

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 213**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

C09D 183/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2011 PCT/EP2011/054333**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11117230**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2011 E 11709715 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2563870**

54 Título: **Composición de silicona reticulable para la realización de revestimientos anti-adherentes para soportes flexibles y aditivo promotor de adherencia contenido en esta composición**

30 Prioridad:

22.03.2010 FR 1001125

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

27.09.2017

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE (100.0%)
21 Avenue Georges Pompidou
69003 Lyon, FR**

72 Inventor/es:

**MARROT, SÉBASTIEN;
WHITE, JOHN;
FEDER, MICHEL y
MAGD, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 634 213 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 reticulable para la realización de revestimientos anti-adherentes para soportes flexibles y aditivo promotor de adherencia contenido en esta composición

5 El campo de la invención es el de las composiciones de siliconas reticulables o reticuladas, susceptibles de ser utilizadas, en particular, para formar un revestimiento o una película hidrófuga y anti-adherente para soportes flexibles, por ejemplo de papel o análogos y en forma de películas de polímero natural o sintético.

10 Estas composiciones de siliconas antiadherentes, endurecibles, se aplican sobre tales soportes, a fin de facilitar la retirada de materias adhesivas contraencoladas de manera reversible sobre estos soportes.

15 Estas composiciones de silicona líquidas se aplican sobre las películas soportes en unos dispositivos industriales de recubrimiento que comprenden unos cilindros que funcionan a velocidad muy alta (por ejemplo 600 m/min). Está claro que en estos procedimientos de recubrimiento a velocidad muy alta, la viscosidad de la composición de silicona líquida de recubrimiento debe ser minuciosamente adaptada a las condiciones de realización de recubrimiento.

20 En la práctica, el porcentaje de depósito de silicona anti-adherente está comprendido entre 0,1 y 2, preferentemente entre 0,3 y 1 g/m², lo que corresponde a grosores del orden del micrómetro. Una vez aplicada sobre el soporte flexible, la composición de silicona reticula para formar un revestimiento sólido de silicona (por ejemplo elastómero) anti-adherente y/o hidrófugo.

25 Teniendo en cuenta unas cadencias industriales de recubrimiento a velocidad muy alta, la cinética de reticulación debe ser extremadamente rápida para conducir a una reticulación correcta, es decir que las películas de silicona anti-adherentes deben reticularse suficientemente para poder cumplir lo mejor posible su función de anti-adherencia y poseer las cualidades mecánicas deseadas. La apreciación de la calidad de la reticulación del revestimiento de silicona anti-adherente puede llevarse en cabo en particular a través de la dosificación de los compuestos extraíbles no reticulados, cuya cantidad debe ser lo más reducida posible. Por ejemplo, el porcentaje de extraíbles es preferiblemente inferior al 5%, en condiciones industriales normales de reticulación.

30 La anti-adherencia de la cara externa libre del revestimiento de silicona se expresa a través de la fuerza de despegado, que debe ser débil y controlada, para el elemento destinado a disponerse sobre el soporte revestido por la película anti-adherente. Clásicamente, este elemento puede ser la cara adhesiva de una etiqueta o de una cinta del mismo nombre.

35 Así, además de esta anti-adherencia débil y controlada, la adherencia del revestimiento de silicona sobre su soporte debe ser muy elevada. Esta propiedad de adherencia se aprecia por ejemplo con la ayuda del ensayo de comercialización de "rub off", que consiste en frotar la superficie del revestimiento con el dedo y en medir el número de pasos sucesivos antes de la degradación del revestimiento.

40 Es también importante que estas composiciones de silicona de recubrimiento, reticulables por hidrosililación, es decir Si-H/Si-Vi, tengan una duración de vida útil a temperatura ambiente lo más larga posible, cuando están en forma de baño de recubrimiento en las máquinas industriales de recubrimiento.

- 45 Los soportes flexibles recubiertos de una película de silicona anti-adherente pueden ser, por ejemplo:
- un papel o una película de polímero de tipo poliolefina (policloruro de vinilo (PVC), polipropileno o polietileno) o de tipo poliéster (polietilentereftalato o PET),
 - 50 - una cinta adhesiva cuya cara interna se recubre de una capa de adhesivo sensible a la presión y cuya cara externa comprende el recubrimiento de silicona anti-adherente;
 - o una película de polímero de protección de la cara adhesiva de un elemento autoadhesivo o adhesivo sensible a la presión.

55 Por razones evidentes de seguridad de manipulación y de toxicidad, se pretenden en la presente invención unas composiciones de silicona ventajosamente sin disolvente.

60 Más allá de este aspecto, es preferible que, desde un punto de vista económico, estas composiciones de silicona de recubrimiento ventajosamente sin disolvente puedan utilizarse sobre equipos industriales estándares de recubrimiento adaptados a soportes flexibles de papel. Esto supone que dichas composiciones tengan una viscosidad relativamente baja (por ejemplo inferior o igual a 1000 mPa.s) para facilitar su manipulación, para tener una buena calidad de recubrimiento y para reducir el problema de formación de neblina ("misting") que aparece a las altas velocidades de recubrimiento industriales.

65 Otra restricción a tener en cuenta para la formulación de las composiciones de silicona líquidas de recubrimiento es

que el coeficiente de fricción del recubrimiento de elastómero de silicona reticulado sea controlable, a fin de facilitar las operaciones de enrollado/desenrollado de los soportes flexibles de polímero (en particular de poliéster tal como el PET), útiles como "liners" para etiquetas.

5 Es importante para esta aplicación que el revestimiento de silicona elastómero no perjudique ni al aspecto liso, ni a la transparencia, ni a las propiedades mecánicas del soporte. El aspecto liso y las propiedades mecánicas son necesarios para una extracción de precisión a muy alta velocidad. La transparencia es deseable para la inspección de la regularidad de la película a muy alta velocidad, con la ayuda de detectores ópticos.

10 En un revestimiento anti-adherente, el control de la fuerza de despegado es importante. Ventajosamente, este control debe ser efectivo a baja y a alta velocidad. El equilibrio entre las fuerzas de despegado a baja velocidad y las fuerzas de despegado a alta velocidad se denomina comúnmente el perfil de anti-adherencia.

15 Más allá de las propiedades evocadas anteriormente para cualquier soporte, conviene antes de nada que la adherencia o el agarre del revestimiento de silicona sobre el soporte (traducida por la resistencia a la abrasión "rub-off") sea óptima y estable en el tiempo, esto incluso en presencia del adhesivo de la etiqueta.

Ahora bien, en el ámbito de la invención, interesa más especialmente la optimización de este parámetro de adherencia o de agarre de revestimiento de silicona sobre el soporte, sin perjuicio de las otras especificaciones.

20 Se conoce mediante la solicitud EP1594693-A2, unas composiciones de silicona anti-adherentes que tienen una adhesión mejorada sobre soportes de papel o polímero y que comprenden unos poliorganosiloxanos lineales alquencilados M^{VI}_{2-5} $D_{50-1000}$ $T_{a^{m} \geq 0}$ $M_{0-0,5}$, unos poliorganosiloxanos lineales con unidades hidrogenosiloxilo ($\equiv Si-H$), un catalizador de platino, un inhibidor de reticulación y, a título de aditivo promotor de adherencia, uno de los poliorganosiloxanos de tipo MD_xM portador de injertos funcionales de tipo epoxi, oxirano o carboxi. Más
25 precisamente, este aditivo puede de tipo $M[D^{AGE}]_x D'M$ [AGE=alilglicidiléter] ou $M[D^{alcoxisilil}]_x [D^{carboxi}]_y D'M$, con D' = unidad hidrogenosiloxilo ($\equiv Si-H$). Este aditivo presenta el inconveniente principal de no poder ser formulado con los aceites reticulantes clásicos de unidades hidrogenosiloxilos. En efecto, cuando este tipo de aditivo se formula con un
30 aceite de silicona reticulante con unidades hidrogenosiloxilos, aparecen unos fenómenos de turbidez y de separación de la mezcla en la formulación.

En este contexto, la presente invención tiene como objetivo esencial proponer nuevas composiciones de silicona líquidas de recubrimiento, ventajosamente sin disolvente, reticulables en revestimiento anti-adherente y/o hidrófugo para soporte flexible, de manera instantánea y que conduce a revestimientos de silicona reticulados de muy buena
35 calidad, en particular en términos de agarre/adherencia sobre el soporte (ningún fenómeno de "tub-off") y de perfil de anti-adherencia (fuerza de despegado a alta velocidad suficientemente elevada), estas últimas propiedades resultan en particular de un aditivo promotor de adherencia.

Otro objetivo esencial de la invención es proponer nuevas composiciones de silicona líquidas de recubrimiento, ventajosamente sin disolvente, reticulables rápidamente en revestimiento anti-adherente y/o hidrófugo para soportes flexibles, y que comprende un aditivo promotor de adherencia al mismo tiempo eficaz y sin efecto nefasto sobre la
40 conservación de dichas composiciones.

Otro objetivo esencial de la invención es proponer nuevas composiciones de silicona líquidas de recubrimiento, aditivadas con un promotor de adherencia perfeccionado, ventajosamente sin disolvente, reticulables rápidamente en revestimiento anti-adherente y/o hidrófugo para soportes flexibles, tales como papeles o películas de polímeros de tipo poliolefina (policloruro de vinilo (PVC), polipropileno o polietileno) o de tipo poliéster (polietilentereftalato –
45 PET-).

Otro objetivo esencial de la invención es proponer nuevas composiciones de silicona líquidas de recubrimiento, aditivadas por un promotor de adherencia perfeccionado, que permite preparar un revestimiento reticulado sobre uno flexible que tiene:

* por un lado, una reticulación suficiente para tener unas propiedades mecánicas y de adherencia del "coating" convenientes,
55

* y por otro lado, un porcentaje bajo de extraíbles para una buena permanencia de las propiedades antiadherentes favorables en particular para la preparación y la utilización de las etiquetas adhesivas procedentes de estos complejos.
60

Otro objetivo esencial de la invención es proponer nuevas composiciones de silicona líquidas de recubrimiento, aditivadas por un promotor de adherencia perfeccionado, ventajosamente sin disolvente, reticulables en revestimiento anti-adherente y/o hidrófugo para soportes flexibles, efectuándose esta reticulación rápidamente a temperatura moderada, estando estas composiciones por otro lado dotadas de largas duraciones de vida útil en
65 baño, a temperatura ambiente.

Otro objetivo esencial de la invención es proponer nuevas composiciones de silicona líquidas de recubrimiento, aditivadas por un promotor de adherencia perfeccionado, reticulables en revestimiento anti-adherente y/o hidrófugo para soporte flexible, fáciles de preparar y económicas.

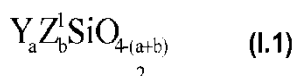
- 5 Otro objetivo esencial de la invención es proponer un nuevo promotor de adherencia perfeccionado, al menos tan eficaz como los promotores conocidos y sin efecto perjudicial sobre la conservación de la composición.

10 Otro objetivo esencial de la invención es proponer un nuevo procedimiento de realización de un revestimiento, hidrófugo y anti-adherente, sobre un soporte flexible (por ejemplo un papel o un polímero), que tiene más especialmente unas propiedades mejoradas de agarre ("rub-off") en particular gracias a un aditivo promotor de adherencia, y que satisface al mismo tiempo las exigencias de control del perfil de la fuerza de despegado, de bajo porcentaje de extraíbles y de coeficiente de fricción apropiado, todo con una composición de partida ventajosamente sin disolvente, de viscosidad compatible con el revestimiento de alta velocidad sin "misting".

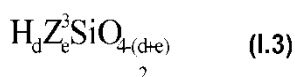
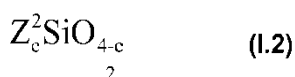
15 Otro objetivo esencial de la invención es proponer un nuevo procedimiento para aumentar el agarre (es decir la resistencia a la abrasión) de un revestimiento de silicona reticulado/endurecido, hidrófugo y anti-adherente, aplicado sobre cualquier soporte (por ejemplo papel o polímero), y obtenido a partir de una composición de silicona susceptible de reticular/endurecer por poliadición y que comprende un aditivo promotor de adherencia perfeccionado y eficaz.

20 Otro objetivo esencial de la invención es proponer un nuevo soporte flexible (por ejemplo papel o polímero), que presenta al menos un revestimiento, hidrófugo, anti-adherente, a base de una composición de silicona reticulada/endurecida por poliadición, y que presenta excelentes propiedades de agarre ("rub-off"), de control del perfil de la fuerza de despegado, de dureza (% extraíbles) y de coeficiente de fricción apropiado, todo partiendo de una composición de partida ventajosamente sin disolvente, de viscosidad compatible con el revestimiento a alta velocidad sin "misting".

25 Estos objetivos, entre otros, se alcanzan mediante la presente invención, que se refiere en primer lugar a una nueva composición de silicona A que comprende una base de silicona B susceptible de reticular o endurecer por poliadición, caracterizada por que comprende al menos un aditivo X que reticula y un promotor de adherencia que comprende al menos un poliorganosiloxano C constituido de las unidades siloxilos (I.1) a (I.3) de fórmulas siguientes:



35



40 en las que:

- a= 1 o 2, b= 0, 1 o 2 y a+b= 1, 2 o 3;

- c = 1, 2 o 3

45

- d= 1 o 2, e= 0, 1 o 2 y d+e= 1, 2 o 3

50 - Y representa independientemente un grupo hidrocarbonado epoxifuncional que comprende eventualmente uno o varios heteroátomos tal como un átomo de oxígeno, preferentemente que tiene de 2 a 20 átomos de carbono incluidos y, más preferiblemente, también seleccionado entre el grupo constituido por un alquilglicidiléter, un epoxialquilo lineal, ramificado y/o cíclico, un epoxialquenilo lineal, ramificado y/o cíclico y un glicidil-éster de ácido carboxílico;

55 - Z¹, Z² y Z³ representan, independientemente los unos de los otros, un grupo hidrocarbonado monovalente, que tiene de 1 a 30 átomos de carbono que comprende eventualmente uno o varios heteroátomos y preferentemente seleccionado entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos y los grupos arilo, y aún más preferiblemente seleccionado entre el grupo constituido por un radical metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo,

60 - comprendiendo dicho poliorganosiloxano C, por molécula, al menos una unidad siloxilo (I.1) portadora de grupos hidrocarbonados epoxifuncionales y al menos tres unidades siloxilos (I.3) portadoras de grupos hidrogenosiloxilos, y

- el contenido en unidades siloxilos (I.1) está comprendido entre 10 y 80 mmoles para 100 g de poliorganosiloxano C, y más preferiblemente comprendido entre 20 y 60 mmoles para 100 g de poliorganosiloxano C.

5 Es mérito de los inventores haber elaborado un nuevo aditivo X reticulante y promotor de adherencia particularmente eficaz que comprende un poliorganosiloxano C que comprende:

- unas unidades siloxilos funcionalizados epoxi, y

10 - al menos tres unidades hidrogenosiloxilos.

Así, se ha descubierto de manera muy fortuita e inesperada, que manteniendo el contenido en unidades siloxilos funcionalizado epoxi (I.1) del poliorganosiloxano C tal como se reivindica, entonces el aditivo según la invención no presenta más problemas de formación de turbiedad y de separación de la mezcla cuando ésta se formula con unos aceites de silicona reticulantes estándares y habitualmente utilizados en el campo técnico de la invención.

15 Presenta también la ventaja de conservarse de manera prolongada, en un estado líquido, no gelificado, adecuado para utilizarse en una composición a depositar sobre un soporte para formar un revestimiento anti-adherente.

20 Cabe señalar que las propiedades de agarre sobre soporte son aún más positivas si perduran durante un tiempo suficientemente largo, al menos de algunos días hasta algunas semanas, en condiciones severas de humedad y/o de temperatura. Esta durabilidad es aún más notable si se observa también cuando el revestimiento anti-adherente está en contacto con el adhesivo, en particular cuando este es un acrílico.

25 Gracias a la invención, los revestimientos obtenidos tienen no sólo un excelente agarre ("rub-off"), sino que también están dotados de una fuerza de despegado suficientemente elevada a gran velocidad y de buenas propiedades mecánicas y físicas (aspecto liso, transparencia y buen coeficiente de fricción).

30 Los rendimientos alcanzados gracias a la invención en términos de calidad de la reticulación por poliadición: reactividad/nivel de reticulación/cinética, son muy interesantes como lo demuestran los bajos porcentajes de extraíbles obtenidos, por lo que se refiere a la reactividad y al nivel de reticulación.

35 El revestimiento obtenido es particularmente adherente sobre el soporte, y permite aportar la propiedad de anti-adherencia ("reléase") frente a adhesivos de tipo adhesivos sensibles a la presión, y presenta una excelente resistencia mecánica al contacto prolongado con estos adhesivos, incluso acrílicos.

40 Estas características ventajosas son particularmente explotables para realizar la anti-adherencia de soportes flexibles, por ejemplo de papel o de polímero, útiles, por ejemplo, como "liners" de etiquetas autoadhesivas (adhesivo sensible a la presión), que se presenta en forma de rodillos o de bobinas de películas por ejemplo fabricados a muy alta velocidad.

45 Esto es aún más interesante si estos resultados se obtienen con una composición de silicona, cuyo comportamiento reológico de la composición de silicona no está afectado (no es demasiado viscosa), de manera que es perfectamente apta para ser recubierta sobre cualquier soporte y en particular sobre cualquier soporte flexible y que está poco o nada sujeto al "misting" en condiciones industriales de recubrimiento.

50 Además, las composiciones de silicona de recubrimiento según la invención pueden ser ventajosamente "sin disolvente". Esto significa que están libres de disolventes y, en particular, sin disolvente orgánico. Se concibe fácilmente las ventajas que esto proporciona tratándose de la higiene y de la seguridad.

Según un modo de realización preferido, el contenido en unidades siloxilo (I.3) es inferior o igual a 1,6 mol para 100 g de poliorganosiloxano C y preferentemente comprendido entre 0,1 y 1,5 mol para 100 g de poliorganosiloxano C.

55 Según otro modo de realización preferido, el número N1 de unidades siloxilo (I.1) portadores de grupos hidrocarbonados epoxifuncionales y el número N3 de unidades siloxilo (I.3) responden a las condiciones siguientes:

- $1 \leq N1 \leq 10$ y preferentemente $1 \leq N1 \leq 5$, y

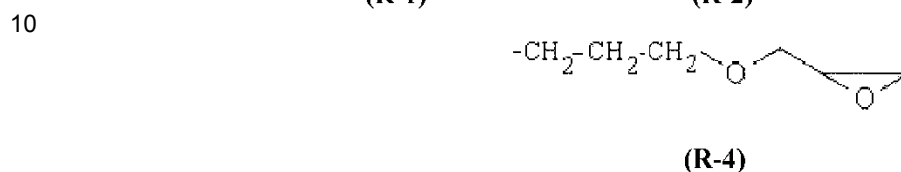
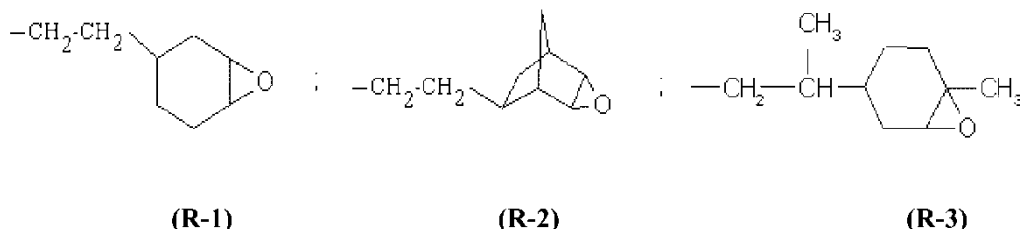
- $3 \leq N3 \leq 20$ y preferentemente $5 \leq N3 \leq 20$

60 Es particularmente ventajoso que el número total N de unidades siloxilo (I.1) a (I.3) del poliorganosiloxano C esté comprendido entre 10 y 25.

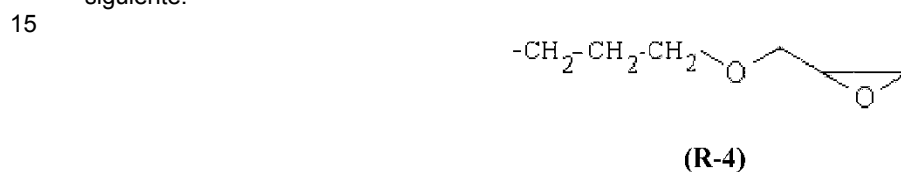
65 Preferentemente, el poliorganosiloxano C tiene una viscosidad (a 25°C) comprendida entre 5 y 100 mPa.s y preferentemente entre 5 y 50 mPa.s.

Todas las viscosidades en cuestión en el presente documento corresponden a una magnitud 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.

5 Preferentemente, para la unidad siloxilo (I.1) Y se selecciona entre el grupo constituido por los grupos (R-1) a (R-4) de fórmulas siguientes:

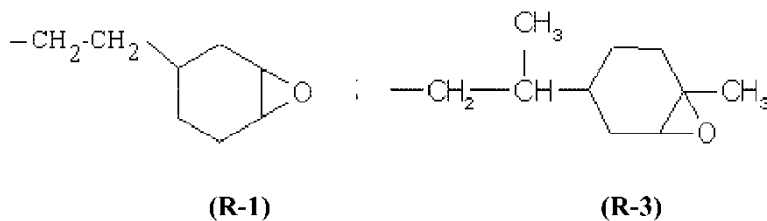


Según un modo de realización particularmente preferido, la unidad siloxilo (I.1) Y es el grupo (R-4) de fórmula siguiente:



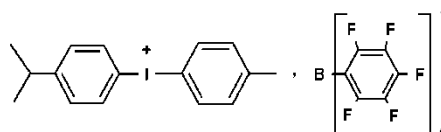
En todo el presente documento, se referirá a elementos de nomenclatura clásica para designar las unidades siloxilo M, D, T, Q de los poliorganosiloxanos. Como trabajo de referencia, se puede citar: NOLL "Chemistry and Technology of Silicones", capítulo 1.1, páginas 1-9, Academic Press, 1968 – 2ª edición.

20 Para mejorar aún más los rendimientos de agarre del poliorganosiloxano C, cuando la unidad siloxilo (I.1) se selecciona entre el grupo constituido por los grupos:



25 el aditivo X y promotor de adherencia puede comprender al menos un fotocebadador (por ejemplo catiónico), seleccionado preferentemente entre los boratos de onio, más preferiblemente entre los boratos de yodonio y/o los boranos.

30 A título de ejemplo de fotocebadador, se puede citar el que corresponde a la fórmula:



35 Para más detalles sobre los boratos de onio apropiados, se referirá, por ejemplo, a las solicitudes de patente o las patentes siguientes: US-B-6.864.311; US-B-6.291.540; US-B-5.468.902.

El fotocebadador está ventajosamente diluido en un disolvente prático, por ejemplo el alcohol isopropílico. El porcentaje de dilución está por ejemplo comprendido entre 10 y el 30%, en particular igual al 20% +/- 2.

En el caso en el que la composición comprende un fotocebador, el revestimiento puede someterse a una exposición térmica y/o actínica, por ejemplo UV, para acelerar la reacción.

5 Para más detalles sobre los boranos apropiados, se hará referencia, por ejemplo, a las solicitudes de patente o a las patentes siguientes: US-B-6,743,883; US-A-2004-0048975.

Según un modo de realización preferido, el aditivo X promotor de adherencia es una mezcla límpida y homogénea que comprende, con respecto al peso total del aditivo X:

10 - de 1 a 100 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano C, y

- de 99 a 0 partes en peso de al menos un aceite de silicona reticulante D que comprende, por molécula, al menos tres átomos de hidrógeno unidos al silicio.

15 Preferentemente, la base de silicona B comprende:

(A) al menos un poliorganosiloxano alquenilado E que comprende al menos dos unidades siloxilo (I.4) de fórmula siguiente:



- en la que:

25 - a 1 o 2, b= 0, 1 o 2 y a+b= 1, 2 o 3;

- W representa, independientemente, un grupo alquenilo, que tiene preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono y, más preferiblemente aún, un grupo vinilo o alilo, y

30 - Z representa, independientemente, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y se selecciona preferentemente entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos y los grupos arilos, y aún más preferiblemente seleccionado entre el grupo constituido por un radical metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo,

35 (B) eventualmente al menos un aceite de silicona reticulante D' que comprende por molécula al menos tres átomos de hidrógeno unidos al silicio,

(C) al menos un catalizador F de poliadición, preferentemente un compuesto de al menos un metal que pertenece al grupo del platino;

40 (D) eventualmente al menos un inhibidor de reticulación G;

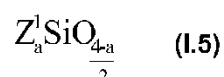
(E) eventualmente un sistema modulador de adherencia H;

45 (F) eventualmente al menos un diluyente I;

(G) eventualmente al menos un aditivo anti-neblina J,

(H) eventualmente al menos una resina poliorganosiloxano K, y

50 (I) eventualmente al menos un poliorganosiloxano L no funcionalizado constituido de las unidades siloxilo (I.5) de fórmula:

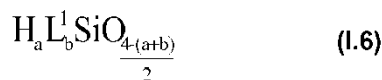


55 en la que:

- a=0, 1, 2 o 3,

60 - Z¹ representa, independientemente, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y seleccionado preferentemente entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos y los grupos arilo, y aún más preferiblemente seleccionado entre el grupo constituido por un radical metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo.

Los aceites de silicona reticulantes D y D' son preferentemente unos poliorganosiloxanos que comprenden unas unidades siloxilo de fórmulas (I.6) y eventualmente (I.7) siguientes:



5



en la que:

10

- a= 1 o 2, b= 0, 1 o 2 y a+b= 1, 2 o 3;

- H representa un átomo de hidrógeno,

15

- L¹ representa, independientemente, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y preferentemente seleccionado entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos y los grupos arilo, y aún más preferiblemente seleccionado entre el grupo constituido por un radical metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo, y

20

- c=0, 1, 2 o 3,

- Z¹ representa, independientemente, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y preferentemente seleccionado entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos y los grupos arilo, y aún más preferiblemente seleccionado entre el grupo constituido por un radical metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo.

25

La viscosidad dinámica η_d (a 25°C) de estos aceites de silicona reticulantes D y D' es superior o igual a 5, preferentemente superior o igual a 10 y más preferiblemente aún, comprendida entre 20 y 1000 mPa.s.

30

Los aceites de silicona reticulantes D y D' pueden presentar una estructura lineal, ramificada o cíclica. El grado de polimerización es superior o igual a 2. Más generalmente, es inferior a 5000.

Unos ejemplos de unidades hidrogenosiloxilo de fórmula (I.6) son:

35

- M': H(CH₃)₂SiO_{1/2},

- D': HCH₃SiO_{2/2}, y

- D' con grupo fenilado: H(C₆H₅)SiO_{2/2}.

40

Unos ejemplos de aceites de silicona reticulantes D y D' son:

- M₂'D_xD_y': los dimetilpolisiloxanos de extremos hidrogenodimetilsililo, poli(dimetilsiloxano)(metilhidrogenosiloxi) α,ω -dimetilhidrogeno-siloxano,

45

- M₂D_xD_y': los copolímeros con unidades dimetil-hidrogenometilpolisiloxanos (dimetilo) con extremos trimetilsililo,

- M₂'D_xD_y': los copolímeros con unidades dimetil-hidrogenometilpolisiloxano con extremos hidrogenodimetilsililo,

50

- M₂'D_x': los hidrogenometilpolisiloxanos con extremos trimetilsililo,

- D'₄: los hidrogenometilpolisiloxanos cíclicos,

55

siendo x e y unos números enteros o decimales (valor medio) que varían según la estructura utilizada, determinados según las técnicas habituales del campo técnico.

Es ventajoso que el poliorganosiloxano alquenilo E tenga una viscosidad (a 25°C) al menos igual a 10 mPa.s, preferentemente comprendido entre 50 y 1000 mPa.s.

60

El poliorganosiloxano alquenilo E puede presentar una estructura lineal, ramificado o cíclico. Su grado de polimerización está, preferentemente, comprendido entre 2 y 5000. Unos ejemplos de unidades siloxilo de fórmula

(I.4) son la unidad vinildimetilsiloxano, la unidad vinilfenilmetilsiloxano y la unidad vinilsiloxano.

Unos ejemplos de poliorganosiloxanos (I.4) son los dimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsililo, los copolímeros metilvinildimetilpolisiloxanos con extremos trimetilsililo, los copolímeros metilvinildimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsililo, los metoxivinilpolisiloxanos cíclicos.

Los catalizadores F de poliadición son también bien conocidos. Se utilizan, preferentemente, los compuestos de platino y de rodio. Se puede, en particular, utilizar los complejos de platino y de un producto orgánico descrito 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 F generalmente preferido es el platino. En este caso, la cantidad ponderal de catalizador F, calculada en peso de platino-metal, está generalmente comprendida entre 2 y 400 ppm, preferentemente entre 5 y 200 ppm basado en el peso total de los poliorganosiloxanos C, D, D' y E.

Una de las ventajas de la composición según la invención es que se puede utilizar un porcentaje muy bajo en catalizador de tipo platino, es decir con niveles próximos a 30 ppm basados en el peso total de los poliorganosiloxanos C, D, D' y E.

Según un modo de realización particular, las cantidades de los constituyentes son tales que la relación molar $[\equiv\text{SiH}]/[\equiv\text{SiAlqueno}]$ está comprendida entre 1 y 7 y preferentemente entre 1 y 5, con:

- $[\text{SiH}]$ = número total de mol de unidades siloxilos que comprenden un átomo de hidrógeno unido al silicio, y

- $[\text{SiAlqueno}]$ = número total de mol de unidades siloxilos que comprenden un radical alqueno unido al silicio.

El inhibidor de reticulación G (o reductor de la reacción de adición) puede por su parte seleccionarse entre los compuestos siguientes:

- un poliorganosiloxano, ventajosamente cíclico, y sustituido por al menos un alqueno, siendo el tetrametilviniltetrasiloxano particularmente preferido,

- la piridina,

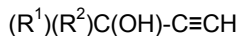
- las fosfinas y los fosfitos orgánicos,

- las amidas insaturadas,

- los maleatos alquilados,

- y los alcoholes acetilénicos.

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



fórmula en la que:

- R^1 es un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo;

- R^2 es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo;

- los radicales R^1 , R^2 y el átomo de carbono situado en la a del triple enlace pueden eventualmente formar un anillo;

- el número total de átomos de carbono contenido en R^1 y R^2 es de al menos 5, preferentemente de 9 a 20.

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

* el etinil-1-ciclohexanol 1;

* el metil-3 dodecino-1 ol-3;

* el trimetil-3,7,11 dodecino-1 ol-3;

* el difenil-1,1 propino-2 ol-1;

* el etil-3 etil-6 nonino-1 ol-3;

5

* el metil-3 pentadecino-1 ol-3.

Estos alcoholes α -acetilénicos son productos del mercado.

10 Tal inhibidor de reticulación está presente a razón de 3000 ppm como máximo, preferentemente a razón de 100 a 2000 ppm con respecto al peso total de los organopolisiloxanos poliorganosiloxanos C, D, D' y E.

15 El sistema modulador de adherencia H se selecciona 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:

* de 96 a 85 partes en peso de al menos una resina de poliorganosiloxano (A) de tipo: MD^{Vi}Q, MM^{Vi}Q, MD^{Vi}T, M[M^{Hexenilo}]Q, o M[M^{Aliloxipropilo}]Q,

20 * de 4 a 15 partes en peso de al menos una resina (B) de tipo: MD'Q, MDD'Q, MDT', MQ, o MDQ.

Con

25 - T': HsiO_{3/2},

- D': H(CH₃)SiO_{2/2},

- M: (CH₃)₃SiO_{1/2}

30 - Q: SiO_{4/2}

- D: (CH₃)₂SiO_{2/2}

35 - D^{Vi}: (CH₃)(Vinil)SiO_{2/2}

- M: (CH₃)₃SiO_{1/2}

- M^{Vi}: (CH₃)₂(Vinil)SiO_{1/2}

40 - M^{Hexenilo}: (CH₃)₂(hexenilo)SiO_{1/2}

La composición puede también incluir otro aditivo promotor de adherencia. Este último se selecciona preferentemente entre los silanos epoxi-funcionales, preferentemente en el grupo que comprende:

45 - el (3,4-epoxiciclohexil)etiltriatoxi-silano [Coatosil® 1770],

- el Tris(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato [A-Link 597],

50 - el (gamma-glicidoxipropil)trimetoxisilano [Dynasilan® GLYMO],

- el (gamma-metacriloxipropil)trimetoxisilano [Dynasilan® MEMO],

55 - unos compuestos de siliconas que comprenden al mismo tiempo unos grupos SiVi y unos grupos epoxi funcionales, y

- sus mezclas.

60 Las concentraciones adecuadas de este otro aditivo promotor de adherencia están, por ejemplo, comprendidas entre el 0,5 y el 5%, preferentemente entre el 1 y el 3% en peso con respecto al peso total de la composición.

El diluyente 1 eventualmente presente en la composición se selecciona ventajosamente entre las α olefina, en particular las que comprenden de 4 a 15 átomos de carbono por molécula.

65 Se pueden incorporar a la composición otros aditivos funcionales. Estos aditivos se pueden seleccionar entre las cargas tales como, por ejemplo, unas microperlas de vidrio, unos agentes anti-neblina J o "anti-misting" bien conocidos en el campo técnico.

5 La preparación de la composición de silicona según la invención, utilizable en particular como base de recubrimiento para la realización de revestimientos anti-adherentes e hidrófugos, siendo esta composición del tipo de la definida anteriormente, consiste simplemente en mezclar los constituyentes según la invención con la ayuda de medios y de metodologías de mezcla conocidos por el experto en la técnica.

10 Estas composiciones se pueden utilizar también eventualmente para el tratamiento de soportes de papel, para aportar unas propiedades de anti-adherencia y con una resistencia mejorada del revestimiento de silicona frente a adhesivos agresivos (por ejemplo ciertos adhesivos sensibles a la presión "PSA: pressure sensitive adhesive" acrílicos).

15 En el plano cuantitativo, es ventajoso, según la invención, que la concentración en aditivo X reticulante y promotor de adherencia [expresada en % en peso con respecto a la masa total de la composición] esté comprendida entre 0,1 y 40, preferentemente entre 0,5 y 20 y más preferiblemente aún entre 1 y 18.

Otro objeto de la invención se refiere a un elastómero de silicona susceptible de obtenerse por reticulación y/o endurecimiento de la composición de silicona A según la invención y tal como se ha descrito anteriormente.

20 Según otro de sus aspectos, la invención se refiere a un procedimiento de realización de un revestimiento, hidrófugo y anti-adherente sobre un soporte, caracterizado por que consiste en aplicar sobre al menos una superficie de este soporte al menos una capa de la composición de silicona A según la invención y tal como se ha descrito anteriormente, y hacer de esta manera que esta capa reticule, preferentemente activándola por calentamiento.

25 La composición de silicona A según la invención puede depositarse sobre unos soportes flexibles de papel o de polímero. Por ejemplo, como soporte flexible, se pueden citar: las películas de polímero tales como las poliolefinas (por ejemplo polietileno, polipropileno, etc.), los poliésteres (por ejemplo PET, etc.), los papeles de tipo diversos (supercalandrado, estucado, etc.), los cartones, las hojas de celulosa o las hojas de metal. Los soportes flexibles de poliéster, por ejemplo del tipo PET revestidos de una capa anti-adherente de silicona, se utilizan como "liners" para unas etiquetas adhesivas.

30 Los medios y las metodologías de mezcla son conocidos por el experto en la técnica, ya se trate de composiciones sin disolvente o de emulsión.

35 Estas composiciones pueden aplicarse con la ayuda de dispositivos utilizados sobre las máquinas industriales de recubrimiento del papel, tales como una cabeza de recubrimiento de cinco rodillos, unos sistemas de láminas de aire o de barra igualadora, sobre unos soportes o materiales flexibles, después endurecidas por circulación en hornos-túneles calentados a 70-200°C; el tiempo de paso en estos hornos depende de la temperatura; este 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.

40 Dichas composiciones pueden ser depositadas sobre cualquier metal o sustrato flexible tal como papeles de tipo diversos (supercalandrado, estucado, etc.), cartones, hojas de celulosa, hojas de metal, películas de material plástico (poliéster, polietileno, polipropileno, etc.).

45 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.

50 Los materiales o soportes así recubiertos pueden ponerse en contacto ulteriormente con unas materias adhesivas cualquiera, cauchos, acrílicos u otros, sensibles a la presión. La materia adhesiva es entonces fácilmente despegable de dicho soporte o material.

55 Según otro de sus aspectos, la invención se refiere a un procedimiento de realización de un revestimiento, hidrófugo y anti-adherente sobre un soporte, preferentemente una película de polímero, más preferiblemente una película polímero de poliéster, caracterizado por que consiste en aplicar sobre este soporte al menos una capa de una composición de silicona tal como se ha definido anteriormente y hacer que esta capa reticule, preferentemente activándola por calentamiento.

60 Estas composiciones se pueden aplicar con la ayuda de dispositivos utilizados sobre las máquinas industriales de recubrimiento del papel tales como un cabezal de recubrimiento por ejemplo de cinco rodillos, unos sistemas de láminas de aire o de barra igualadora, sobre soportes o materiales flexibles, después endurecidas por circulación en horno-túneles calentados a 70-200°C; el tiempo de paso en estos hornos depende de la temperatura; este 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.

65 La cantidades de composiciones depositadas son, por ejemplo, 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 ponerse en contacto ulteriormente con unas materias adhesivas, cualquiera, caucho, acrílico u otro, sensibles a la presión. La materia adhesiva es entonces fácilmente desplegable de dicho soporte o material.

5 Según la invención, para la reticulación del revestimiento, el soporte recubierto con la composición de silicona de poliadición se coloca a una temperatura preferentemente inferior o igual a 180°C durante menos de 10 segundos.

10 Según otro de sus objetos, la invención tiene como objetivo también un soporte caracterizado por que comprende al menos un revestimiento, hidrófugo y anti-adherente obtenido según el procedimiento según la invención y tal como se ha descrito anteriormente o a partir de composición silicona A según la invención y tal como se ha descrito anteriormente.

15 Preferentemente, el soporte es un soporte flexible seleccionado entre el grupo constituido por un papel, una película de polímero de tipo poliolefina, polipropileno, polietileno o poliéster, y una película de polímero de protección de la cara adhesiva de un elemento autoadhesivo o adhesivo sensible a la presión.

20 Los revestimientos de silicona antiadherentes según la invención están bien y duraderamente adheridos sobre los soportes flexibles, incluso en condiciones drásticas de humedad y de temperatura, y en contacto prolongado con un adhesivo acrílico. Son reticulados/endurecidos (poco de extraíbles). Tienen un perfil de fuerza de despegado tal que la fuerza de retirada sigue siendo elevada incluso a gran velocidad (buena antiadherencia). Son lisos y transparentes, lo que termina de hacer de ellos unos soportes de etiquetas eficaces.

25 Los ejemplos siguientes se dan a título indicativo y no pueden ser considerados como una limitación del campo y del espíritu de la invención.

Ejemplos:

I- Preparación de los poliorganosiloxanos utilizados en los aditivos de adherencia:

30 Ejemplo 1: Preparación de un poliorganosiloxano C1 (funcionalizado Si-epoxi y SiH) – invención

35 En un reactor de 1l, se introducen 200 g de tolueno y 1,80 g de Pt/C (1,5% de platino). Esta mezcla se coloca bajo agitación y se calienta a 80°C. Una mezcla de alilglicidil éter (AGE)(53 g, 0,465 mol) y de polidimetilmethylhidrogenosiloxano (500 g, SiH = 1,75 mol) se añade gota a gota durante media hora. Cuando se termina la adición, el calentamiento se mantiene durante 1 hora. Después, el calentamiento se detiene y después de volver a temperatura ambiente, el medio de reacción se filtra para eliminar el Pt/C. Finalmente, el medio de reacción se desvolatiliza a 80°C bajo 10 mbares durante 3 horas para conducir a un aceite de silicona funcionalizado (516 g – Rendimiento: 93%) con las características siguientes: [SiH] = 0,25 mol/100 g; [Epoxy] = 75 mmoles/100 g; Viscosidad = 13 cP.

40

Ejemplo 2: Preparación de un poliorganosiloxano C2 (funcionalizado Si-epoxi y SiH) - Invención

45 En un reactor de 500 ml, se introducen 100 g de tolueno y 0,51 g de Pt/C (1,5% de platino). Esta mezcla se coloca bajo agitación y se calienta a 80°C. Se añade una mezcla de alilglicidil éter (AGE) (17,5 g, 0,153 mol) y polidimetilmethylhidrogenosiloxano (150 g, SiH = 1,02 mol) gota a gota durante media hora. Cuando se termina la adición, se mantiene el calentamiento durante 1 hora. Después, el calentamiento se detiene y después de volver a temperatura ambiente, se filtra el medio de reacción para eliminar el Pt/C. Finalmente, el medio de reacción se desvolatiliza a 80°C bajo 10 mbares durante 2 horas para dar lugar a un aceite de silicona funcionalizado (150 g - Rendimiento: 90%) con las características siguientes: [SiH] = 0,53 mol/100 g; [Epoxy] = 71 mmoles/100g; Viscosidad = 21 cP.

50

Ejemplo 3: Preparación de un aditivo de adherencia Comp. 1 (funcionalizado Si-epoxi y SiH) - comparativo

55 En un reactor de 500 ml, se introducen 100 g de tolueno y 0,64 g de Pt/C (1,5% de platino). Esta mezcla se coloca bajo agitación y se calienta a 80°C. Se añade una mezcla de alilglicidil éter (AGE) (47,8 g, 0,419 mol) y de un polidimetilmethylhidrogenosiloxano (150 g, SiH = 1,02 mol) gota a gota durante media hora. Cuando se termina la adición, se mantiene el calentamiento durante 1 hora. Después, el calentamiento se detiene y después de volver a temperatura ambiente, se filtra el medio de reacción para eliminar el Pt/C. Finalmente, el medio de reacción se desvolatiliza a 80°C bajo 10 mbares durante 2 horas para dar lugar a un aceite de silicona funcionalizado (169,2 g - Rendimiento: 85%) con las características siguientes: [SiH] = 0,33 mol/100g; [Epoxy] = 181 mmoles/100g; Viscosidad = 47 cP.

60

Ejemplo 4: Preparación de un poliorganosiloxano C3 (funcionalizado Si-epoxi y SiH) - Invención

65

En un reactor de 500 ml, se introducen 100 g de tolueno y 0,52 g de Pt/C (1,5% de platino). Esta mezcla se coloca bajo agitación y se calienta a 80°C. Se añade una mezcla de alilglicidil éter (AGE) (12,8 g, 0,112 mol) y de un polidimetilmethylhidrogenosiloxano (150 g, SiH = 1,59 mol) gota a gota durante media hora. Cuando se termina la adición, se mantiene el calentamiento durante 1 hora. Después, el calentamiento se detiene y después de volver a temperatura ambiente, se filtra el medio de reacción para eliminar el Pt/C. Finalmente, el medio de reacción se desvolatiliza a 80°C bajo 10 mbares durante 2 horas para dar lugar a un aceite de silicona funcionalizado (148 g - Rendimiento: 91%) con las características siguientes: [SiH] = 0,96 mol/100g; [Epoxy] = 43 mmoles/100g; Viscosidad = 17 cP.

10 Ejemplo 5: Preparación de un aditivo de adherencia Comp. 2 (funcionalizado Si-epoxi y SiH) - comparativo

En un reactor de 500 ml, se introducen 100 g de tolueno y 0,60 g de Pt/C (1,5% de platino). Esta mezcla se coloca bajo agitación y se calienta a 80°C. Se añade una mezcla de alilglicidil éter (AGE) (36,4 g, 0,319 mol) y de un polidimetilmethylhidrogenosiloxano (150 g, SiH = 1,59 mol) se añade gota a gota durante media hora. Cuando se termina la adición, se mantiene el calentamiento durante 1 hora. Después, el calentamiento se detiene y después de volver a temperatura ambiente, se filtra el medio de reacción para eliminar el Pt/C. Finalmente, el medio de reacción se desvolatiliza a 80°C bajo 10 mbares durante 2 horas para dar lugar a un aceite de silicona funcionalizado (171,5 g - Rendimiento: 92%) con las características siguientes: [SiH] = 0,74 mol/100g; [Epoxy] = 128 mmoles/100g; Viscosidad = 30 cP.

20 Ejemplo 6: Preparación de un poliorganosiloxano C4 (funcionalizado Si-epoxi y SiH) - Invención

En un reactor de 1 l, se introducen 200 g de tolueno y 0,85 g de Pt/C (1,5% de platino). Esta mezcla se coloca bajo agitación y se calienta a 80°C. Se añade una mezcla de alilglicidil éter (AGE) (36 g, 0,317 mol) y de polimetilhidrogenosiloxano (423 g, SiH = 6,3 mol) gota a gota durante media hora. Cuando se termina la adición, se mantiene el calentamiento durante 1 hora. Después, el calentamiento se detiene y después de volver a temperatura ambiente, se filtra el medio de reacción para eliminar el Pt/C. Finalmente, el medio de reacción se desvolatiliza a 80°C bajo 10 mbares durante 3 horas para dar lugar a un aceite de silicona funcionalizado (400g - Rendimiento: 87%) con las características siguientes: [SiH] = 1,33 mol/100g; [Epoxy] = 40 mmoles/100g; Viscosidad = 15 cP ;

30 Ejemplo 7: Preparación de un aditivo de adherencia Comp.3 (funcionalizado Si-epoxi y SiH) - comparativo

En un reactor de 500 ml, se introducen 50 g de tolueno y 0,40 g de Pt/C (1,5% de platino). Esta mezcla se coloca bajo agitación y se calienta a 80°C. Se añade una mezcla de alilglicidil éter (AGE) (23,1 g, 0,203 mol) y de polimetilhidrogenosiloxano (100 g, SiH = 1,35 mol) gota a gota durante media hora. Cuando se termina la adición, se mantiene el calentamiento durante 1 hora. Después, el calentamiento se detiene y después de volver a temperatura ambiente, se filtra el medio de reacción para eliminar el Pt/C. Finalmente, el medio de reacción se desvolatiliza a 80°C bajo 10 mbares durante 2 horas para dar lugar a un aceite de silicona funcionalizado (108,5 g - Rendimiento: 88%) con las características siguientes: [SiH] = 0,96 mol/100g; [Epoxy] = 116 mmoles/100g; Viscosidad = 12 cP.

40 Tabla 1: Recapitulativo de los aditivos de adherencia

	Aditivo de adherencia	[SiH] mol/100g del poliorganosiloxano del aditivo	[Epoxy] mmol/100g del poliorganosiloxano del aditivo	Viscosidad (m.Pa.s)
Ejemplo 1 Invención	C1	0,25	75	13
Ejemplo 2 Invención	C2	0,53	71	21
Ejemplo 3 Comparativo	Comp.1	0,33	181	47
Ejemplo 4 Invención	C3	0,96	43	17
Ejemplo 5 Comparativo	Comp.2	0,74	128	30
Ejemplo 6 Invención	C4	1,33	40	15
Ejemplo 7 Comparativo	Comp.3	0,96	116	12

45 II- Preparación de los aditivos de adherencia = mezclas de un aceite de silicona reticulante D + poliorganosiloxano C:

Ejemplo 8:

50 En este ejemplo, los aditivos X se preparan a partir de 5 g de un aceite de silicona reticulante D (polimetilhidrogenosiloxano, concentración = 0,96 mol SiH/100g de aceite) y de 100 mg de poliorganosiloxano C (funcionalizado Si-epoxi y SiH). El aspecto de la mezcla obtenida se precisa en la Tabla 2 siguiente:

Tabla 2

Aditivo de adherencia	[Epoxi] mmol/100g del aditivo	Aspecto de las mezclas aceite de silicona reticulante D + poliorganosiloxano C (funcionalizado Si-epoxi y SiH)
C1 Invención	75	Límpido y homogéneo, sin problema de separación de la mezcla
C2 Invención	71	Límpido y homogéneo, sin problema de separación de la mezcla
Comp.1 Comparativo	181	Opaco y con separación de la mezcla en el almacenamiento
C3 Invención	43	Límpido y homogéneo, sin problema de separación de la mezcla
Comp.2 Comparativo	128	Opaco y con separación de la mezcla en almacenamiento
C4 Invención	40	Límpido y homogéneo, sin problema de separación de la mezcla
Comp.3 Comparativo	116	Opaco y con separación de la mezcla al almacenamiento

5 III – Ejemplo 9: Ensayos de aplicación 1 – Condiciones de recubrimiento y reticulación con los aditivos de adherencia:

10 Todas los recubrimientos se han realizado sobre una máquina de recubrimiento ROTOMEC de 5 cilindros, con reticulación de silicona depositada en un soporte de papel (Glassine – Ahlstrom 2010 Classic Yellow / Horno: 120°C / Velocidad: 100 m/min.) con un depósito que va de 0,3 a 1 g/m².

15 Una vez salido 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 Rubb-off descrito más adelante, así como al contenido en extraíbles (fracción silicona no reticulada), la cual permite caracterizar la reactividad del sistema.

20 Después, se realiza un ensayo de envejecimiento que consiste en colocar el papel siliconado en un horno climático a 50°C / 70% de humedad (envejecimiento acelerado) a fin de seguir a lo largo del tiempo la evolución de la resistencia a la abrasión.

25 La fracción de silicona extraíble con MIBK (metilisobutilo cetona), es decir el porcentaje de silicona no reticulado, se determina por absorción atómica dosificando el silicio en el disolvente de extracción.

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 ida y vuelta con el dedo hasta la aparición del fenómeno de rub-off (o gomado), que corresponde a una rotura en pedazos del revestimiento de silicona. La nota de 1 indica una mala resistencia a la abrasión de la capa silicona; la nota de 10 indica una excelente resistencia a la abrasión de la capa silicona.

Los resultados se consignan en la tabla 3

30 Tabla 3

Componentes de la composición de silicona recubierta	Comparativo	Comparativo	Invención	Invención
Aceite vinilado (viscosidad 350 mPa.s) (parte en peso)	100	100	100	100
Aceite de silicona reticulante D (parte en peso)	4,15	4,15	4,15	4,15
Poliorganosiloxano C1 (funcionalizado Si-epoxi y SiH) (parte en peso)			1	
Poliorganosiloxano C2 (funcionalizado Si-epoxi y SiH) (parte en peso)				1
Relación molar unidad [SiH]/[SiVinilo]	2	2	2	2
Catalizador de Pt (ppm)	90	50	50	50
Resultados				
Extraíbles (%)	7,9	9,1	6,2	8,3
Rub-Off a la salida de máquina	10	10	10	10
Rub-Off después del almacenamiento 7 días a 50°C y el 70% de humedad	10	2	10	10
Rub-Off después del almacenamiento 14 días a 50°C y el 70% de humedad	3	1	10	10

ES 2 634 213 T3

IV – Ejemplo 10 – Ensayos de aplicación 2 – Condiciones de recubrimiento y de reticulación con los aditivos de adherencia:

Se repiten los ensayos del ejemplo 9 pero cambiando el soporte y las condiciones de reticulación.

5

Soporte de película: Película PET/ Horno: 180°C / "Dwell time": 3,6 s / Depósito: de 0,3 a 1 g/m²

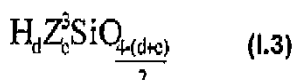
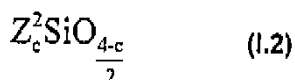
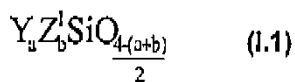
Tabla 4

Componentes de la composición de silicona recubierta	Comparativo	Comparativo	Invencción
Aceite vinilado (viscosidad 400 mPa.s) (parte en peso)	100	100	100
Aceite de silicona reticulante D (parte en peso)	7,1	7,1	5,6
Poliorganosiloxano C4 (funcionalizado Si-epoxi y SiH) (parte en peso)			2
Silano C2 (funcionalizado Si-epoxi, Coatosil [®] 1770, vendido por la compañía Momentive) (parte en peso)		2	
Relación molar unidad [SiH]/[SiVinilo]	3	3	3
Catalizador con Pt (ppm)	120	120	120
Extraíbles (%)	4,4	4,5	4,8
Rub-Off a la salida de máquina	10	10	10
Rub-Off después del almacenamiento 7 días a 50°C y el 70% de humedad	1	4	10
Rub-Off después del almacenamiento 14 días a 50°C y el 70% de humedad	1	4	10

10

REIVINDICACIONES

1. Composición de silicona A que comprende una base de silicona B susceptible de reticular o endurecer por poliadición, caracterizada por que comprende al menos un aditivo X reticulante y promotor de adherencia que comprende al menos un poliorganosiloxano C constituido de las unidades siloxilo (I.1) a (I.3) de fórmulas siguientes:



en las que:

- a= 1 o 2, b= 0, 1 o 2 y a+b= 1, 2 o 3;

- c= 1, 2 o 3

- d= 1 o 2, e = 0, 1 o 2 y d+e= 1, 2 o 3

- Y representa, independientemente, un grupo hidrocarbonado epoxifuncional que comprende eventualmente uno o varios heteroátomos tal como un átomo de oxígeno, preferentemente que tiene de 2 a 20 átomos de carbono incluidos y, más preferiblemente aún, seleccionado del grupo constituido por un alquilglicidiléter, un epoxialquilo lineal, ramificado y/o cíclico, un epoxialqueno lineal, ramificado y/o cíclico, y un glicidil-éster de ácido carboxílico;

- Z¹, Z² y Z³ representan, independientemente los unos de los otros, un grupo monovalente, hidrocarbonado, que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y eventualmente sustituidos con uno o varios heteroátomos y preferentemente seleccionado entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos y los grupos arilo, y aún más preferiblemente, seleccionados entre el grupo constituido por un radical metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo,

- dicho poliorganosiloxano C comprende, por molécula, al menos una unidad siloxilo (I.1) portadores de grupos hidrocarbonados epoxifuncionales y al menos tres unidades siloxilo (I.3) portadoras de grupos hidrogenosiloxilos, y

- el contenido en unidades siloxilos (I.1) está comprendido entre 10 y 80 mmoles para 100 g de poliorganosiloxano C, y aún más preferiblemente comprendido entre 20 y 60 mmoles para 100g de poliorganosiloxano C.

2. Composición de silicona A según la reivindicación 1, caracterizada por que el contenido en unidades siloxilo (I.3) es inferior o igual a 1,6 mol por 100 g de poliorganosiloxano C y preferentemente comprendido entre 0,1 y 1,5 mol por 100 g de poliorganosiloxano C.

3. Composición de silicona A según la reivindicación 1, caracterizada por que el número N1 de unidades siloxilo (I.1) portadoras de grupos hidrocarbonados epoxifuncionales y el número N3 de unidades siloxilos (I.3) responden a las condiciones siguientes:

- 1 ≤ N1 ≤ 10 y preferentemente 1 ≤ N1 ≤ 5, y

- 3 ≤ N3 ≤ 20 y preferentemente 5 ≤ N3 ≤ 20.

4. Composición de silicona A según la reivindicación 1, caracterizada por que el número total N de unidades siloxilo (I.1), (I.2) y (I.3) del poliorganosiloxano C está comprendido entre 10 y 25.

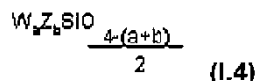
5. Composición de silicona A según la reivindicación 1, caracterizada por que el aditivo X promotor de adherencia es una mezcla límpida y homogénea que comprende, con respecto al peso total del aditivo X:

- de 1 a 100 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano C, y

- de 99 a 0 partes en peso de al menos un aceite de silicona reticulante D que comprende, por molécula, al menos tres átomos de hidrógeno unidos al silicio.

6. Composición de silicona A según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la base de silicona B comprende:

5 (A) al menos un poliorganosiloxano alquenilado E que comprende al menos dos unidades siloxilo (I.4) de fórmula siguiente:



10 - en la que:

- a=1 o 2, b= 0, 1 o 2 y a+b= 1, 2 o 3;

- W representa, independientemente, un grupo alquenilo, que tiene preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono y, más preferiblemente aún, un grupo vinilo o alilo, y

15 - Z representa, independientemente, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y se selecciona preferentemente entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos y los grupos arilos, y aún más preferiblemente seleccionado entre el grupo constituido por un radical metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, toliilo y fenilo,

20 (B) eventualmente al menos un aceite de silicona reticulante D' que comprende por molécula al menos tres átomos de hidrógeno unidos al silicio,

25 (C) al menos un catalizador F de poliadición, preferentemente un compuesto de al menos un metal que pertenece al grupo del platino;

(D) eventualmente al menos un inhibidor de reticulación G;

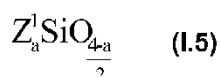
30 (E) eventualmente un sistema modulador de adherencia H;

(F) eventualmente al menos un diluyente I;

(G) eventualmente al menos un aditivo anti-neblina J,

35 (H) eventualmente al menos una resina de poliorganosiloxano K, y

(I) eventualmente al menos un poliorganosiloxano L no funcionalizado constituido de las unidades siloxilo (I.5) de fórmula:

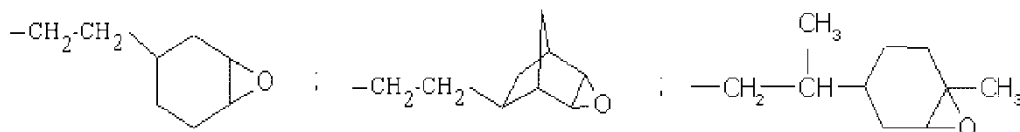


40 en la que:

- a=0, 1, 2 o 3,

45 - Z¹ representa, independientemente, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y seleccionado preferentemente entre el grupo constituido por los grupos alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono incluidos y los grupos arilo, y aún más preferiblemente seleccionado entre el grupo constituido por un radical metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, toliilo y fenilo.

50 7. Composición de silicona A según la reivindicación 1, caracterizada por que para la unidad siloxilo (I.1) Y se selecciona entre el grupo constituido por los grupos (R-1) a (R-4) de fórmulas siguientes:

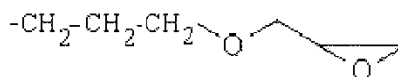


(R-1)

(R-2)

(R-3)

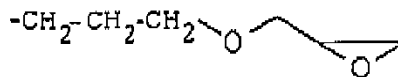
55



(R-4)

8. Composición de silicona A según la reivindicación 7, caracterizada por que para la unidad siloxilo (I.1) Y es el grupo (R-4) de fórmula siguiente:

5



(R-4)

9. Composición de silicona A según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las cantidades de los constituyentes son tales que la relación molar $[\equiv\text{SiH}]/[\equiv\text{SiAlqueno}]$ está comprendida entre 1 y 7 y preferentemente entre 1 y 5, con:

10

- [SiH] = número total de mol de unidades siloxilo que comprenden un átomo de hidrógeno unido al silicio, y

15

- [SiAlqueno] = número total de mol de unidades siloxilo que comprenden un radical alqueno unido al silicio.

10. Composición de silicona A según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliorganosiloxano C tiene una viscosidad dinámica (a 25°C) comprendida entre 5 y 100 mPa.s y preferentemente entre 5 y 50 mPa.s.

20

11. Elastómero de silicona susceptible de obtenerse por reticulación y/o endurecimiento de la composición de silicona A tal como se describe según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

25

12. Procedimiento de realización de un revestimiento, hidrófugo y antiadherente sobre un soporte, caracterizado por que consiste en aplicar, sobre al menos una cara de este soporte, al menos una capa de la composición de silicona A tal como se ha descrito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y hacer que esta capa reticule, preferentemente activándola por calentamiento.

30

13. Soporte, caracterizado por que comprende al menos un revestimiento, hidrófugo y antiadherente, obtenido según el procedimiento tal como se describe en la reivindicación 12, o a partir de una composición de silicona A tal como se ha descrito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

35

14. Soporte, según la reivindicación 13, caracterizado por que se trata de un soporte flexible seleccionado entre el grupo constituido por un papel, una película de polímero de tipo poliolefina, polipropileno, polietileno o poliéster, y una película de protección de la cara adhesiva de un elemento autoadhesivo o adhesivo sensible a la presión.