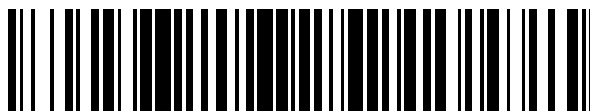


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 273**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2007 E 07113761 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 1897917**

54 Título: **Uso de emulsionantes en partículas en masas de revestimiento con contenido en siloxano anti-adhesivas**

30 Prioridad:

07.09.2006 DE 102006041971

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

31.07.2018

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**DÖHLER, HARDI;
FERENZ, MICHAEL;
HERRWERTH, SASCHA;
NAUMANN, MATTHIAS;
VENZMER, JOACHIM y
LANDGRAF, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 677 273 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

Uso de emulsionantes en partículas en masas de revestimiento con contenido en siloxano anti-adhesivas

La invención se refiere al uso de emulsionantes en partículas en masas de revestimiento con contenido en siloxano anti-adhesivas para generar mezclas poco viscosas, homogéneas de forma duradera.

- 5 Masas de revestimiento anti-adhesivas se utilizan en gran medida para el revestimiento, en particular de materiales planos, con el fin de reducir la tendencia a la adherencia de productos adherentes frente a estas superficies.

10 Masas de revestimiento anti-adhesivas se utilizan, por ejemplo, para el revestimiento de papeles o películas que deben servir como soporte para etiquetas autoadhesivas. Las etiquetas provistas de adhesivo se adhieren sobre la superficie revestida todavía en suficiente medida con el fin de posibilitar la manipulación de las películas de soporte que presentan las etiquetas adhesivas. La adherencia de las etiquetas adhesivas sobre las películas de soporte debe ser tan elevada que en el caso de la aplicación de etiquetas a máquina, por ejemplo sobre envases, durante el recorrido de las películas de soporte provistas de las etiquetas por encima de rodillos de desviación no tenga lugar un desprendimiento prematuro.

15 Otras posibilidades de aplicación para masas de revestimiento anti-adhesivas son papeles y películas de envasado que, en particular, sirven para el envasado de géneros pegajosos. Papeles o películas anti-adhesivos de este tipo se utilizan, por ejemplo, para el envasado de alimentos o para el envasado de productos técnicos tales como, por ejemplo, betún.

20 Otra aplicación de masas de revestimiento anti-adhesivas consiste en la producción de cierres adhesivos tales como, por ejemplo, en los denominados pañales braguita. Si la anti-adhesividad es demasiado elevada, es decir, el valor de separación es demasiado bajo, el pañal no queda cerrado de manera fiable. Si la anti-adhesividad es demasiado baja y, con ello, el valor de separación es demasiado elevado, el cierre ya no se puede abrir sin rasgar el pañal.

En todas las aplicaciones, el ajuste preestablecido de la anti-adhesividad es importante para la función del revestimiento anti-adhesivo. Este ajuste lugar a través de la mezcladura de dos o más componentes.

25 Desde los años 70 se conocen en el mercado masas de revestimiento 100% anti-adhesivas que se contentan sin el empleo de disolventes o agua. Éstas pueden reticularse mediante reacciones térmicamente inducidas. Reacciones térmicamente inducidas son típicamente reacciones de adición catalíticas de grupos Si-H a dobles enlaces vinílicos o en posición terminal.

30 Desde los años 80 son conocidas también en el mercado dos masas de revestimiento anti-adhesivas, que curan por radiación.

Un sistema consistente en siliconas con contenido en epoxi curan bajo radiación UV según un mecanismo de curado catiónico. Este sistema se describe, entre otros, en los documentos US 4.421.904, US 4.547.431, US 4.952.657, US 5.217.805, US 5.279.860, US 5.340.898, US 5.360.833, US 5.650.453, US 5.866.261 y US 5.973.020.

35 El otro sistema cura según un mecanismo de polimerización en los radicales libres después de irradiación con rayos UV o electrones. Sistemas de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.2018.08, US 4.568.566, US 4.678.846, US 5.494.979, US 5.510190, US 5.552.506, US 5.804.301, US 5.891.530 y US 5.977.282. Polisiloxanos análogos con grupos éster del ácido (met)acrílico unidos a través de grupos SiOC se describen en el documento US 2005/136269.

40 En sistemas que curan según un mecanismo en los radicales libres son los grupos polimerizables, típicamente grupos éster del ácido (met)acrílico.

45 En el caso de la reticulación por UV, a los compuestos de organosilicio mencionados en último lugar se añaden fotoiniciadores. Fotoiniciadores adecuados se mencionan, entre otros, en "J.P. Fouassier, Polymerization photoinitiators: Excited state process and kinetic aspects, Progress in Organic Coating, 18 (1990) 229-252", in "J.P. Fouassier, Photochemical reactivity of UV radical photoinitiators of polymerisation: A general discussion, Recent Res. Devel. Photochem. & Photobiol., 4(2000):51-74", en "D. Ruhlmann et al, Relations structure-proprietes dans les photoamorceurs de polymerisation-2. Derives de Phenyl Acetophenone, Eur. Polym. J. Vol. 28, N° 3, págs. 287-292, 1992" y "K.K. Dietliker, Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Volumen 3, Sita Technology Ltd, UK", los documentos US 2004/082681 y US 4.347.111.

- De acuerdo con el estado de la técnica se utilizan mezclas de varios polisiloxanos (met)acrilados con diferentes longitudes de cadena y/o tipos de modificación (documentos US 6.548.568, US 6.268.404, US 6.548.568 de Goldschmidt GmbH), Publicación "TEGO® RC Silicones, Application Guide", Goldschmidt Produktdatenblätter zu den Produkten TEGO® RC 902, RC 726, RC 711, RC 708, RC 709, RC 715, RC 706). Un acrilato de silicona modificado, de alto peso molecular, es en este caso principalmente responsable de las propiedades de separación, mientras que acrilatos de silicona altamente modificados procuran una buena adherencia al sustrato. Además de ello, por una parte, a uno o a una mezcla de varios polisiloxanos (met)acrilados se pueden añadir uno o varios compuestos (met)acrilados orgánicos, por ejemplo como componentes de la adherencia o como diluyentes reactivos.
- 5 El uso de combinaciones de este tipo de compuestos (met)acrilados tiene, frente a los componentes individuales, por ejemplo, la ventaja de una adherencia mejorada al fondo, de un ajuste preestablecido de la anti-adhesividad o de una reducción o aumento de la viscosidad.
- 10 En el caso de utilizar combinaciones de diferentes productos (met)acrilados según el estado de la técnica, se manifiesta el problema de que los componentes utilizados no son la mayoría de las veces miscibles homogéneamente de forma duradera. La manipulación de dos o más componentes no miscibles y, por lo tanto, la preparación de una mezcla necesaria poco antes de la aplicación es desfavorable para el usuario o no se desea. En estos casos existe, por lo tanto, la necesidad de impedir la desagregación de los distintos componentes y, por consiguiente, posibilitar una simplificación significativa en el caso de la aplicación de polisiloxanos (met)acrilados anti-adhesivos mediante la provisión de un sistema monocomponente estable de forma duradera.
- 15 En este caso, se ha de tener en cuenta que la homogeneidad y estabilidad de las mezclas no se alcanza mediante una viscosidad particularmente elevada. Las mezclas deberían presentar un aumento solo pequeño de la viscosidad o bien propiedades diluyentes del cizallamiento, dado que las máquinas de revestimiento habituales no pueden trabajar satisfactoriamente con masas de revestimiento de una viscosidad fuertemente incrementada. Mecanismos de revestimiento de este tipo pueden ser, por ejemplo, grabado directo, grabado indirecto, impresión flexográfica, grabado offset y mecanismos de revestimiento de múltiples rodillos.
- 20 Según el estado de la técnica, a masas de revestimiento anti-adhesivas se añaden cargas finamente divididas especiales, con el fin de inducir propiedades mejoradas a los revestimientos de separación producidos con ellas. Como cargas se emplean silicatos, talco, partículas de resina de silicona, partículas de cera poliméricas, partículas de PTFE, greda, dióxido de titanio, carbonatos y similares. Cargas de este tipo pueden cumplir diferentes misiones.
- 25 Por ejemplo, tienen el cometido de reducir el coeficiente de rozamiento del revestimiento de separación producido con ellas. El documento JP 06-246880 A describe una silicona que cura térmicamente que es mezclada con sílice coloidal con el fin de reducir el rozamiento del revestimiento de separación producido con ella. El documento US 5.942.557 describe la preparación de un revestimiento de separación con bajo coeficiente de rozamiento a base de una silicona curable catiónicamente por UV y partículas de resina de silicona finas.
- 30 Con frecuencia se añaden cargas a masas de revestimiento anti-adhesivas, con el fin de conferir un aspecto áspero o mate al revestimiento producido con ellas. En el documento US 4.417.023 se describen cargas tales como silicatos, talco y carbonatos, en masas de revestimiento anti-adhesivas curables por UV, con el objetivo de reducir el brillo de un revestimiento producido con ellas. Dado que los silicatos, el talco o los carbonatos se depositan en la mezcla, se propone estabilizar la mezcla mediante un estabilizador a base de un siloxano organo-modificado. El documento EP 0 936 973 B1 describe un cuerpo compuesto multicapa, consistente en un soporte auxiliar flexible que contiene una capa de separación en al menos una cara, que posibilita el desprendimiento de una capa funcional que se encuentra en contacto con ella. La capa de separación está constituida a base de una fase continua y una carga en forma de partículas, en donde la superficie de las partículas de carga está cubierta por completo por la fase continua, la fase continua contiene un poliorganosiloxano reticulado y la aspereza de la capa de separación presenta una aspereza mínima. Esta patente tiene por objetivo crear mediante la aspereza de la capa de separación una aspereza en la capa funcional que se encuentra en contacto con ella. Con ello se ha de alcanzar un efecto mateado en la capa funcional.
- 35 El documento US 6.231.922 describe la preparación de etiquetas sin soporte con un bajo grado de brillo, conteniendo la etiqueta un revestimiento de separación consistente en un siloxano epoxi-funcional curable por UV, diluyentes reactivos y una sílice revestida de cera.
- 40 El documento US 6.022.050 describe una silicona catiónicamente curable por UV para la producción de un revestimiento de separación, por ejemplo para etiquetas sin soporte, que para el ajuste del grado de brillo puede contener una sílice revestida con cera.
- 45

El documento US 6.004.630 describe la preparación de etiquetas sin soporte con un bajo brillo mediante la adición de partículas de cera poliméricas en masas de silicona curables por UV.

5 El documento WO 2002/018506 describe el uso de partículas sin contenido en celulosa (p. ej., talco, sílice, caolín, dióxido de titanio) para evitar la formación de niebla durante la aplicación de revestimientos de silicona anti-adhesivos.

El documento DE 38 41 843 C1 describe organopolisiloxanos modificados con ésteres del ácido (met)acrílico que se componen de varias fracciones de organopolisiloxanos modificados con ésteres del ácido (met)acrílico equilibrados, que se diferencian por su número medio de Si en la mezcla molecular.

10 El documento US 5.494.979 A describe una composición de revestimiento anti-adhesiva basada en un organopolisiloxano con grupos éster (met)acrilato curables por radiación que contiene un aditivo que influye sobre el grado de la anti-adhesividad, obteniéndose el aditivo mediante la reacción de una resina MQ con un polisiloxano que contiene grupos éster (met)acrilato.

15 El documento EP 1 820 825 A1 describe un procedimiento para la preparación de revestimientos de separación con contenido en siloxano, en el que una masa de revestimiento con contenido en siloxano es curada mediante irradiación con microondas.

20 La adición de cuerpos sólidos a dos fases líquidas no miscibles para la estabilización de emulsiones es ya conocida desde hace tiempo (véase las denominadas emulsiones de Pickering; una panorámica se encuentra en B.P. Binks: Particles as Surfactants – Similarities and Differences, Current Opinion in Colloid & Interface Science 7 (2002) páginas 21-41). No obstante, en este caso se trata de emulsiones a base de una fase muy polar (p. ej., agua) y una fase no polar (p. ej., aceite), determinando las propiedades de humectación de los cuerpos sólidos utilizados frente a las dos fases líquidas las propiedades de las emulsiones estabilizadas en cuerpos sólidos obtenidas.

25 Sorprendentemente, se encontró que mediante el empleo de los emulsionantes en partículas utilizados de acuerdo con la invención se pueden homogeneizar de forma duradera masas de revestimiento que contienen combinaciones de varios polisiloxanos (met)acrilados o combinaciones de uno o varios polisiloxanos (met)acrilados y compuestos (met)acrilados orgánicos que no son compatibles entre sí, y que después de la incorporación de los emulsionantes utilizados de acuerdo con la invención experimentan solo un escaso aumento de la viscosidad o bien presentan un comportamiento diluyente del cizallamiento. Las masas de revestimiento de acuerdo con la invención proporcionan, después de una aplicación sobre sustratos planos con ayuda de procedimientos de revestimiento y de curado, revestimientos adhesivos según el estado de la técnica que, a diferencia del uso de cargas no de acuerdo con la
30 invención, no están mateados.

Un objeto de la invención son, por lo tanto, masas de revestimiento homogéneas de forma duradera, poco viscosas y curables por radiación, que contienen

a) x polisiloxanos (met)acrilados

y eventualmente

35 b) y compuestos orgánicos (met)acrilados

y

c) al menos un emulsionante hidrofóbico en partículas consistente en ácidos silícicos modificados de forma hidrofóbica y/o partículas de resina de silicona con un tamaño medio de partícula de < 1000 nm en al menos una dimensión,

40 con la condición de que

$x \geq 1$,

$y \geq 0$,

la suma de $x + y \geq 2$,

y la mezcla a base de los componentes a) y b) por sí sola no es homogénea de forma duradera,

5 en donde homogénea de forma duradera significa que la masa de revestimiento reivindicada, en el caso de almacenamiento a la temperatura ambiente, es estable a la sedimentación durante al menos 14 días, examinándose la estabilidad a la sedimentación con ayuda de un LUMiFuge 116 de la razón social L.U.M., centrifugando una muestra de 2 ml en un tubito de centrifuga con un diámetro de 1 cm durante 17 horas a 30°C con un número de revoluciones de 2000/min y después se determina la altura del sobrenadante, en donde poco viscosa significa que la masa de revestimiento reivindicada con componente c) presenta una viscosidad de cizallamiento en reposo doble máxima, así como una viscosidad doble máxima en el caso de elevadas tasas de cizallamiento, frente a una masa revestimiento sin el componente c), significando la viscosidad de cizallamiento en reposo una tasa de cizallamiento de 1 s^{-1} y elevadas tasas de cizallamiento significan $> 1000/\text{s}$ y las viscosidades se determinan con ayuda de un reómetro Physica MCR 301 de la razón social Anton Paar, llevándose a cabo la medición a 25°C con una geometría de cono-placa, diámetro 5 cm.

15 Homogénea de forma duradera significa en el sentido de esta invención que la masa de revestimiento, en el caso de almacenamiento a la temperatura ambiente, es estable a la sedimentación durante al menos 14 días. Para la cuantificación de la estabilidad a la sedimentación se adecua, en particular, una centrifuga analítica que se puede adquirir bajo la denominación Lumifuge de la razón social LUM GmbH, Berlín. En este caso, la velocidad de sedimentación se mide en $\mu\text{m/s}$ hasta 1200 g, lo que permite sacar conclusiones sobre la velocidad de deposición en el caso de 1 g.

20 Poco viscosa significa en el sentido de la presente invención que la mezcla estable a la sedimentación experimenta, en comparación con una mezcla no estable (es decir, mezclas sin emulsionante en partículas de acuerdo con la invención) como máximo una triplicación, particularmente como máximo una duplicación tanto de la viscosidad de cizallamiento en reposo (= viscosidad a una tasa de cizallamiento de 1 s^{-1}) como de la viscosidad a elevadas tasas de cizallamiento ($> 1000 \text{ s}^{-1}$).

25 La estabilidad a la sedimentación de las masas de revestimiento de acuerdo con la invención es sorprendente en la medida de que, habitualmente, dispersiones con contenido en cuerpos sólidos del estado de la técnica poseen un tamaño de las gotas realmente grande de $> 1 \mu\text{m}$ hasta aprox. $5 \mu\text{m}$, lo cual conduce a la separación en el caso de viscosidades convenientes en la técnica de aplicación de aprox. 500 mPa s hasta aprox. 2000 mPa s.

30 Los polisiloxanos (met)acrilados descritos en la bibliografía arriba indicada y los respectivos catalizadores o bien iniciadores pueden utilizarse también de acuerdo con la invención. El contenido de la bibliografía y la bibliografía de patentes arriba indicadas, referido a la caracterización química de las masas revestimiento con contenido en siloxano, así como de los iniciadores o bien catalizadores utilizables conjuntamente se introduce con ello como referencia y se considera como parte del contenido de divulgación de la presente solicitud.

35 Compuestos (met)acrilados orgánicos adecuados son, por ejemplo, poliéter (met)acrilatos, poliéster (met)acrilatos, poliuretano (met)acrilatos, epoxi (met)acrilatos, alcoholes multifuncionales o alcoholes monoacrilados, total o parcialmente acrilados tal como están comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo las denominaciones Laromer® (BASF) o Ebecryl® (Cytec).

40 Los emulsionantes en partículas de acuerdo con la invención pueden presentarse en forma de partículas o bien ser aglomerados de partículas primarias; el tamaño de las partículas o bien de los aglomerados es en el menos una dimensión $< 1000 \text{ nm}$, preferiblemente $< 500 \text{ nm}$, de manera particularmente preferida $< 200 \text{ nm}$. Se prefiere particularmente un tamaño de partícula de los emulsionantes en partículas en al menos una dimensión menor que el grosor de revestimiento del revestimiento anti-adhesivo, dado que de lo contrario se manifiestan variaciones en la imagen óptica de los revestimientos anti-adhesivos.

Los emulsionantes en partículas utilizados de acuerdo con la invención se utilizan en este caso en una cantidad de 0,1 a 10% en peso, referido a la formulación global y, de manera particularmente preferida, en una cantidad de 0,5 a 3% en peso.

45 Ejemplos de emulsionantes en partículas de acuerdo con la invención son ácidos silícicos modificados de forma hidrofóbica, partículas de resina de silicona, silicatos estratificados, bentonitas u óxidos de metales tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, así como sus mezclas.

50 Partículas finamente divididas, utilizables de acuerdo con la invención, de este tipo pueden ser tanto ácidos silícicos pirógenos no modificados en la estructura o también modificados en la estructura o mezclas de ambos, cuyos grupos silanol fueron hidrofobizados mediante modificación de la superficie con sustancias de revestimiento hidrofóbicas o reaccionantes. La hidrofobización tiene lugar preferiblemente mediante el tratamiento con hexametildisilazano, polidimetilsiloxano, clorosilanos, siloxanos cíclicos, alquilsilanos o silanos (met)acrilados.

Además, partículas finamente divididas de este tipo pueden ser también soles de sílice tal como se pueden adquirir, por ejemplo, bajo el nombre Ludox[®] de la razón social Grace Davison, EE.UU. o partículas de resina de silicona, cuya superficie fue modificada, al menos parcialmente, a través de tensioactivos, en particular tensioactivos catiónicos y/o silanos reactivos.

5 Las partículas hidrofóbicas finamente divididas de acuerdo con la invención se caracterizan porque aumentan claramente menos la viscosidad de las masas de revestimiento anti-adhesivas, también a cantidades añadidas elevadas, que partículas utilizables no de acuerdo con la invención.

10 Aditivos no de acuerdo con la invención tales como, por ejemplo, ácidos silícicos hidrofílicos, conducen, por una parte, a un espesamiento muy intenso de los siloxanos (met)acrilados, lo cual dificulta una aplicación con procedimientos de revestimiento habituales. Además, estos aditivos no de acuerdo con la invención no proporcionan sistemas monocomponentes estables.

15 Los emulsionantes en partículas finamente divididos de acuerdo con la invención, a diferencia del uso de cargas no de acuerdo con la invención, no tienen influencia alguna o solo una influencia escasa sobre el grado de brillo, la aspereza y el coeficiente de rozamiento del revestimiento anti-adhesivo. Esta influencia es muy escasa o no está presente en el caso de grosores de capa habituales del revestimiento anti-adhesivo y aumenta cuando se revisten grosores de capa muy bajos.

20 Los emulsionantes en partículas de acuerdo con la invención pueden emplearse también junto con cargas no de acuerdo con la invención. Mediante el uso conjunto de los ácidos silícicos hidrofóbicos finamente divididos de acuerdo con la invención se mejora claramente la estabilidad de la dispersión frente al uso exclusivo de las cargas no de acuerdo con la invención.

25 Además, estas emulsiones/dispersiones homogéneas de forma duradera de acuerdo con la invención se mezclan con otros coadyuvantes y aditivos según el estado de la técnica. Aquí se han de mencionar, en particular, fotoiniciadores, inductores de la adherencia, aceleradores del curado, fotosensibilizantes, agentes antioxidantes, captadores de oxígeno, colorantes, pigmentos o compuestos con contenido en grupos (met)acrilo orgánicos o con contenido en grupos viniléter.

Ejemplos:

Ejemplo 1:

30 70 g de Tego[®] RC 902 se mezclaron con 30 g de RC 711 y 3 g de Aerosil R 202 (Degussa/Alemania), así como 2 g de fotoiniciador Tego[®] A 17 y se dispersaron en un Dispermat con 1000 rpm durante 10 min a 30 °C. Se obtuvo una emulsión homogénea estable a la sedimentación.

Ejemplo 2:

a) Modificación de LUDOX[®] SM-AS con VARIQUAT[®] K-300

35 En 200 ml de tolueno se disolvieron 9,6 g de VARIQUAT[®] K-300 (al 75% en peso en IPA) a 60 °C. A esta solución se añadieron gota a gota, con agitación, 100 ml de LUDOX[®] SM-AS (dispersión acuosa, correspondiente a 29 g de SiO₂). Después, se continuó agitando durante otros 15 min a esta temperatura. La fase en tolueno se separó en un embudo de separación y se secó con sulfato de sodio. La dispersión toluénica secada contenía 19,1% en peso de partículas modificadas.

b) Preparación de la emulsión RC

40 En un matraz de tres bocas de 250 ml se dispusieron 70 g de Tego RC 902 y se mezclaron con 20 g de la dispersión toluénica de partículas, diluida con tolueno seco a 5% en peso, y 1,4 g de fotoiniciador Tego A17. El tolueno se separó por destilación en vacío a 30 °C con agitación con un agitador KPG. Después, 30 g de Tego[®] RC 711 se mezclaron con 0,6 g de fotoiniciador Tego[®] y se añadió a la tanda. A continuación, se agitó durante una hora a 30 °C en vacío con el agitador KPG a 600 rpm. Se obtuvo una emulsión homogénea estable a la sedimentación.

45 Ejemplo 3:

En un matraz de tres bocas de 250 ml se dispusieron 70 g de Tego[®] RC 902 y se mezclaron con 20 g de la dispersión toluénica de partículas, diluida con tolueno seco a 5% en peso (véase el Ejemplo 2), y 1,4 g de

fotoiniciador Tego® A17. El tolueno se separó por destilación en vacío a 30 °C con agitación con un agitador KPG. Después, 27 g de Tego RC 711 se mezclaron con 0,6 g de fotoiniciador Tego® y 3 g de Ebecryl® OTA 480 (Cytec) y se añadió a la tanda. A continuación, se agitó durante una hora a 30 °C en vacío con el agitador KPG a 600 rpm. Se obtuvo una emulsión homogénea estable a la sedimentación.

5 Ejemplo 4:

a) Modificación de LUDOX® SM-AS con ADOGEN 442-100P

10 En 200 ml de tolueno se disolvieron a 60 °C 8,7 g de ADOGEN® 442-100P. En esta solución, se añadieron gota a gota, con agitación, 100 ml de LUDOX® SM-AS (dispersión acuosa, correspondiente a 29 g de SiO₂) Después, se agitó durante otros 15 min a esta temperatura. La fase en tolueno se separó en un embudo de separación y se secó con sulfato de sodio. La dispersión toluénica secada contenía 16,8% en peso de partículas modificadas.

b) Preparación de la emulsión RC

15 50 g de Tego® RC 902 se dispusieron en un matraz y se mezclaron con 29,2 g de la dispersión toluénica de partículas, diluida con tolueno seco a 5% en peso, y 1,0 g de fotoiniciador Tego® A 17. El tolueno se retiró en el evaporador rotatorio a 35 °C. A 36 g de esta mezcla se añadieron, en un vaso de precipitados de 50 ml, 15 g de una solución a base de una solución de 0,3 g de fotoiniciador Tego A 17 en 14,7 g de Tego® RC 711. A continuación, la mezcla se homogeneizó durante 10 min en un disolventador a 1000 rpm. Se obtuvo una emulsión homogénea estable a la sedimentación.

Ejemplo 5:

20 En un matraz de tres bocas de 250 mL se mezclaron 70 g de Tego® RC 902 con 10 g de tolueno y 4 g de una solución xilólica al 50% de una resina MQ amino-funcional (M_n = aprox. 4000 g/mol, w (N) = 0,7 %) y se agitó a 50 °C durante 30 min. A continuación, se añadieron 30 g de Tego® RC 711 y 2 g de fotoiniciador Tego® A17 y el disolvente se separó en vacío a 50 °C. Se obtuvo una emulsión homogénea estable a la sedimentación.

Ejemplo 6:

25 En un matraz de tres bocas de 250 mL se mezclaron 70 g de Tego® RC 902 con 10 g de tolueno y 6 g de una solución xilólica al 50% de una resina MQ amino-funcional (M_n = aprox. 4000 g/mol, w (N) = 0,7 %) y se agitó a 50 °C durante 30 min. A continuación, se añadieron 30 g de Tego® RC 711 y 2 g de fotoiniciador Tego A17 y el disolvente se separó en vacío a 50 °C. Se obtuvo una emulsión homogénea estable a la sedimentación.

Ejemplo 7:

30 En un matraz de tres bocas de 250 mL se mezclaron 70 g de Tego® RC 902 con 10 g de tolueno y 6 g de una solución xilólica al 50% de una resina MQ amino-funcional (M_n = aprox. 4500 g/mol, w (N) = 1,0 %) y se agitó a 50 °C durante 30 min. A continuación, se añadieron 20 g de Tego RC 711, 10 g de Ebecryl OTA 480 y 2 g de fotoiniciador Tego A17 y el disolvente se separó en vacío a 50 °C. Se obtuvo una emulsión homogénea estable a la sedimentación.

35 Ejemplo Comparativo 1:

70 g de Tego® RC 902 se mezclaron con 30 g de RC 711 y 3 g de Aerosil A 200, así como 2 g de fotoiniciador Tego® A 17 y se dispersaron en un Dispermat con 1000 rpm durante 10 min a 30° C. Se obtuvo una mezcla pastosa.

Ejemplo Comparativo 2:

40 70 g de Tego® RC 902 se mezclaron con 30 g de RC 711 y 3 g de Sipernat 160, así como 2 g de fotoiniciador Tego® A 17 y se dispersaron en un Dispermat con 1000 rpm durante 10 min a 30 °C. Se obtuvo una mezcla pastosa.

Ejemplo Comparativo 3:

70 g de Tego® RC 902 se mezclaron con 30 g de RC 711, así como 2 g de fotoiniciador Tego® A 17 y se dispersaron en un Dispermat con 1000 rpm durante 10 min a 30 °C. Se obtuvo una emulsión homogénea que al cabo de 24 horas se separa por completo en dos fases.

Evaluación técnica de aplicación:

5 Para examinar la estabilidad a la sedimentación de las mezclas que contenían los emulsionantes de cuerpos sólidos de acuerdo con la invención se utilizó una centrifuga analítica que se puede adquirir bajo la denominación LUMiFuge 116 de la razón social L.U.M GmbH, Berlín. Para ello, los tubitos de la centrifuga (d = 1 cm) se llenaron con 2 mL de la emulsión correspondiente y se centrifugaron durante 17 horas a 30 °C con un número de revoluciones de 2000/min. A continuación, se determinó la altura del sobrenadante transparente.

10 En el caso de los Ejemplos 1 a 7 de acuerdo con la invención, ésta ascendió a < 3 mm; en el caso de los Ejemplos Comparativos 1 y 2, ésta ascendió a > 3 mm.

Esto demuestra que los emulsionantes utilizados de acuerdo con la invención están en condiciones de convertir los compuestos acrilados, por lo demás no compatibles, en una emulsión estable.

15 Para la medición de la viscosidad de cizallamiento en reposo, que aquí se define como viscosidad a una tasa de cizallamiento de 1 s⁻¹ y la viscosidad a elevadas tasas de cizallamiento se utilizó un reómetro Physica MCR 301 de Anton Paar. Las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C y una geometría de cono-placa (5 cm de diámetro). Los resultados de la medición están recogidos en la siguiente Tabla.

	Viscosidad a elevada tasa de cizallamiento (1000 s ⁻¹)/mPa s	Viscosidad de cizallamiento en reposo /mPa s
Ejemplo 1	950	1310
Ejemplo 2	800	1100
Ejemplo 3	820	1160
Ejemplo 4	820	1210
Ejemplo 5	890	1300
Ejemplo 6	910	1250
Ejemplo 7	910	1240
Ejemplo Comparativo 1	1650	5600
Ejemplo Comparativo 2	2100	4200
Ejemplo Comparativo 3	750	950

20 Los resultados demuestran que los emulsionantes utilizados de acuerdo con la invención están en condiciones de emulsionar los compuestos acrilados, por lo demás no compatibles, sin que se constituya una viscosidad excesiva.

25 Para verificar las propiedades técnicas de aplicación de las mezclas curadas, las mezclas de acuerdo con la invención así como los Ejemplos Comparativos se aplican, después de la adición del fotoiniciador respectivo sobre soportes planos (película de polipropileno orientado) y, mediante la acción de luz UV de una lámpara de vapor de mercurio a presión media correspondiente al estado de la técnica se curan con una potencia UV de 50 W/cm bajo inertización con nitrógeno con un contenido residual de oxígeno controlado de < 50 ppm a una velocidad de la banda de 200 m/min. La cantidad de aplicación asciende en cada caso a aprox. 1 g/m².

Valor de separación:

30 Para la determinación de los valores de separación se utiliza una cinta adhesiva de 25 mm de anchura que está revestida con un pegamento de caucho y que se puede adquirir en el comercio como TESA® 7476 de la razón social Beiersdorf.

Para la medición de la anti-adhesividad, estas cintas adhesivas se laminan sobre el fondo y, a continuación, se almacenan a 40 °C bajo un peso de 70 g/cm². Al cabo de 24 horas se mide la fuerza que se requiere con el fin de retirar la cinta adhesiva respectiva con una velocidad de 30 cm/min bajo un ángulo de pelado de 180 °. Esta fuerza

se designa como fuerza de separación o valor de separación. El proceso de ensayo general corresponde esencialmente al método de ensayo N° 10 de la “Fédération Internationale des Fabricants et Transformateurs D'Adhésifs et Thermocollants sur Papier et autres Supports” (FINAT).

Fuerza adhesiva residual:

- 5 La determinación de la fuerza adhesiva residual tiene lugar ampliamente conforme a la prescripción de ensayo N° 11 de FINAT. Para ello, la cinta adhesiva TESA® 7475 de la razón social Beiersdorf se lamina sobre el fondo y, a continuación, se almacena a 40°C bajo un peso de 70 g/cm². Después de 24 horas, la cinta adhesiva se separa del sustrato de separación y se lamina sobre un fondo definido (placa de acero, placa de vidrio, película). Después de un minuto se mide la fuerza que se requiere con el fin de separar del fondo la cinta adhesiva con una velocidad de 30 cm/min bajo un ángulo de pelado de 180 °. El valor así medido se divide por el valor que proporciona una cinta adhesiva no tratada, por lo demás bajo las mismas condiciones de ensayo. El resultado se designa como fuerza adhesiva residual y, por norma general, se indica en porcentaje. Valores por encima de 80 % son considerados por el experto en la materia como suficientes y abogan por un buen curado.

Brillo:

- 15 El grado de brillo de las películas revestidas y, con ello, el efecto mateante de los emulsionantes en partículas puede valorarse subjetivamente y compararse frente al Ejemplo Comparativo 3.

	Valor de separación TESA® 7476/ cN/in	Fuerza adhesiva residual/ %	Brillo en comparación con el Ejemplo Comparativo 3
Ejemplo 1	43	92	igual
Ejemplo 2	48	93	Igual
Ejemplo 3	45	95	Igual
Ejemplo 4	43	92	Igual
Ejemplo 5	42	94	Igual
Ejemplo 6	50	90	Igual
Ejemplo 7	49	90	Igual
Ejemplo Comp. 1	60	90	mate
Ejemplo Comp. 2	59	94	mate
Ejemplo Comp. 3	45	92	-

- 20 Los resultados demuestran que los emulsionantes utilizados de acuerdo con la invención están condiciones de generar revestimientos con un grado de brillo igualmente elevado, como es el caso en el Ejemplo Comparativo (Ejemplo Comp. 3). El curado y los valores de separación de las siliconas no se ven afectados.

REIVINDICACIONES

1. Masa de revestimiento homogénea de forma duradera, poco viscosa y curable por radiación, que contiene
- a) x polisiloxanos (met)acrilados
y eventualmente
- 5 b) y compuestos orgánicos (met)acrilados
y
- c) al menos un emulsionante hidrofóbico en partículas consistente en ácidos silícicos modificados de forma hidrofóbica y/o partículas de resina de silicona con un tamaño medio de partícula de < 1000 nm en al menos una dimensión,
- 10 con la condición de que
- $x \geq 1$,
- $y \geq 0$,
- la suma de $x + y \geq 2$,
- y la mezcla a base de los componentes a) y b) por sí sola no es homogénea de forma duradera,
- 15 en donde homogénea de forma duradera significa que la masa de revestimiento reivindicada, en el caso de almacenamiento a la temperatura ambiente, es estable a la sedimentación durante al menos 14 días, examinándose la estabilidad a la sedimentación con ayuda de un LUMiFuge 116 de la razón social L.U.M., centrifugando una muestra de 2 ml en un tubito de centrifuga con un diámetro de 1 cm durante 17 horas a 30°C con un número de revoluciones de 2000/min y después se determina la altura del sobrenadante,
- 20 en donde poco viscosa significa que la masa de revestimiento reivindicada con componente c) presenta una viscosidad de cizallamiento en reposo doble máxima, así como una viscosidad doble máxima en el caso de elevadas tasas de cizallamiento, frente a una masa revestimiento sin componente c), significando la viscosidad de cizallamiento en reposo una tasa de cizallamiento de 1 s^{-1} y elevadas tasas de cizallamiento significan $> 1000/\text{s}$ y las viscosidades se determinan con ayuda de un reómetro Physica MCR 301 de la razón social Anton Paar, llevándose a cabo la medición a 25°C con una geometría de cono-placa, diámetro 5 cm.
- 25
2. Masa de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada por que los ácidos silícicos están hidrofobizados con al menos un compuesto, elegido del grupo de los silanos, siloxanos y compuestos de amonio cuaternarios.
3. Masa de revestimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que como componente c) se utilizan ácidos silícicos modificados en la estructura.
- 30
4. Uso de la masa de revestimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, para la producción de revestimientos anti-adhesivos.
5. Uso de la masa de revestimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, para la producción de revestimientos adhesivos no mateados.
- 35
6. Uso de la masa de revestimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, para el revestimiento de películas de material sintético.
7. Uso de la masa de revestimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, para el revestimiento de sustratos porosos o absorbentes.
8. Uso de la masa de revestimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, para el revestimiento de papel.
- 40
9. Masa de revestimiento curable por radiación según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que al menos un fotoiniciador y/o al menos un fotosensibilizador está contenido en cantidades de 0,1 a 5 % en peso, referido al peso de las masas de silicona acrilato-funcionales.

10. Masa de revestimiento curable por radiación según las reivindicaciones 1 a 3 y 9, caracterizada por que están contenidos fotoiniciadores, inductores de la adherencia, aceleradores del curado, fotosensibilizantes, agentes antioxidantes, captadores de oxígeno, colorantes, pigmentos o compuestos con contenido en grupos (met)acriló orgánicos o con contenido en grupos viniléter.