$: los hidrogenometilpoliiloxanos con extremos trimetilsililo,
 - D^H_4 : los hidrogenometilpolisiloxanos cíclicos.

30 Según una variante, el aceite de silicona del aditivo (o empastado) podría contener además los POS -E-, preferentemente reactivos con el reticulante R, respondiendo unos POS -E¹- a la misma definición que los POS -B- del reticulante R.

35 El número de unidades $\equiv SiH$ por molécula de POS -B- es preferentemente superior o igual a 2. Esto puede representar en particular del 0,001% al 5% (preferentemente del 0,05 al 2%) de hidrógeno en peso para el POS -B-.

Preferentemente, el o los POS -B- de la base BP se seleccionan entre los aceites que tienen una viscosidad η_B en mPa.s a 25°C tal que:

- 40
- $50 \leq \eta_B < 100.000$
 - preferentemente $100 \leq \eta_B < 10.000$
 - y, más preferiblemente aún $150 \leq \eta_B < 2.000$

45 Según una característica significativa de la invención, la viscosidad η_B del o de los POS B corresponde a la viscosidad η_R del reticulante R.

Ventajosamente, el o los POS -B- del reticulante R se seleccionan entre los POS de tipo $M(D)_v(D^H)_uM$,

- 50
- con $20 \leq u' \leq 80$
 - preferentemente $40 \leq u' \leq 60$
 - $20 \leq v \leq 50$

55

 - preferentemente $30 \leq v \leq 40$

60 Según una característica interesante de la invención, el o los POS -B- del reticulante R son preferiblemente seleccionados entre aquellos POS en los que el número de moles de Si-H para 100 g de aceite B está comprendido entre 0,30 y 1, preferentemente entre 0,30 y 0,95.

65 Preferentemente, en el caso en el que la base de silicona es una base de silicona que comprende al menos un aceite de silicona que comprende unas unidades $\equiv Si$ -alqueno (preferentemente $\equiv Si$ -vinilo(Vi)) y al menos un reticulante R que comprende unas unidades $\equiv Si$ -H aptas para reaccionar juntas por poliadición, la relación molar $\equiv Si$ -H / $\equiv Si$ -alqueno (Vi), frente a la base de silicona (BP) adicionada del aditivo, incluyendo el reticulante R, es tal que:

1,0 ≤ ≡Si-H /≡Si-alqueno (Vi) ≤ 5

preferentemente 1,4 ≤ ≡Si-H /≡Si-alqueno(Vi) ≤ 4.

5 Las bases BP, los POS-E- y los reticulantes R de las composiciones de silicona reticulables por poliadición según la invención pueden comprender sólo unos POS lineales como, por ejemplo, los descritos en las patentes: US-A-3 220 972, US-A-3 697 473 y US-A-4 340 709.

10 Pero es asimismo perfectamente considerable utilizar una mezcla de diferentes POS-A-, -E- con unidades de las fórmulas (1) y (2), o B o E¹ con unidades de las fórmulas (3) y (4) tales como se han definido anteriormente (lineales y/o cíclicos).

Catalizador metálico -D- de poliadición

15 Los catalizadores -D- son también conocidos. Se utilizan, preferentemente, los compuestos de platino y de rodio. Se pueden, en particular, utilizar los complejos de platino y de un producto orgánico descritos en las patentes US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 y las patentes europeas EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 y EP-A-0 190 530, los complejos de platino y de organosiloxanos vinilados descritos en las patentes US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 y US-A-3 814 730. El catalizador generalmente preferido es el platino. En este caso, la cantidad ponderal de catalizador -D-, calculada en peso de platino-metal, está generalmente comprendida entre 2 y 200 ppm, preferentemente entre 5 y 200 ppm basada en el peso total de los poliorganosiloxanos POS-A-, -E- y -B-.

25 La utilización según la invención de reticulantes R que comprenden unos POS-B- ≡Si-H juiciosamente seleccionados permite realizar, con bajos porcentajes de platino, por lo tanto económicamente, unos revestimientos antiadherentes sobre unos soportes flexibles. Gracias a la invención, se garantiza una reticulación correcta del revestimiento a niveles de platino inferiores a 80 ppm, preferentemente del orden de 60 ppm, e idealmente de 40 ppm, por ejemplo, y esto en unas condiciones industriales de recubrimiento, por ejemplo a una temperatura de activación térmica de 150°C.

Siliconas de la base de polímero BP* y del aceite del aditivo (o empastado)

POS-C*- y -E*-

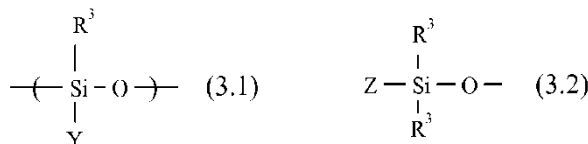
35 De manera significativa, el o los POS-C*- de la base BP así como el o los POS-E*- del aceite de silicona del aditivo (o empastado) se seleccionan del grupo de los POS que comprenden las epoxisiliconas y/o unas vinilétersiliconas que son:

→ o bien lineales o sustancialmente lineales y constituidas de unidades de la fórmula (1), terminadas por unas unidades de las fórmulas (3.1) y (3.2),

→ o bien cíclicas y constituidas por unas unidades de la fórmula (3.1),

con (3.1) y (3.2) correspondientes a las fórmulas siguientes:

45



en las que:

50 - los símbolos R³ son idénticos o diferentes y responden a la misma definición dada anteriormente para R¹; representando preferentemente al menos un 60%, incluso al menos un 85% de los grupos R³ unos grupos metilo;

- los símbolos Y son idénticos o diferentes y representan:

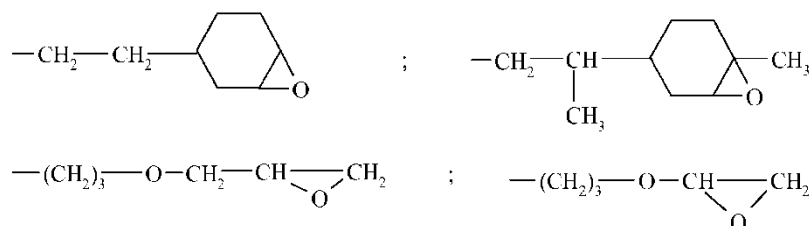
55 - o bien el radical R³,

- o bien un grupo GFR que corresponde a un resto de epóxido o de viniléter unido al silicio por medio de un radical divalente que contiene, ventajosamente, de 2 a 20 átomos de carbono que comprenden, eventualmente, un heteroátomo,

60

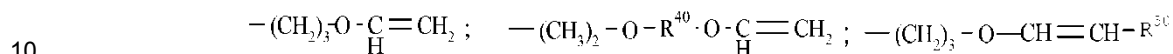
- uno al menos de los símbolos Y corresponde a un grupo GFR.

Como ejemplos de grupos organofuncionales GFR del tipo epoxi, se pueden citar los de la fórmula siguiente:



5

Tratándose de los grupos organofuncionales GFR de tipo viniléter, se pueden mencionar, por ejemplo, los contenidos en las fórmulas siguientes:



10

siendo R⁴⁰:

- un alquileo lineal o ramificado de C₁-C₁₂, eventualmente sustituido,

15

- o arileno, preferentemente fenileno, eventualmente sustituido, preferentemente por uno a tres grupos alquilo de C₁-C₆;

y con R⁵⁰ = alquilo lineal o ramificado de C₁-C₆.

20

Los poliorganosiloxanos POS-C* y -E* epoxi o viniloxifuncionales preferidos se describen en particular en las patentes DE-A-4 009 889; EP-A-0 396 130; EP-A-0 355 381; EP-A-0 105 341; FR-A-2 110 115; FR-A-2 526 800.

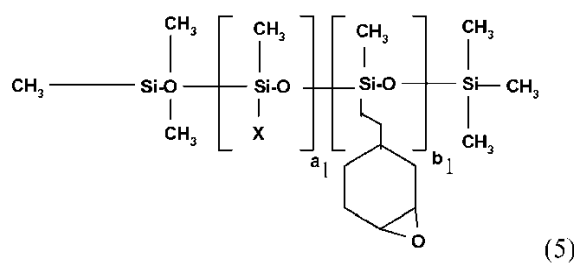
25

Los poliorganosiloxanos epoxifuncionales se pueden preparar por reacción de hidrosililación entre unos aceites con unidades Si-H y unos compuestos epoxifuncionales, tales como vinil-4 ciclohexenoóxido, alilglicidiléter, etc.

Los poliorganosiloxanos viniloxifuncionales se pueden preparar por reacción de hidrosililación entre unos aceites con unidades Si-H y unos compuestos viniloxifuncionales, tales como alilviniléter, alil-viniloxietoxibenceno, etc.

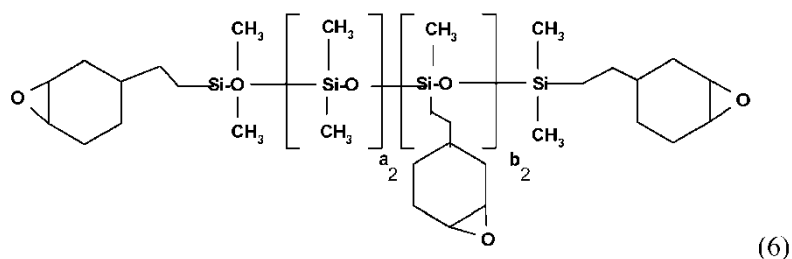
Más preferiblemente aún, los POS -C* y -E* son unas epoxisiliconas de las fórmulas (5) (6) siguientes:

30



con X = CH₃; fenilo; cicloalquilo; alquilo de C₁-C₁₈; alqueniolo; -OH; H; CH₂-CH₂-CH₂-OH; CH₂-CH₂-CF₃; -(CH₂)_n-CF₃, n = 1 a 20;

35



siendo a₁, a₂ y b₁, b₂ definidos de la siguiente manera en estas fórmulas (5) y (6)

40

$$1 \leq a_1, a_2 \leq b_1, b_2$$

preferentemente

$$1 \leq a_1, a_2 \leq 5\ 000 \quad 1 \leq b_1, b_2 \leq 500$$

y más preferiblemente aún $1 \leq a_1, a_2 \leq 1\,000$ $1 \leq b_1, b_2 \leq 100$;

siendo $a_2, b_2 = 0$ en la fórmula (6) para dar un disiloxano epoxidado (7).

Es ventajoso que el o los POS -E*- del aceite de silicona del aditivo (o empastado) se seleccione entre los aceites que tienen una viscosidad ηE^* en mPa.s a 25°C tal que, en el orden creciente, preferentemente:

→ $200 \leq \eta E^* \leq 2.000.000$

→ $1.000 \leq \eta E^* \leq 500.000$

→ $10.000 \leq \eta E^* \leq 200.000$

→ $10.000 \leq \eta E^* \leq 30.000$

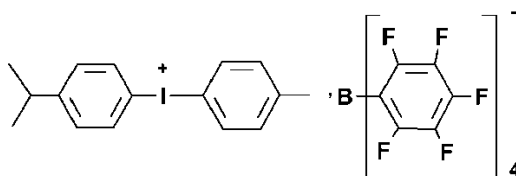
→ $15.000 \leq \eta E^* \leq 30.000$

entendiéndose que, de acuerdo con la invención, la viscosidad η_{II} del aceite (II) y η_{III} del eventual aceite (III) son tales como se han definido anteriormente.

Sistema cebador -D*- de reticulación por vía catiónica o radicalar

Preferentemente, el sistema cebador catiónico comprende como cebador térmico y/o fotocebador, un producto seleccionado entre las sales de onio de un elemento de los grupos 15 a 17 de la tabla periódica [Chem & Eng. News, vol. 63, n° 5, 26 del 4 de febrero de 1985] o de un complejo organometálico de un elemento de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica [misma referencia] que pertenece a una familia específica de fotocebador del tipo de los descritos en la solicitud de patente francesa n° 96 16237. Tales fotocebadores permiten una fotorreticulación rápida y completa del barniz.

Según una característica preferida de la invención, los cebadores C son, por ejemplo: los boratos de onio descritos en la solicitud de patente europea n° 0 562 922, cuyo contenido integral se incluye por referencia en la presente solicitud. Más precisamente aún, se puede utilizar en la práctica el cebador de la fórmula siguiente:



En la práctica, los cebadores de la utilización según la invención se preparan de manera muy simple por disolución del borato de onio o de complejo organometálico, preferentemente de onio, que se presenta en forma sólida (polvo) en un disolvente.

Según una alternativa para el borato de onio, este último puede ser preparado directamente en el disolvente, a partir de una sal (por ejemplo cloruro) del catión (yodonio) y de una sal (por ejemplo de potasio) del anión borato.

Preferentemente, está previsto, conforme a la utilización según la invención, que el cebador -D*- se emplee en solución en un disolvente orgánico, preferentemente seleccionado entre los disolventes donantes de protones y más preferiblemente aún entre el grupo siguiente: alcohol isopropílico, alcohol bencílico, diacetona-alcohol, lactato de butilo, ésteres, y sus mezclas. Como se reivindica en la patente francesa n° 2724660, los disolventes orgánicos donantes de protones y con carácter aromático (alcohol bencílico), se comportan como unos aceleradores de reticulación. Por lo tanto, es ventajoso utilizarlos para poner en solución el fotocebador.

Conviene precisar que por cantidad catalítica eficaz de -D*-, se entiende, en el sentido de la invención, la cantidad suficiente para iniciar la reticulación.

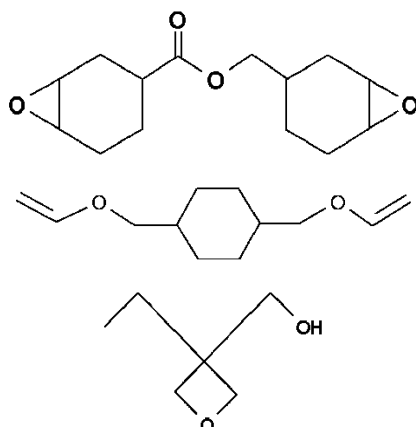
En la medida en la que en la práctica, como se ha indicado anteriormente, el fotocebador o fotoiniciador se disuelve ventajosamente en un disolvente polar, en cantidad tal que su título en la solución obtenida esté comprendida entre el 1 y el 50% en peso, preferentemente entre el 10 y el 30% en peso, y más preferiblemente aún entre el 15 y el 25% en peso.

Según una modalidad ventajosa de la utilización según la invención, la incorporación del -D*- en solución en la composición que comprende los POS-C*- y -E*- con una cantidad molar en GRF dada, se realiza a razón del 0,1 al

10% en peso de solución con respecto a la mezcla final de la composición, preferentemente del 0,5 al 5% en peso y más preferiblemente del orden del 1% en peso.

5 Según una variante de la invención, se puede utilizar además del sistema cebador -D*- unos inhibidores de reticulación, preferentemente seleccionados entre los productos alcalinos, y más preferiblemente aún entre los productos alcalinos de tipo aminado, por ejemplo del tipo de los que consisten en una silicona sobre la cual se injerta al menos un grupo amina, preferentemente terciaria.

10 Tratándose de otros aditivos facultativos que pueden ser asociados a -D*, se pueden citar unos diluyentes reactivos tales como los compuestos de fórmula epóxido, viniléter y oxetano:

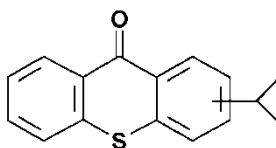


15

20 Los eventuales pigmentos inorgánicos u orgánicos pueden ser también añadidos a -D*. A título de ejemplos de pigmentos, se puede citar el negro de carbono; el dióxido de titanio; la ftalocianina; la bencimidazolona; los naftoles (BONA pigment lakes); las diazopirazolonas; los pigmentos amarillos diarilidos o monoarilidos.

25 Los eventuales fotosensibilizadores se pueden considerar para complementar el sistema. Pueden ser seleccionados entre los productos (poli)aromáticos, eventualmente metálicos, y los productos heterocíclicos, y preferentemente de la lista de productos siguiente: fenotiazina, tetraceno, perileno, antraceno, difenil-9,10-antraceno, tioxantona, benzofenona, acetofenona, xantona, fluorenona, antraquinona, 9,10-dimetilantraceno, 2-etil-9,10-dimetiloxiantraceno, 2,6-dimetil-naftaleno, 2,5-difenil-1-3-4-oxadiazol, xantopinacol, 1,2-benzantraceno, 9-nitro-antraceno, y sus mezclas.

30 Más especialmente, puede tratarse de un producto a base de tioxantona:



35 Teniendo en cuenta su facilidad de obtención, su bajo coste y sus propiedades antifricción, el barniz de silicona según la invención es susceptible de tener salidas en numerosos campos de aplicación y en particular en el campo del recubrimiento de los soportes fibrosos tejidos o no.

Viscosidades de la base de polímero, del aditivo (o empastado) y del reticulante R

40 La viscosidad es un parámetro importante de la composición según la invención. Así, según otras características ventajosas de la invención:

la base de polímero tiene una viscosidad η_{BP} en mPa.s a 25°C tal que:

→ $50 \leq \eta_{BP} < 100\ 000$

45

→ preferentemente $100 \leq \eta_{BP} < 5000$

→ y, más preferiblemente aún $100 \leq \eta_{BP} < 1.000$.

50 y/o el aditivo (o empastado) tiene una viscosidad η_{ADD} en mPa.s a 25°C tal que:

→ $1\ 000 \leq \eta_{ADD} < 1\ 000\ 000$

→ preferentemente $20\ 000 \leq \eta_{ADD} < 500\ 000$

5 → y, más preferiblemente aún $20\ 000 \leq \eta_{ADD} < 100\ 000$.

Otros ingredientes

10 Preferentemente, la composición según la invención comprende además al menos uno de los ingredientes siguientes:

F. al menos un ingrediente de agarre, preferentemente seleccionado entre los silanos y/o las siliconas epoxidadas o acrílicas;

15 G. al menos un sistema modulador de adherencia que comprende al menos una resina de silicona preferentemente seleccionada entre las resinas MQ, MQOH, MDViQ, MMVi, MMViQ o sus mezclas;

H. al menos un ingrediente anti-niebla;

20 I. al menos una goma silicona hidroxilada o no;

J. al menos una goma silicona vinilada o no;

25 K. al menos un agente inhibidor de hidrosililación, preferentemente seleccionado entre los alcoholes acetilénicos y/o los dialilmaleatos y sus derivados;

L. al menos otro ingrediente seleccionado entre los bactericidas, y/o los agentes anticongelantes o de humectación, los anti-espumas, o las cargas, y/o los látex sintéticos, y/o los colorantes, y/o los acidificantes.

30 Ingrediente de agarre F:

Como ejemplos de tales aditivos, se pueden citar unos compuestos orgánicos o siliconas como, por ejemplo, unas siliconas con funciones epóxido o acrílica.

35 A título indicativo, las cantidades susceptibles de ser utilizadas están comprendidas entre el 0,5 y el 5% en peso de la composición según la invención, que es ventajosamente un baño formulado.

Sistema modular de adherencia G

40 El sistema modulador de adherencia G se puede seleccionar ventajosamente entre los sistemas conocidos, Puede tratarse de los descritos en la patente francesa FR-B-2 450 642, la patente US-B-3 772 247 o la solicitud de patente europea EP-A-0.601.938.

A título de ejemplos, se pueden citar los moduladores a base:

45 o de 96 a 85 partes en peso de al menos una resina poliorganosiloxano reactiva de tipo: MD^{Vi}Q, MM^{Vi}Q, MD^{Vi}T, MM^{Hexenil}Q, o MM^{Aliloxipropil}Q,

o de 4 a 15 partes en peso de al menos una resina no reactiva de tipo: MD'Q, MDD'Q, MDT', MQ, o MDQ.

50 A título indicativo, las cantidades de G susceptibles de ser utilizadas están comprendidas entre el 1 y el 70% en peso de composición según la invención, que es ventajosamente un baño formulado.

Ingrediente anti-niebla H

55 Como ejemplos de tales ingredientes, se pueden citar unos compuestos orgánicos o de siliconas que pueden ser unas estructuras ramificadas o unas formulaciones con unas cargas de tipo sílice u otro.

60 A título indicativo, las cantidades de H susceptibles de ser utilizadas están comprendidas entre el 1 y el 20% en peso de la composición según la invención, que es ventajosamente un baño formulado.

Goma silicona hidroxilada o no I

65 Como ejemplos de tales gomas, se pueden citar unas gomas orgánicas o de silicona con funciones hidroxiladas. Estas funciones podrán encontrarse en la cadena, al final de la cadena o los dos.

A título indicativo, las cantidades de I susceptibles de ser utilizadas están comprendidas entre el 5 y el 70% en peso de la composición según la invención, que es ventajosamente un baño formulado.

Goma silicona vinilada o no J

5 Como ejemplos de tales gomas, se pueden citar unas gomas de silicona viniladas que pueden contener unos vinilos en la cadena o al final de la cadena o los dos.

10 A título indicativo, las cantidades de J susceptibles de ser utilizadas están comprendidas entre el 5 y el 70% en peso del baño formulado.

Agente inhibidor de hidrosililación K

15 El inhibidor de reticulación K (ralentizador de la reacción de adición y estabilizante de la vida útil del baño catalizado) puede, por su parte, ser seleccionado entre los compuestos siguientes:

- poliorganosiloxanos, ventajosamente cíclicos y sustituidos por al menos un alqueno, siendo el tetrametilviniltetrasiloxano particularmente preferido,

20 - la piridina,

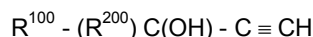
- las fosfinas y las fosfitas orgánicas,

25 - las amidas insaturadas,

- los maleatos alquilados o también alilados,

- y los alcoholes acetilénicos.

30 Estos alcoholes acetilénicos, (véase FR-B-1 528 464 y FR-A-2 372 874), que pertenecen a bloqueantes térmicos de reacción de hidrosililación preferidos, tienen por fórmula:



35 fórmula en la que:

- R^{100} es un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo;

- R^{200} es H o un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo;

40 - los radicales R^{100} , R^{200} y el átomo de carbono situado en a del triple enlace que puede eventualmente formar un anillo;

- siendo el número total de átomos de carbono contenido en R^{100} y R^{200} de al menos 5, preferentemente de 9 a 20.

45 Dichos alcoholes son, preferentemente, seleccionados entre los que presentan un punto de ebullición superior a 250°C. Se pueden citar a título de ejemplos:

50 - el etinil-1-ciclohexanol-1;

- el metil-3 dodecin-1 ol-3;

- el trimetil-3,7,11 dodecin-1 ol-3;

55 - el difenil-1,1 propin-2 ol-1;

- el etil-3 etil-6 nonin-1 ol-3;

- el metil-3 pentadecin-1 ol-3.

60 Estos alcoholes α -acetilénicos son unos productos comerciales.

Otros ingredientes L

65 Como ejemplos de tales aditivos, se pueden citar unos aceleradores de la reacción de hidrosililación que pueden ser, por ejemplo, unos ácidos o unas bases orgánicas o minerales.

A título indicativo, las cantidades de L susceptibles de ser utilizadas están comprendidas entre el 0,001 y el 5% en peso de la composición según la invención, que es ventajosamente un baño formulado.

5 Formas fisicoquímicas de la composición

La composición líquida de recubrimiento según la invención puede ser con o sin disolvente (preferentemente sin disolvente) o en emulsión acuosa.

10 En el caso en el que la composición se presenta en forma de emulsión/dispersión acuosa, ésta comprende entonces al menos un tensioactivo; y eventualmente al menos un agente de ajuste del pH.

15 El agente de fijación y de mantenimiento del pH es, preferentemente, un sistema tampón que comprende $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ y/o $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$. Así, para obtener el efecto tampón deseado, convendrá introducir de acuerdo con la invención una sal de HCO_3^- y/o H_2PO_4^- como por ejemplo NaHCO_3 y/o Na_2CO_3 y/o NaH_2PO_4 y/o Na_2HPO_4 . Por supuesto, podría ser conveniente cualquier otra sal con un contracatión diferente (por ejemplo K). De manera particularmente preferida, se utiliza en la práctica un sistema tampón constituido por NaHCO_3 que se incorpora en la emulsión.

20 El o los tensioactivos susceptibles de estar presentes en la emulsión según la invención a título de agente de emulsificación son de naturaleza no iónica o iónica.

25 Según una disposición interesante, la proporción de agua de la emulsión es superior o igual al 50% en peso, preferentemente superior o igual al 55% en peso y por ejemplo en la práctica del orden del 55 - 60% en peso o también del 85 al 90% en peso.

Reticulación de la composición de recubrimiento

Poliadición

30 Según la invención, para la reticulación del revestimiento, el soporte recubierto con la composición de silicona poliadición se coloca a una temperatura superior o igual a 110°C, preferentemente comprendida entre 110 y 250°C, y, más preferiblemente aún comprendida entre 130 y 170°C, durante menos de 60 segundos, preferentemente menos de 10 segundos.

35 Vía catiónica y/o radicalar

La composición de recubrimiento que comprende BP* y E* es fácil e industrialmente reticulable por vía catiónica y/o radicalar, por exposición a un haz de electrones y/o a una radiación actínica de tipo UV y/o por activación térmica.

40 Otros aspectos de la invención

Composición y su uso

45 Un aspecto de la invención tiene como objetivo una composición tal como se ha definido anteriormente para aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad de un revestimiento de silicona antiadherente e hidrófugo recubierto sobre un soporte flexible fibroso o no, susceptible de ser obtenido por reticulación de esta composición.

50 Procedimiento de preparación de un baño de recubrimiento

Otro aspecto de la invención tiene como objetivo un procedimiento de preparación de un baño de recubrimiento a base de la composición tal como se ha definido anteriormente, estando este baño destinado a una máquina de recubrimiento de gran velocidad, caracterizado por que consiste esencialmente en mezclar los componentes tales como se ha definido anteriormente.

Soporte

60 Otro aspecto de la invención tiene como objetivo un soporte revestido con un revestimiento obtenido a partir de la composición tal como se ha definido antes, caracterizada por que se selecciona entre los soportes flexibles de papel, cartón o análogos, los soportes flexibles fibrosos tejidos o no, los soportes flexibles que comprenden polietileno y/o polipropileno y/o poliéster (por ejemplo poliestertereftalato PET) y/o policloruro de vinilo, y/o los soportes flexibles imprimibles térmicamente.

A título de ejemplos de soportes, se pueden citar unos papeles de diversos tipos (supercalandrado, cuché, papel cristal), cartones, hojas de celulosa, hojas de metal, películas de material plástico (poliéster, polietileno, polipropileno, etc.).

5 Utilización de un aditivo (empastado/dispersión) de silicona en la composición líquida (baño) de recubrimiento

10 Otro aspecto de la invención tiene como objetivo la utilización de un aditivo (empastado/dispersión) de silicona que comprende del 5 al 80, en particular del 10 al 50, y aún más preferiblemente del 10 al 45% en peso de carga particular, preferentemente nanométrica, en un aceite de silicona preferentemente reactivo, para aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad de un revestimiento de silicona anti-adherente e hidrófugo recubierto sobre un soporte flexible fibroso o no, susceptible de ser obtenido por reticulación de una composición de silicona líquida de recubrimiento de gran velocidad.

15 Esa utilización permite cambiar la composición líquida (baño) de recubrimiento para mejorar el "rub-off", sin perjudicar la reactividad. Esta composición de silicona líquida de recubrimiento de gran velocidad es ventajosamente aquella según la invención tal como se ha definido anteriormente.

Preparación de la composición líquida (baño) de recubrimiento

20 Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de la composición de silicona líquida, utilizable en particular como base de recubrimiento para la realización de revestimientos antiadherentes e hidrófugos, siendo esta composición del tipo de la definida anteriormente y en las reivindicaciones siguientes. Según este procedimiento, se mezclan los compuestos tales como se han definido anteriormente.

25 Preferentemente:

30 a. se mezclan al menos los aceites POS-A- con unidades $\equiv\text{Si-IE}$ (por ejemplo Vi) (referentemente lineal) y/o el aceite o los aceites POS-E*- con unidades $\equiv\text{Si-GFR}$ que forman la base de polímero BP con el aditivo (o empastado), bajo agitación mecánica, preferentemente bajo fuerte cizallamiento;

35 b. en la vía de poliadición, se introduce después en esta mezcla BP/empastado el reticulante R constituido por al menos un aceite POS-B- con unidades $\equiv\text{Si-H}$ de tipo $\text{M(D)}_v(\text{D}^{\text{H}})_u\text{M}$ y/o por una mezcla de aceites que comprenden unas moléculas POS (preferentemente lineales) portadoras cada una de una parte de las unidades $\text{M(D)}_v(\text{D}^{\text{H}})_u\text{M}$, contenidas en el reticulante R;

40 c. el catalizador -D- o el cebador -D*- también se incorpora en la fase de silicona, con los otros eventuales ingredientes F a L.

Los medios y las metodologías de mezclado son conocidos por el experto en la materia, ya se trate de composiciones con o sin disolvente, o de emulsión.

Procedimiento de producción de revestimientos de silicona reticulados antiadherentes y/o hidrófugos, sobre soportes flexibles

45 La invención tiene también como objetivo un procedimiento de producción de revestimientos de siliconas reticulados antiadherentes y/o hidrófugos, sobre soportes flexibles, que consiste esencialmente en utilizar la composición de silicona líquida de recubrimiento según la invención tal como se ha definido anteriormente, en una máquina industrial de recubrimiento a gran velocidad.

50 Los dispositivos utilizados sobre las máquinas industriales de recubrimiento del papel comprenden un cabezal de recubrimiento de cinco rodillos y unos sistemas de láminas de aire o de barra igualadora, que permiten el depósito de la composición líquida sobre unos soportes o materiales flexibles. El endurecimiento por reticulación se efectúa, por ejemplo, por circulación en unos hornos de túnel calentados a 70-200°C y/o equipados de sistemas de producción de haz de electrones y/o de radiación actínica de tipo UV; el tiempo de paso por estos hornos depende de la temperatura y/o de la intensidad del haz o de la radiación. Para una activación térmica simple para la vía de poliadición, el tiempo de paso por estos hornos es generalmente del orden de 5 a 15 segundos a una temperatura del orden de 100°C y del orden de 1,5 a 3 segundos a una temperatura del orden de 180°C.

60 Las cantidades de composiciones depositadas son del orden de 0,5 a 2 g por m² de superficie a tratar, lo que corresponde al depósito de capas del orden de 0,5 a 2 µm.

Los materiales o soportes así recubiertos pueden ser ulteriormente puestos en contacto con unas materias adhesivas cualquiera de caucho, acrílicas u otras, sensibles a la presión. La materia adhesiva es entonces fácilmente separable de dicho soporte o material.

65

Procedimiento para aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad de un revestimiento de silicona antiadherente e hidrófugo reticulado.

Este procedimiento, definido anteriormente, se aplica en particular a la composición y al soporte según la invención.

Los ejemplos siguientes son dados a título indicativo y, sin limitarla, permitirán comprender mejor la invención.

Ejemplos:

-1- Descripción de las estructuras de silicona y del catalizador utilizadas:

- POS A = Aceite de silicona vinilado al final de la cadena $M^{Vi}(D)_p M^{Vi}$: aceite PoliDiMetilSiloxano vinilado con 0,033 moles de Vi/100g y de viscosidad a 25°C = 180 mPa.s a 25°C. Este aceite contiene un 0,15% de inhibidor EtinilCicloHexanol,

- POS B1 = Reticulante de fórmulas $M(D)_v(D^H)_u M$ = Aceite de silicona hidrogenado en la cadena: aceite Poli(hidrogenoMetil)Siloxano ($v = 35$ y $u' = 50$, viscosidad: 70 mPas),

- POS B2 = Reticulante de fórmulas $M(D)_v(D^H)_u M$ = Aceite de silicona hidrogenado en la cadena: aceite Poli(hidrogenoMetil)Siloxano ($v = 35$ y $u' = 50$, viscosidad ≤ 100 mPas),

- D: catalizador Pt Karstedt que contiene 2000 ppm de Pt,

- T1 y T2 = aceites de silicona viscosos PoliDiMetilSiloxano vinilado con 0,033 moles de Vi/100g y de viscosidad a 25°C = 20.000 (T1) y 4.000 (T2) mPa.s a 25°C,

- aditivo base LSR 30 (empastado de sílice tratado por un agente de compatibilización + aceite de silicona) comercializado por la compañía BLUESTAR SILICONAS Francia SAS preparado como se indica a continuación:

El procedimiento de acceso a los aditivos de tipo base LSR es un procedimiento multietapas que utiliza varios ingredientes, a saber:

* polidimetilsiloxano vinilado (II) = POS E al final de la cadena $Vi(Me)_2SiO_{1/2}$ y de viscosidad 20.000 mPa.s a 25°C. Vi representa vinilo y Me: metilo,

* agua purificada,

* hexametildisilazano,

* eventualmente vinildimetilsilazano,

* sílice de precipitación o de combustión de superficie específica comprendida entre 50 y 400 g/m².

Las diferentes operaciones del procedimiento se describen de la siguiente manera:

* purga e inertización del mezclador con nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos,

* introducción del agua purificada en el mezclador para una concentración comprendida entre el 1 y el 10% en peso en aproximadamente 20 minutos,

* primera introducción de aceite vinilado (II).

Esta primera carga de aceite vinilado representa una fracción comprendida entre el 40 y el 80% de la carga total del aceite vinilado (II) que representa en sí misma una concentración en el aditivo de aproximadamente del 60 al 70%.

* Introducción de la o de las cargas de hexametildisilazano y/o de vinildimetilsilazano durante aproximadamente 20 minutos. Esta carga de silazano representa una concentración en el aditivo de aproximadamente del 5 al 10% en peso.

* La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación durante aproximadamente 20 minutos.

* Después sigue la introducción de la sílice en el mezclador bajo agitación durante aproximadamente de 60 a 120 minutos. La concentración en sílice en el aditivo se sitúa entre el 25 y el 30% en peso.

* La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación durante aproximadamente de 60 a 180 minutos.

* Después, empieza una fase de calentamiento de la mezcla que se lleva a una temperatura comprendida entre 140 y 160°C, durante un tiempo de aproximadamente 60 a 180 minutos.

* Segunda introducción de aceite vinilado (II).

5 Esta segunda carga de aceite vinilado representa una fracción comprendida entre el 5 y el 15% de la carga total del aceite vinilado (II).

* La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación y calentamiento durante aproximadamente de 60 a 180 minutos.

10 * Tercera introducción de aceite vinilado (II). Esta tercera carga de aceite vinilado representa una fracción comprendida entre el 10 y el 30% de la carga total del aceite vinilado (II).

* La mezcla de reacción se enfría después bajo agitación hasta una temperatura de aproximadamente 50°C.

15 * A esta temperatura, unos aditivos tales como resinas o gomas de silicona pueden ser introducidos en algunos casos a concentraciones comprendidas entre el 0,1 y el 5% en peso.

* El aditivo puede ser después envasado.

20 Aditivo Nanocone VN 10 000 comercializado por HANSECHEMIE.

-2- Formulación de los baños:

25 Control: sin carga ni aceite de silicona viscoso vinilado

Ejemplos comparativos EC 1 y EC 2: sin carga pero con aceites T1 y T2 viscosos. Ejemplos 1 y 2: Ensayos con aditivo (empastado) LSR 30.

30 TABLA 1'

Formulaciones	Control	EC 1	EC 2	Ej. 1	Ej. 2
POSA	100	100	100	100	100
POS B1	8,2	8,2	8,2	8,2	
POS B2					10,1
Catalizador D	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Aceite vinilado T2 V 4.000		1,4			
Aceite vinilado T1 V 20.000		1,8	3,3		
Aditivo Base LSR 30				5	15

Ej. 1 bis = misma formulación A-B1-D-LSR 30 que el ejemplo 1. ejemplo Ej. 3: sin carga pero con aditivo Nanocone VN 10.000.

35 TABLA 2'

Formulaciones	Ej. 1bis	Ej. 3
POS A	100	100
POS B1	8,2	8,2
Catalizador D	2,9	2,9
Aditivo LSR 30	5	
Aditivo Nanocone VN 10.000		5

-3- Orden de mezcla y condiciones de preparación de los baños de los Ej. 1, 1 bis y 2

40 Etapa 1: Mezcla del polímero POS A de base vinilado y del aditivo (LSR 30) por introducción de la nanocarga en el polímero vinilado POS A bajo agitación mecánica con o sin fuerte cizallamiento (tipo ultraturax) para dispersar de manera óptima la nanocarga.

Etapa 2: Introducción del reticulante POS B (B1 o B2) en la mezcla todavía bajo agitación mecánica.

45 Etapa 3: Introducción del catalizador D en la mezcla todavía bajo agitación mecánica.

-4- Condiciones de recubrimiento y de reticulación – naturaleza/referencia del soporte utilizado

50 Todos los recubrimientos se han realizado sobre el piloto de recubrimiento ROTOMECH en las condiciones generales de temperatura y de velocidad de desarrollo siguientes:

ES 2 602 612 T3

- Tipo de soporte recubierto: papel cristal ref. H65 de Raflatac gramaje 62,

- Velocidad de la máquina en el desenrollado del soporte: 100 m / min,

5 - Temperatura de los hornos: 155°C,

- Temperatura del soporte: 135°C,

- Dwell-time: 3, 6 s.

10

El depósito de silicona sobre el soporte puede variar en un intervalo que va de 0,1 a 5 g/m².

-5- Ensayos:

15 Una vez fuera de la máquina de recubrimiento, el papel siliconado se somete al control de la adherencia y de la resistencia a la abrasión del revestimiento según el ensayo de rub-off descrito más adelante, así como a la medición del grosor de silicona depositada sobre el papel y al contenido en extraíbles (fracción de silicona no reticulada) la cual permite caracterizar la reactividad del sistema.

20 Se realiza también un ensayo de envejecimiento que consiste en disponer el papel siliconado en un horno climática a 50°C / 70% de humedad residual HR.

25 Se mide el nivel de extraíbles (a la salida de la máquina de recubrimiento: "in-line" / 4 días después de la reticulación: "off-line"): el ensayo consiste en sumergir el revestimiento en "MetilisoButilCetona" (MIBK) y después en determinar por espectrofotometría de absorción atómica Perkin Elmer 3100 (habiendo transferido la silicona en el disolvente).

Mediante un calibrado, se accede al nivel de silicona extraíble del revestimiento.

30 La medición de "rub-off" para verificar la adherencia sobre el soporte y la resistencia a la abrasión de la capa de silicona consiste en frotar el índice sobre el soporte siliconado para imponer a la capa unas tensiones mecánicas. Se anota el número de idas y vueltas con el dedo hasta la aparición del fenómeno de rub-off (o engomado), que corresponde a una ruptura en pedazos del revestimiento de silicona. La nota de 10 confirma la excelente estabilidad de la capa de silicona.

35

La nota de 10+ cualificaría unos revestimientos muy "duros" y sobre los cuales la fricción del dedo será difícil).

-6- Resultados:

40 Las tablas 3' y 4' siguientes resumen los resultados obtenidos para los diferentes ensayos realizados:

- el depósito de silicona, es decir la cantidad de silicona depositada por superficie de papel;

45 - la fracción de silicona extraíble con la MIBK, es decir el nivel de silicona no reticulada, siendo la dosis de silicio en el disolvente de extracción determinada por absorción atómica;

- la resistencia al rub-off del liner siliconado, inmediatamente o después de un tiempo de almacenamiento creciente en horno húmedo.

50 Se recuerda aquí que se busca un bajo nivel de extraíbles (señal de una polimerización avanzada) y un valor en el ensayo del rub-off próximo a 10 (señal de una buena resistencia mecánica);

TABLA 3'

Ensayo	relación SiH/SiVi	Pt (ppm)	Depósito (g/m ²)	% de extraíble	rub-off a la salida de la máquina	rub-off 3 días a 25°C	rub-off 3 días a 50°C y 70% HR
Control	2,5	50	1,05	3,5	1	6	4
EC 1	2,5	50	1,26	2,7	1	10	10
EC 2	2,5	50	1,3	2,9	1	10	10
Ej. 1	2,5	50	1,3	4,2	10	10	10
Ej. 2	2,5	50	1,3	2,6	8	10	10

55 La tabla 3' anterior muestra que se alcanza un bajo nivel de extraíble para las composiciones de la invención y la reactividad de las composiciones es por lo tanto satisfactoria para la aplicación deseada. Además, los resultados del ensayo con rub-off son claramente mejores con respecto a las composiciones comparativas y al control, lo que

demuestra la excelente adherencia, resistencia mecánica y cohesión de los revestimientos obtenidos por la presente invención.

5 Se constata, por lo tanto, la mejora de la resistencia del papel siliconado, tras la incorporación de las nanocargas, y sin pérdida notable de la reactividad de la formulación. Se constata que la resistencia al rub-off se mejora claramente con respecto a los baños de control sin carga o adicionados con la misma dosis de aceite de silicona vinilado que la aportada por el aditivo LSR 30.

TABLA 4'

Ensayo	Relación SiH/SiVi	Pt (ppm)	depósito (g/m ²)	% de extraíble	rub-off a la salida de la máquina	rub-off 2 días a 25°C	rub-off 2 días a 50°C y con el 70% HR	rub-off 8 días a 25°C	rub-off 8 días a 50°C y con el 70% HR	rub-off 25 días a 25°C	rub-off 25 días a 50°C y con el 70% HR
Ej. 1 bis	2,5	50	1,21	2	10+	10	10	10	10	10	10
Ej. 3	2.5	50	1,16	1,6	7	10	10	10	10	10	10

10 La tabla 4' anterior muestra una mejora en términos de adherencia, de resistencia mecánica y de cohesión a la salida de la máquina de los revestimientos obtenidos por la presente invención, ej. 1 bis comparados con el ejemplo comparativo EC 3, cuyo aditivo es la base de Nanocone VN 10.000.

15

REIVINDICACIONES

1. Composición de silicona líquida de recubrimiento a una velocidad superior o igual a 100 m/min., sobre soportes flexibles fibrosos o no y susceptibles de reticular para formar un revestimiento antiadherente e hidrófugo, que comprende una base de silicona capaz de endurecer por unas reacciones de poliadición, radicalares o catiónicas que comprenden por 100 partes en peso de base de silicona, de 1 a 40 partes en peso, preferentemente de 1 a 30, preferentemente de 3 a 20 partes en peso de un aditivo constituido esencialmente:
- 5
- I. del 1 al 80% en peso, o del 5 al 80% en peso, o también del 10 al 50% en peso, preferentemente del 10 al 45% en peso de carga particular silícea, preferentemente nanométrica, tratada por al menos un agente de compatibilización,
- 10
- II. del 95 al 20% en peso, preferentemente del 90 al 55% en peso de al menos un aceite de silicona que tiene una viscosidad η_{II} en mPa.s a 25°C tal como, en el orden creciente, preferentemente:
- 15
- $8.000 \leq \eta_{II} \leq 2.000.000$
- $8.000 \leq \eta_{II} \leq 500.000$
- $8.000 \leq \eta_{II} \leq 100.000$
- 20
- III. y eventualmente de al menos un aceite de silicona de viscosidad η_{III} inferior o igual a 8000 mPa.s a 25°C; estando la carga particular silícea dispersa en el aceite de silicona II, eventualmente completada por el aceite de silicona III;
- 25
- teniendo esta composición una viscosidad global inferior o igual a 5000 mPa.s a 25°C, preferentemente inferior o igual a 2000 mPa.s a 25°C.
- 30
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que se prepara mezclando el aditivo con la base de silicona, efectuándose dicha mezcla de manera progresiva y con o sin predilución en un aceite de silicona fluido que compone la base de silicona.
- 35
3. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la carga particular silícea tratada se obtiene a partir de la sílice y/o de las cargas silíceas semi-reforzantes, tales como las tierras de diatomeas o de cuarzo triturado a las que se vuelve a añadir un agente de compatibilización seleccionado entre:
- 40
- los silazanos, preferentemente los disilazanos;
- los (ciclo)siloxanos hidroxilados di o preferentemente monofuncionales;
- 45
- las aminas, preferentemente el amoníaco y/o las alquilaminas, siendo la dietilamina particularmente preferida;
- siendo preferidos los ácidos orgánicos, los ácidos fórmico y/o acético;
- 50
- los clorosilanos,
- unos compuestos organosilíceos tales como unos organoclorosilanos, unos diorganociclopolisiloxanos, unos hexaorganodisiloxanos, unos hexaorganodisilazanos o unos diorganociclopolisilazanos,
- 55
- y sus mezclas;
- siendo particularmente preferidos el hexametildisilazano (HMDZ), asociado o no con diviniltetrametil-disilazano.
- 60
4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que la sílice es una sílice de pirogenación, de superficie específica BET comprendida entre 50 y 400 m²/g y un diámetro medio comprendido entre 5 y 500 nm, preferentemente entre 5 y 50 nm y, más preferiblemente aún, entre 10 y 20 nm.
- 65
5. Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que la sílice es una sílice coloidal, preparada por hidrólisis/condensación de silicato de metales alcalinos o de alquilo, dispersa en un aceite de silicona, preferentemente funcional, y más preferiblemente aún funcionalizada por unas unidades capaces de reaccionar con la base de silicona y/o con el aceite (II) y/o con el eventual aceite (III).
6. Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la base de silicona comprende al menos un poliorganosiloxano POS, siendo dicho o dichos POS seleccionados entre los poliorganosiloxanos POS que tienen una viscosidad η en mPa.s a 25°C tal que:

→ $50 \leq \eta \leq 100.000$

→ preferentemente $100 \leq \eta \leq 10.000$

5 → y, más preferiblemente aún $150 \leq \eta \leq 2.000$.

7. Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la base de silicona es una base de silicona que comprende al menos un aceite de silicona con unidades $\equiv\text{Si}$ -alqueno (preferentemente $\equiv\text{Si}$ -vinilo(Vi)) y al menos un reticulante R que comprende unas unidades $\equiv\text{Si}$ -H capaces de reaccionar juntas por poliadición y por que, frente a la base de silicona, incluyendo el reticulante R, adicionada del aditivo, la relación molar $\equiv\text{Si}$ -H / $\equiv\text{Si}$ -alqueno (Vi), es tal que:

$1,0 \leq \equiv\text{Si}$ -H / $\equiv\text{Si}$ -alqueno (Vi) ≤ 5

15 preferentemente $1,4 \leq \equiv\text{Si}$ -H / $\equiv\text{Si}$ -alqueno (Vi) ≤ 4 .

8. Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, para aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad de un revestimiento de silicona antiadherente e hidrófugo recubierto sobre un soporte flexible fibroso o no, susceptible de ser obtenido por reticulación de esta composición.

9. Procedimiento de preparación de un baño de recubrimiento a base de la composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, estando este baño destinado a una máquina de recubrimiento a una velocidad superior o igual a 100 m/min., caracterizado por que consiste esencialmente en mezclar los componentes tales como se definen en al menos una de las reivindicaciones 1 a 7.

10. Soporte revestido de un revestimiento obtenido a partir de la composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se selecciona entre los soportes flexibles de papel, cartón o análogos, los soportes flexibles fibrosos tejidos o no, los soportes flexibles que comprenden polietileno y/o polipropileno y/o poliéster y/o policloruro de vinilo, y/o los soportes flexibles imprimibles térmicamente.

11. Utilización de un aditivo de silicona que comprende del 1 o el 5 al 80% en peso, o también del 10 al 50% en peso, preferentemente del 10 al 45% en peso de carga particular, preferentemente nanométrica, en un aceite de silicona preferentemente reactivo, para aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad de un revestimiento de silicona antiadherente e hidrófugo recubierto sobre un soporte flexible fibroso o no, susceptible de ser obtenido por reticulación por unas reacciones de poliadición, radicalares o catiónicas de una composición de silicona líquida de recubrimiento a una velocidad superior o igual a 100 m/min. tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8.

12. Procedimiento de producción de revestimientos siliconados reticulados antiadherentes y/o hidrófugos, sobre soportes flexibles, caracterizado por que consiste esencialmente en utilizar la composición de silicona líquida de recubrimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, en una máquina industrial de recubrimiento a una velocidad superior o igual a 100 m/min.

13. Procedimiento para aumentar conjuntamente el agarre a la salida de la máquina de recubrimiento, la resistencia mecánica y la reactividad de un revestimiento de silicona antiadherente e hidrófugo recubierto sobre un soporte flexible fibroso o no, en el que se reticula una composición de silicona líquida de recubrimiento a una velocidad superior o igual a 100 m/min,

comprendiendo dicha composición de silicona líquida una base de silicona capaz de endurecerse mediante reacciones de poliadición, radicalares o catiónicas que comprenden por 100 partes en peso de base, de 1 a 40 partes en peso, preferentemente de 1 a 30, preferentemente de 3 a 20 partes en peso de un aditivo constituido esencialmente:

I. del 1 al 80% en peso, o del 5 al 80% en peso, o también del 10 al 50% en peso, preferentemente del 10 al 45% en peso de carga particular silíceo, preferentemente nanométrica, tratada por al menos un agente de compatibilización,

II. del 95 al 20% en peso, preferentemente del 90 al 55% en peso de al menos un aceite de silicona que tiene una viscosidad η_{II} en mPa.s a 25°C tal como, en el orden creciente, preferentemente:

- $8.000 \leq \eta_{II} \leq 2.000.000$

- $8.000 \leq \eta_{II} \leq 500.000$

- $8.000 \leq \eta_{II} \leq 100.000$

III. y eventualmente de al menos un aceite de silicona de viscosidad inferior o igual a 8000 mPa.s a 25°C;

estando la carga particular silíceas dispersa en el aceite de silicona II, eventualmente completada por el aceite de silicona III;

5 teniendo esta composición una viscosidad global inferior o igual a 5000 mPa.s a 25°C, preferentemente inferior o igual a 2000 mPa.s a 25°C.

10 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la composición es tal como se define en al menos una de las reivindicaciones 2 a 8, y por que el soporte es tal como se define en la reivindicación 10.