

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 695**

51 Int. Cl.:

**C09J 183/12** (2006.01)

**C08L 83/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2015 PCT/EP2015/079237**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16096595**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2015 E 15817112 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3234059**

54 Título: **Masas de revestimiento curables por radiación a base de varios componentes y su uso en sustratos con revestimiento de separación**

30 Prioridad:  
**18.12.2014 WO PCT/EP2014/078393**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.10.2018**

73 Titular/es:  
**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:  
**DOEHLER, HARDI y  
BRAND, MIKE**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 685 695 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

Masas de revestimiento curables por radiación a base de varios componentes y su uso en sustratos con revestimiento de separación

5 Composiciones que contienen al menos un siloxano que presenta grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, así como que contiene al menos un hidrocarburo que presenta 2 a 6 grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, los cuales, en el caso de uso como revestimiento de separación que posibilita un buen comportamiento de separación frente a masas adhesivas, alcanzan al mismo tiempo también una buena adherencia del revestimiento al material de soporte.

10 Polisiloxanos que contienen grupos éster del ácido (met)acrílico se han acreditado como aglutinantes curables bajo radiación UV rica en energía, por ejemplo como agentes de revestimiento para superficies de materiales sintéticos y de papel. El curado tiene lugar, en particular, mediante radiación UV (después de la adición de fotoiniciadores conocidos) o mediante radiación de electrones. Organosiloxanos modificados con (met)acrilato se describen en numerosos documentos de patente, por ejemplo en los documentos US6211322 y US4978726.

15 Organosiloxanos modificados con (met)acrilato pueden ser reticulados tridimensionalmente mediante radicales libres y curan térmicamente bajo la adición de, p. ej., peróxidos o bajo la influencia de radiación rica en energía tal como radiación UV o de electrones, en el espacio de un tiempo muy breve para formar capas mecánica y químicamente resistentes. Si como fuente de radiación se utiliza luz UV, la reticulación tiene lugar preferiblemente en presencia de fotoiniciadores y/o fotosensibilizadores tales como, p. ej., benzofenona y sus derivados, derivados de benzoína, alfa-hidroxiálquilfenoles y derivados, así como óxido de acilfosfina y derivados. Fotoiniciadores habituales se describen en "A Compilation of Photoinitiators Commercially available for UV today" (K. Dietliker, SITA Technology, Ltd, Londres, 2002).

20 Polisiloxanos no ramificados pueden estar modificados en las dos unidades de siloxidimetilo en posición terminal o en una o varias unidades de siloximetilo en la cadena de siloxano. Conforme a ello, se habla de polisiloxanos modificados en posición terminal o bien en posición lateral. La modificación puede ser también tanto en posición terminal como en posición lateral, en lo que sigue, estos se cuentan a los modificados en posición lateral.

Revestimientos no adhesivos sobre soportes planos, p. ej., para la aplicación en cintas adhesivas o laminados de etiquetas, se han de distinguir, por una parte, por bajos valores de separación, cuyo valor de separación permanece inalterable con el tiempo y, por otra parte, por una elevada adherencia sobre el material de soporte.

30 Revestimientos no adhesivos a base de organopolisiloxanos modificados con (met)acrilato en posición terminal se distinguen por bajos valores de separación cuando la cadena de siloxano es lo suficientemente grande. Polisiloxanos de este tipo disponen de un elevado carácter de silicona, el cual no es interrumpido por modificaciones orgánicas dentro de la cadena de siloxano. No obstante, la adherencia sobre el material de soporte es insatisfactoria.

35 Para alcanzar una buena adherencia al sustrato es necesaria una elevada densidad de modificación con grupos polares y/o reactivos. Esta densidad solo se puede alcanzar con dificultad con siloxanos exclusivamente modificados en posición terminal, dado que la cadena de siloxano debería acortarse de manera correspondiente.

Polisiloxanos de cadena corta, modificados en posición terminal, de este tipo son relativamente costosos, por lo cual su empleo no sería rentable. Además, el valor de separación de este tipo de siloxanos frente a masas adhesivas está incrementado de manera no satisfactoria.

40 Organosiloxanos modificados con (met)acrilato en posición lateral pueden variarse, por el contrario, en su densidad de modificación a lo largo de amplios intervalos, independientemente del peso molecular. Dado que grupos (met)acrilato en posición lateral son menos reactivos en virtud de su impedimento estérico, existe el riesgo de que no todos los grupos reaccionen por completo durante la polimerización. Grupos acrilato no reticulados remanentes de este tipo pueden entonces pasar a formar reacciones secundarias, p. ej., con el pegamento adhesivo de un laminado de etiquetas, lo cual conduciría a un aumento a lo largo del tiempo de los valores de separación.

El documento US5853520 da a conocer una composición de pegamento que contiene una silicona/acrilato y un compuesto de acrilato orgánico. La resina divulgada está sustituida en alto grado con grupos metacrilato.

El documento US6207782 da a conocer composiciones de pequeños siloxanos modificados con acrilato hidrofóbicos como aditivo en cosméticos.

50 El documento EP0469613 da a conocer siloxanos con contenido en grupos vinilo, sustituidos de forma hidrofóbica y muy grandes que no pueden ser curados por radiación.

El documento US6268404 da a conocer la aplicación combinada de organopolisiloxanos modificados con (met)acrilato en posición lateral y en posición extrema. El objetivo de mezclas de este tipo es unir las ventajas de los componentes individuales y, en este caso, suprimir los inconvenientes. En particular, sobre sustratos de película lisos, las mezclas del documento US6268404 no son, sin embargo, suficientes en relación con la adherencia en el caso de un efecto de separación simultáneamente bajo.

Junto a los organopolisiloxanos modificados con (met)acrilato descritos se conocen revestimientos de curado por radiación de una base puramente orgánica y, por ejemplo, se describen en European Coatings Tech Files; Patrick Glöckner et al., "Radiation Curing Coatings and printing inks", 2008, Vincentz Network, Hannover, Alemania.

Masas de revestimiento puramente orgánicas de este tipo presentan un buen anclaje a muchos sustratos y pueden añadirse por mezcladura a organopolisiloxanos modificados con (met)acrilato. Sin embargo, se ha demostrado que los bajos valores de separación y la prolongada estabilidad del efecto de separación de los organopolisiloxanos modificados con (met)acrilato empeoran de manera determinante mediante adiciones por mezcladura de este tipo.

El documento EP1276825B (documento US6548568B1) da a conocer mezclas al menos binarias, preferiblemente al menos ternarias de organopolisiloxanos modificados con (met)acrilato como composiciones antiadherentes que se diferencian, ante todo, por diferentes longitudes de cadena de la unidad de polidimetilsiloxano. Para superar el problema de la deficiente adherencia de estas composiciones sobre soportes poliméricos sintéticos puede emplearse opcionalmente un adhesivo que puede ser un polímero con contenido en grupos acrilato o grupos viniléter arbitrarios, preferiblemente una mezcla a base de pentacrilato de dipentaeritritol y diacrilato de 1,6-hexanodiol. Una ventaja de la adición por mezcladura del aditivo no se da a conocer por ninguno de los ejemplos para ninguno de los parámetros.

Por lo tanto, la invención se basaba en la misión de proporcionar masas de revestimiento que pudieran superar al menos un inconveniente del estado de la técnica. Debe formularse una masa de revestimiento que posibilite muy bajos valores de separación, es decir, un comportamiento de separación extraordinario, frente a masas adhesivas, pero que al mismo tiempo alcance una adherencia extraordinaria del revestimiento al material de soporte.

Sorprendentemente, se encontró que composiciones que contienen al menos un siloxano que presenta grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, así como al menos un hidrocarburo que presenta 2 a 6 grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturado tal como se describen en las reivindicaciones, resuelven este problema.

Por lo tanto, objeto de la presente invención son composiciones que contienen los componentes (I), (II) y, opcionalmente, (III)

(I) 1 a 90% en peso, referido a la suma de todos los componentes de la composición, de uno o varios hidrocarburos, consistentes en los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno, que presentan 2 a 6 grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, y al menos un grupo oxietileno,

(II) 10 a 99% en peso, referido a la suma de todos los componentes de la composición, de una o varias siliconas organo-modificadas con 50 a 500, preferiblemente 60 a 300, más preferiblemente 70 a 200, de manera particularmente preferida 80 a 180 átomos de silicio, en donde 0,4 a 10%, preferiblemente 0,6 a 8% y más preferiblemente 0,8 a 7% de los átomos de silicio presentan grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, pudiendo portar un átomo de silicio uno, dos o tres grupos de este tipo,

(III) 0 a 70% en peso, referido a la suma de todos los componentes de la composición, de una o varias siliconas organo-modificadas con 4 a 40, preferiblemente 10 a 30 átomos de silicio, en donde 15 a 100%, preferiblemente 20 a 50% de los átomos de silicio presentan grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados,

estando el componente (I) preferiblemente libre de átomos de silicio.

Más preferiblemente, los hidrocarburos de los componentes (I), (II) y (III) presentan como grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, aquellos elegidos de funciones éster del ácido acrílico y/o metacrílico, de manera particularmente preferida funciones éster del ácido acrílico.

Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención presenta el componente (I) en 2 a 50% en peso, más preferiblemente 3 a 30% en peso, referido a la suma de todos los componentes de la composición.

Preferiblemente, el hidrocarburo del componente (I) presenta, por cada grupo polimerizable en los radicales, etilénicamente insaturado, 1 a 25, preferiblemente 1 a 5 grupos oxietileno, de manera particularmente preferida por cada función éster del ácido acrílico y/o metacrílico 1 a 25, preferiblemente 1 a 5 grupos oxietileno.

Más preferiblemente, el hidrocarburo del componente (I) presenta, junto a al menos un grupo oxietileno, también además grupos oxipropileno, en donde más preferiblemente el número de los grupos oxipropileno es menor que el

## ES 2 685 695 T3

de los grupos oxietileno, de manera particularmente preferida únicamente a lo sumo 20% de los grupos oxialquilo no son grupos oxietileno, referido al número total de los grupos oxialquilo del componente (I).

5 Más preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención presenta el componente (I) en 3 a 30% en peso, referido a la suma de todos los componentes de la composición, presentando el hidrocarburo del componente (I), por cada función éster del ácido acrílico y/o metacrílico, 1 a 5 grupos oxietileno.

Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención presenta el componente (II) en 20 a 98% en peso, 40 a 95% en peso, 40 a 90% en peso, 50 a 85% en peso y, de manera particularmente preferida, 60 a 80% en peso, referido a la suma de todos los componentes de la composición.

10 Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención presenta el componente (III) en 5 a 50% en peso, más preferiblemente 10 a 40% en peso, referido a la suma de todos los componentes de la composición.

Se prefieren los componentes (II) y/o (III) que, junto a los grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, contienen también todavía grupos no polimerizables en los radicales. Preferiblemente, los grupos éster no polimerizables en los radicales se eligen de los restos ácido de los ácidos ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico y ácido benzoico, de manera particularmente preferida ácido acético.

15 Más preferiblemente, los grupos no polimerizables en los radicales son grupos éster elegidos de los restos ácidos de los ácidos ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico y ácido benzoico, de manera particularmente preferida ácido acético, y los grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, son funciones éster del ácido acrílico y/o metacrílico.

20 A lo cual los grupos éster no polimerizables en los radicales en el componente (III) están contenidos en una proporción numérica preferiblemente de 3 a 20%, más preferiblemente de 5 a 15%, referido al número de todas las funciones éster en el componente (III).

A lo cual los grupos éster no polimerizables en los radicales en el componente (II) están contenidos en una proporción numérica preferiblemente de 0 a 20%, más preferiblemente mayor que 0 a 15, más preferiblemente no están contenidos.

25 Más preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención en el componente (II) no presenta grupos éster no polimerizables en los radicales y en el componente (III) presenta en una proporción numérica de 5 a 15%, referido al número de todas las funciones éster en el componente (III), grupos éster no polimerizables en los radicales.

30 Más preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención presenta el componente (III) en un porcentaje de 0 a 70% en peso, presentando 4 a 40 átomos de silicio, en donde 15 a 100% de los átomos de silicio presentan grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, preferiblemente funciones éster del ácido acrílico y/o metacrílico.

35 De manera particularmente preferida, la composición de acuerdo con la invención presenta el componente (III) en un porcentaje de 0 a 70% en peso, presentando 4 a 40 átomos de silicio, en donde 15 a 100% de los átomos de silicio presentan grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, preferiblemente funciones éster del ácido acrílico y/o metacrílico que, junto a los grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, están contenidos también todavía grupos éster no polimerizables en una proporción numérica de 3 a 20%, referido al número de todas las funciones éster.

40 De manera particularmente preferida, la composición de acuerdo con la invención presenta el componente (III) en un porcentaje de 10 a 40% en peso, presentando 10 a 30 átomos de silicio, en donde 20 a 50% de los átomos de silicio presentan grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, preferiblemente funciones éster del ácido acrílico que, junto a los grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, están contenidos también todavía grupos éster no polimerizables en una proporción numérica de 5 a 15%, referido al número de todas las funciones éster.

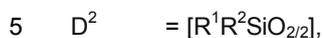
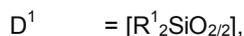
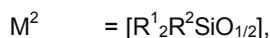
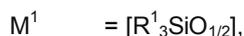
45 El dato de que un determinado porcentaje de los átomos de silicio de los componentes (II) y/o (III) esté sustituido de una manera determinada, se refiere a la proporción molar de todos los átomos de silicio en la media estadística numérica de todas las moléculas en el respectivo componente.

Una ventaja de las composiciones de acuerdo con la invención es que éstas están en condiciones de alcanzar en bases muy lisas, sobre las que no es posible un anclaje físico al entrar en superficies ásperas, a pesar de ello una buena adherencia.

50 Adicionalmente preferidos los componentes (II) son uno o varios compuestos de la fórmula (I)



con



a = 0 a 2,

b = 0 a 2, en donde  $a + b = 2$ ,

c = 50 a 490, preferiblemente 60 a 290, más preferiblemente 70 a 190, de manera particularmente preferida 80 a 170,

10 d = 0 a 15, preferiblemente 0 a 10,

en donde la relación de la suma (b + d) a la suma (c + d + 2) es de 0,004 a 0,1, preferiblemente de 0,006 a 0,8 y más preferiblemente de 0,008 a 0,7;

en donde la suma (c + d + 2) es igual a 50 hasta 500, preferiblemente a 60 hasta 300, más preferiblemente a 70 hasta 200, de manera particularmente preferida asciende a 80 a 180,

15  $R^1$  hidrocarburos alifáticos con 1 a 10 átomos de carbono, iguales o diferentes, o hidrocarburos aromáticos con 6 a 12 átomos de carbono, preferiblemente grupos metilo y/o fenilo, de manera particularmente preferida grupos metilo,

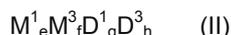
20  $R^2$  hidrocarburos iguales o diferentes que presentan 1 a 5 funciones éster iguales o diferentes, siendo el hidrocarburo lineal, cíclico, ramificado y/o aromático, preferiblemente lineal o ramificado, estando elegidas las funciones éster de funciones éster polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturadas y grupos éster no polimerizables en los radicales.

Preferiblemente, los radicales  $R^2$  en compuestos de la fórmula (I) presentan funciones éster polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturadas, elegidas de funciones éster del ácido acrílico y/o metacrílico, de manera particularmente preferida funciones éster del ácido acrílico.

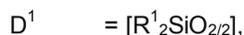
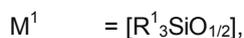
25 Preferiblemente, los radicales  $R^2$  en compuestos de la fórmula (I) presentan restos de ácido monocarboxílico como grupos éster no polimerizables en los radicales. Preferiblemente, los grupos éster no polimerizables en los radicales se eligen de los restos ácido de los ácidos ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico y ácido benzoico, de manera particularmente preferida ácido acético. Más preferiblemente, los restos ácido monocarboxílico están contenidos en una proporción numérica de 0 a 20%, preferiblemente mayor que 0 a 15%, referido al número de todas las funciones éster de los compuestos de la fórmula (II).

30 Preferiblemente, los radicales  $R^2$  en compuestos de la fórmula (I) no presentan grupos éster que no son polimerizables en los radicales.

Más preferiblemente, los componentes (III) son uno o varios compuestos de la fórmula (II),



35 con



40 e = 0 a 2,

f = 0 a 2, preferiblemente cero, en donde  $e + f = 2$ ,

g = 0 a 38, preferiblemente 10 a 26,

h = 0 a 20, preferiblemente 4 a 15,

en donde la relación de la suma (f + h) a la suma (g + h + 2) es de 0,15 a 1, preferiblemente de 0,2 a 0,5,

45 en donde la suma (g + h + 2) es igual a 4 hasta 40, preferiblemente asciende a 10 a 30,

en donde los radicales  $R^1$  están definidos como se indica para la fórmula (I),

R<sup>3</sup> hidrocarburos iguales o diferentes que presentan 1 a 5 funciones éster iguales o diferentes, siendo el hidrocarburo lineal, cíclico, ramificado y/o aromático, preferiblemente lineal o ramificado, estando elegidas las funciones éster de funciones éster polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturadas y grupos éster no polimerizables en los radicales.

5 Preferiblemente, los radicales R<sup>3</sup> en compuestos de la fórmula (II) presentan funciones éster polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturadas, elegidas de funciones éster del ácido acrílico y/o metacrílico, de manera particularmente preferida funciones éster del ácido acrílico.

10 Preferiblemente, los radicales R<sup>3</sup> en compuestos de la fórmula (II) presentan restos de ácido monocarboxílico como grupos éster no polimerizables en los radicales. Preferiblemente, los grupos éster no polimerizables en los radicales se eligen de los restos ácido de los ácidos ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico y ácido benzoico, de manera particularmente preferida ácido acético. Más preferiblemente, los restos ácido monocarboxílico están contenidos en una proporción numérica de 3 a 20%, preferiblemente mayor que 5 a 15%, referido al número de todas las funciones éster de los compuestos de la fórmula (II).

15 De manera particularmente preferida, la composición de acuerdo con la invención presenta de manera necesaria el componente (III).

Otro objeto de la presente invención es el uso de las composiciones de acuerdo con la invención como masas de revestimiento curables por radiación.

Preferiblemente, el uso de las composiciones en masas de revestimiento curables por radiación es un revestimiento de separación. Un revestimiento de separación es preferiblemente un revestimiento no adhesivo.

20 Otro objeto de la presente invención son masas de revestimiento curables por radiación que contienen las composiciones de acuerdo con la invención y, eventualmente, otros aditivos.

25 Preferiblemente, los aditivos se eligen de fotoiniciadores, fotosensibilizadores, cargas, pigmentos, disolventes, compuestos con contenido en fósforo que se polimerizan bajo luz UV, estabilizadores, p. ej., fosfitos o estabilizadores a la luz de aminas estéricamente impedidas (HALS), aditivos anti-condensación y sinérgidas de amina.

30 Las masas de revestimiento curables por radiación de acuerdo con la invención pueden ser reticuladas tridimensionalmente mediante radicales libres. Bajo la influencia de radiación rica en energía tal como radiación UV o de electrones, las masas de revestimiento se reticulan en un espacio brevísimo en capas mecánica y químicamente resistentes, que en el caso de una composición adecuada de las masas de revestimiento de acuerdo con la invención, presentan propiedades no adhesivas predeterminables al igual que también propiedades de adherencia.

Si como fuente de radiación se utiliza luz UV, la reticulación/el curado tiene lugar preferiblemente en presencia de fotoiniciadores y/o fotosensibilizadores.

35 Se prefieren fotoiniciadores del tipo Norrish 1, p. ej., derivados de benzoina, alfa-hidroxiálquilfenonas y derivados, así como derivados de óxidos de acilfosfina y derivados.

Masas de revestimiento curables por radiación de acuerdo con la invención, preferidas, presentan fotoiniciadores y/o fotosensibilizadores en cantidades de 0,01 a 10% en peso, en particular de 0,1 a 5% en peso, referido a la masa de revestimiento total.

40 Los fotoiniciadores y/o fotosensibilizadores son solubles preferiblemente en las composiciones de acuerdo con la invención, más preferiblemente solubles en el intervalo de 0,01 a 10% en peso, en particular de 0,1 a 5% en peso, referido a la masa de revestimiento total.

45 Fuentes de radiación UV adecuadas para el curado de las masas de revestimiento de acuerdo con la invención son lámparas de vapor de mercurio de presión media, eventualmente dotadas, o lámparas de vapor de mercurio de presión baja, lámparas de UV-LED o los denominados radiadores excímeros. Los radiadores UV pueden ser policromáticos o monocromáticos. Preferiblemente, el intervalo de emisión del radiador se encuentra en el intervalo de absorción de los fotoiniciadores y/o fotosensibilizadores.

Las masas de revestimiento de acuerdo con la invención presentan una muy buena adherencia y, al mismo tiempo, un muy buen efecto de separación.

50 Revestimientos de separación son conocidos en el estado de la técnica, preferiblemente revestimientos no adhesivos sobre soportes planos, para la aplicación en cintas adhesivas o laminados de etiquetas.

5 La verificación de la adherencia del revestimiento curado al material de soporte tiene lugar mediante un intenso frotamiento con el dedo pulgar sobre el revestimiento. En el caso de una adherencia deficiente, se forman grumos cauchoides. Grumos de este tipo tampoco deben formarse en el caso de un intenso frotamiento. Este ensayo se designa en general como ensayo de "Frote" y corresponde a una mezcla a base de resistencia al rayado del revestimiento (cohesión) y adherencia del revestimiento al fondo (adhesión). Es llevado a cabo por un panel formado.

10 El efecto de separación frente a sustancias adhesivas, en la aplicación técnica la mayoría de las veces cintas adhesivas o etiquetas, se expresa por el valor de separación, describiendo un valor de separación bajo un buen efecto de separación. El valor de separación depende de la calidad del revestimiento de separación, del pegamento y de las condiciones de ensayo. Para la evaluación de revestimientos de separación deben presentarse, por lo tanto, los mismos pegamentos y condiciones de ensayo. Para la determinación de los valores de separación se cortan cintas adhesivas o laminados de etiquetas de 2,5 cm de anchura, y la cara adhesiva se aplica sobre el revestimiento de silicona a ensayar. Este examen se lleva a cabo de acuerdo con FINAT Handbook 8ª edición, La Haya/NI, 2009, bajo la denominación FTM 10, con la modificación de que el almacenamiento se lleva a cabo bajo presión a 40°C.

15 Para verificar la estabilidad del valor de separación, el proceso se repite con un tiempo de almacenamiento prolongado de tres meses.

En los ejemplos recogidos a continuación se describe a modo de ejemplo la presente invención, sin que ésta, cuyo campo de aplicación resulta de la descripción completa y de las reivindicaciones, deba ser leída de forma limitante a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

20 Ejemplos: Componentes

Componente I:

No de acuerdo con la invención:

NE-I-1: triacrilato de trimetilolpropano, SR 351, Sartomer, Francia

NE-I-2: triacrilato de pentaeritritol, Miramer M340, Rahn AG, Alemania

25 NE-I-3: diacrilato de hexanodiol, Miramer M200, Rahn AG, Alemania

NE-I-4: diacrilatos de tripropilenglicol, Miramer M220, Rahn AG, Alemania

De acuerdo con la invención:

E-I-1: triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (según la descripción del producto, 3 unidades de óxido de etileno en total), Miramer 3130, Rahn AG, Alemania

30 E-I-2: triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (según la descripción del producto, 20 unidades de óxido de etileno en total), SR 415, Sartomer, Francia

E-I-3: diacrilato de polietilenglicol 600 (según la descripción del producto, PM 700 g/mol; corresponde a glicol con 12 unidades de óxido de etileno), Ebecryl® 11, Allnex, Ebecryl es una marca registrada de Cytec Surface Specialities S.A. Anderlecht, Bélgica

35 E-I-4: tetracrilato de pentaeritritol etoxilado y propoxilado (según <sup>1</sup>H-RMN, 1,2 unidades de óxido de propileno y 5 unidades de óxido de etileno en total), Ebecryl® 40, Allnex, Ebecryl es una marca registrada de Cytec Surface Specialities S.A. Anderlecht, Bélgica

Componente II:

40 E-II-1: una silicona exclusivamente modificada en posición terminal con N=50, significando N el número de los átomos de silicio en la molécula. Preparado según el procedimiento descrito en el documento US6211322 a través de un correspondiente hidrogenosiloxano mediante hidrosililación con trimetilolpropanmonoaliléter y subsiguiente esterificación con ácido acrílico, de modo que están presentes 4 grupos acrilato por molécula, de manera correspondiente, está acrilado el 4% de los átomos de silicio.

45 E-II-2: una silicona exclusivamente modificada en posición terminal con N=100. Preparada como E-II-1, de manera correspondiente está acrilado el 2% de los átomos de silicio.

E-II-3: una silicona exclusivamente modificada en posición terminal con N=200, Preparada como E-II-1, de manera correspondiente está acrilado el 1% de los átomos de silicio.

E-II-4: una silicona exclusivamente modificada en posición terminal con N=300, Preparada como E-II-1, de manera correspondiente está acrilado el 0,67% de los átomos de silicio.

E-II-5: una silicona exclusivamente modificada en posición terminal con N=100, Preparada según el procedimiento descrito en el documento US6211322 a través de un hidrogenosiloxano correspondiente mediante hidrosililación con 5-hexen-1-ol y subsiguiente esterificación con ácido acrílico, de modo que están presentes 2 grupos acrilato por molécula, de manera correspondiente está acrilado el 2% de los átomos de silicio.

S-II-1: una silicona exclusivamente modificada en posición lateral con N=100. Preparada según el procedimiento descrito en el documento US4978726 a través de un hidrogenosiloxano con 6 grupos SiH en posición lateral mediante hidrosililación con alilglicidiléter y subsiguiente apertura del anillo con ácido acrílico, de modo que están presentes 6 grupos acrilato por molécula, de manera correspondiente está acrilado el 6% de los átomos de silicio.

S-II-2: una silicona exclusivamente modificada en posición lateral con N=150. Preparada según el procedimiento descrito en el documento US6211322 a través de un hidrogenosiloxano con 6 grupos SiH en posición lateral y 2 grupos SiH en posición terminal, mediante hidrosililación con 5-hexen-1-ol y subsiguiente esterificación con ácido acrílico, de modo que están presentes 8 grupos acrilato por molécula, de manera correspondiente está acrilado el 5,3% de los átomos de silicio.

Componente III:

S-III-1: una silicona exclusivamente modificada en posición lateral con N=40. Preparada según el procedimiento descrito en el documento US4978726 a través de un hidrogenosiloxano con 6 grupos SiH en posición lateral mediante hidrosililación con alilglicidiléter y subsiguiente apertura del anillo con ácido acrílico, de modo que están presentes 6 grupos acrilato por molécula, de manera correspondiente está acrilado el 15% de los átomos de silicio.

S-III-2: una silicona exclusivamente modificada en posición lateral con N=10. Preparada según el procedimiento descrito en el documento US4978726 a través de un hidrogenosiloxano con 5 grupos SiH en posición lateral mediante hidrosililación con alilglicidiléter y subsiguiente apertura del anillo con ácido acrílico, de modo que están presentes 5 grupos acrilato por molécula, de manera correspondiente está acrilado el 50% de los átomos de silicio.

S-III-3: una silicona exclusivamente modificada en posición lateral con N=20. Preparada según el procedimiento descrito en el documento US4978726 a través de un hidrogenosiloxano con 6 grupos SiH en posición lateral mediante hidrosililación con alilglicidiléter y subsiguiente apertura del anillo con una mezcla de ácido de 15% de ácido acético y 85% de ácido acrílico, de modo que están presentes 5,1 grupos acrilato por molécula, de manera correspondiente está acrilado el 25,5% de los átomos de silicio.

Ejemplos: Composiciones

Tabla 1: Composiciones de acuerdo con la invención, datos de contenido en % en peso, referido a la suma de los componentes indicados

Ejemplo	Componente I		Componente II		Componente III	
	Contenido [% en peso]		Contenido [% en peso]		Contenido [% en peso]	
E-A	E-I-1	10	E-II-2	70	S-III-3	20
E-B	E-I-2	10	E-II-2	70	S-III-3	20
E-C	E-I-3	10	E-II-2	70	S-III-3	20
E-D	E-I-4	10	E-II-2	70	S-III-3	20
E-E	E-I-1	10	E-II-1	70	S-III-3	20
E-F	E-I-1	10	E-II-3	70	S-III-3	20
E-G	E-I-1	10	E-II-4	70	S-III-3	20
E-H	E-I-1	10	E-II-5	70	S-III-3	20
E-I	E-I-1	10	S-II-1	70	S-III-3	20
E-J	E-I-1	10	S-II-2	70	S-III-3	20
E-K	E-I-1	10	E-II-2	70	S-III-1	20
E-L	E-I-1	10	E-II-2	70	S-III-2	20
E-M	E-I-1	5	E-II-2	95	-	-
E-N	E-I-1	30	E-II-2	70	-	-
E-O	E-I-1	80	E-II-2	20	-	-
E-P	E-I-1	2	E-II-2	60	S-III-3	38

Tabla 2: Composiciones no de acuerdo con la invención, datos de contenido en % en peso, referido a la suma de los componentes indicados

Ejemplo	Componente I		Componente II		Componente III	
	Contenido [% en peso]		Contenido [% en peso]		Contenido [% en peso]	
N-A	NE-I-1	10	E-II-2	70	S-III-3	20
N-B	NE-I-2	10	E-II-2	70	S-III-3	20
N-C	NE-I-3	10	E-II-2	70	S-III-3	20
N-D	NE-I-4	10	E-II-2	70	S-III-3	20
N-E	NE-I-1	10	E-II-1	70	S-III-3	20
N-F	NE-I-1	10	E-II-3	70	S-III-3	20
N-G	NE-I-1	10	E-II-4	70	S-III-3	20
N-H	NE-I-1	10	E-II-5	70	S-III-3	20
N-I	NE-I-1	10	S-II-1	70	S-III-3	20
N-J	NE-I-1	10	S-II-2	70	S-III-3	20
N-K	NE-I-1	10	E-II-2	70	S-III-1	20
N-L	NE-I-1	10	E-II-2	70	S-III-2	20
N-M	NE-I-1	5	E-II-2	95	-	-
N-N	NE-I-1	30	E-II-2	70	-	-
N-O	NE-I-1	80	E-II-2	20	-	-
N-P	NE-I-1	2	E-II-2	60	S-III-3	38
N-Q	-	-	E-II-1	70	S-III-3	30
N-R	-	-	E-II-2	70	S-III-3	30
N-S	-	-	E-II-3	70	S-III-3	30
N-T	-	-	E-II-4	70	S-III-3	30
N-U	-	-	E-II-5	70	S-III-3	30
N-V	-	-	S-II-1	70	S-III-3	30
N-W	-	-	S-II-2	70	S-III-3	30
N-X	-	-	E-II-2	70	S-III-1	30
N-Y	-	-	E-II-2	70	S-III-2	30
N-Z1	NE-I-1	30			S-III-3	70
N-Z2	E-I-2	30			S-III-3	70

Ejemplos: Verificación técnica de aplicación

5 Para la producción de masas de revestimiento curables por radiación se mezclaron en cada caso 100 g de composiciones según la Tabla 1 y la Tabla 2 con 2% de fotoiniciador TEGO® A18 de Evonik Industries AG. Las masas de revestimiento se agitaron mediante agitación manual con una espátula hasta que ya no era visible heterogeneidad alguna. Las masas de revestimiento se aplicaron sobre un soporte plano. En todos los Ejemplos, este era una película de BOPP (polipropileno orientado) de 50 cm de anchura que previamente se había sometido a un pretratamiento corona con una potencia del generador de 1 kW. Las masas de revestimiento se aplicaron mediante un mecanismo de revestimiento de 5 rodillos de la razón social COATEMA® Coating Machinery GmbH, Dormagen, Alemania, con un peso por unidad de superficie de aprox. 1 g/m<sup>2</sup> y se curaron mediante la acción de luz UV de una lámpara de vapor de mercurio de presión media de la razón social IST® Metz GmbH, Nürtingen, Alemania con 60 W/cm a una velocidad de la banda de 100 m/min bajo una atmósfera de nitrógeno con un contenido en oxígeno residual inferior a 50 ppm.

15 Las muestras revestidas se sometieron a un examen de frote, valor de separación y estabilidad del valor de separación (dependencia del tiempo de los valores de separación).

20 Frote: la verificación de la adherencia del revestimiento curado al material de soporte tiene lugar mediante fuerte frotamiento con el dedo pulgar sobre el revestimiento. En el caso de una adherencia deficiente, se forman grumos cauchoides. Grumos de este tipo no deben formarse tampoco en el caso de un intenso frotamiento. El examen se lleva a cabo con un panel formado. La evaluación se categoriza en notas escolares de 1 a 3, correspondiendo el 3 a insuficiente.

Nota 1 = muy buena resistencia al rayado y anclaje al sustrato. Con un movimiento lineal y subsiguientemente circular sobre el mismo lugar no se pueden observar grumos.

Nota 2 = suficiente resistencia al rayado y adherencia al sustrato. Con un movimiento lineal no se generan grumos, pero con un subsiguiente movimiento circular en el mismo lugar se forman grumos.

25 Nota 3 = insuficiente resistencia al rayado y adherencia. Ya con un movimiento lineal se generan grumos.

30 Valores de separación: los valores de separación se llevan a cabo conforme a la prescripción de ensayo de FINAT Handbook 8ª edición La Haya/Ni, 2009 bajo la denominación FTM 10, con la modificación de que el almacenamiento se lleva a cabo bajo presión a 40°C. Se utilizó la cinta adhesiva TESA®7476, marca registrada de la razón social tesa SE, Alemania, Hamburg, así como un laminado de etiquetas cortado a una anchura de 2,5 cm, revestido con el pegamento de fusión en caliente Technomelt PS 9129A de la razón social Henkel Corporation/EE.UU. sobre un

soporte de presión de papel blanco. Para el ensayo, se separa el laminado y como pegamento de ensayo se utiliza Technomelt PS 9129A sobre papel de soporte.

- 5 Los resultados del ensayo de frote, de los valores de separación, así como de las estabildades de los valores de separación están representados en las Tablas 3a (Ejemplos de acuerdo con la invención) y 3b (Ejemplos no de acuerdo con la invención): frote (notas 1 a 3); valores de separación (TW) con dos pegamentos en cN/2,5 cm después de 24 horas de almacenamiento a 40°C, estabilidad del valor de separación para el pegamento PS 9129A en cN/2,5 cm después de 3 meses de almacenamiento a 40°C.

Tabla 3a: Resultados del Ejemplo 3, masas de revestimiento de acuerdo con la invención según el Ejemplo 1

Ejemplo	Frote	TW (PS 9129A) 24 h [cN/2,5 cm]	TW (PS 9129A) 3 meses [cN/2,5 cm]	TW (TESA 7476) 24 h [cN/2,5 cm]
E-A	1	11	14	36
E-B	1	10	11	34
E-C	1	10	12	35
E-D	1	11	13	36
E-E	1	23	25	71
E-F	1	7	8	29
E-G	2	4	4	30
E-H	1	4	6	31
E-I	1	17	19	49
E-J	1	16	16	40
E-K	1	10	11	32
E-L	1	13	13	41
E-M	1	8	9	34
E-N	1	12	15	42
E-O	1	16	23	48
E-P	1	10	11	36

- 10 Los valores de separación de los Ejemplos E-A, E-E a E-L de acuerdo con la invención (Tabla 3a) son equiparables a los Ejemplos comparativos N-Q a N-Y no de acuerdo con la invención (Tabla 3b). Al comparar los valores del frote, se demuestra el inconveniente de la ausencia del componente I en los ejemplos N-Q a N-Y no de acuerdo con la invención, los valores de los Ejemplos E-A, E-E a E-L de acuerdo con la invención presentan un frote más bajo, mejorado.
- 15 Asimismo, se puede comparar el Ejemplo N-R no de acuerdo con la invención con los Ejemplos E-A a E-D de acuerdo con la invención. Los valores de separación son equiparables, el frote de las composiciones de acuerdo con la invención está mejorado. También en los ejemplos N-A a N-D no de acuerdo con la invención el frote está mejorado con respecto al valor para N-R, pero los valores de separación están incrementados. Se ha de destacar en este caso la estabilidad al valor de separación particularmente empeorada de los Ejemplos N-A a N-D no de acuerdo con la invención con respecto a los E-A a E-D de acuerdo con la invención.
- 20

También una pequeña proporción del componente I de acuerdo con la invención puede determinar ya en este caso una mejora del frote, tal como lo muestra el Ejemplo E-P. En comparación con los componentes no de acuerdo con la invención se observa de nuevo un mejor valor de separación, Ejemplo N-P.

- 25 Además, de las Tablas 3a y 3b se puede observar que también mezclas sin el componente III pueden alcanzar un frote bueno. Ejemplos E-M a E-O de acuerdo con la invención alcanzan en este caso de nuevo un valor de separación más bajo que las mezclas N-M a N-O no de acuerdo con la invención.

Tabla 3b: Resultados del Ejemplo 3, masas de revestimiento no de acuerdo con la invención según el Ejemplo 1

Ejemplo	Frote	TW (PS 9129A) 24 h [cN/2,5 cm]	TW (PS 9129A) 3 meses [cN/2,5 cm]	TW (TESA 7476) 24 h [cN/2,5 cm]
N-A	1	16	28	51
N-B	1	17	29	48
N-C	1	18	32	46
N-D	1	18	35	46
N-E	1	31	48	86
N-F	1	15	29	42
N-G	2	12	26	38
N-H	1	11	23	40
N-I	1	25	38	55

N-J	1	21	36	48
N-K	1	15	28	41
N-L	1	17	35	52
N-M	1	14	27	43
N-N	1	19	39	56
N-O	1	29	56	76
N-P	1	15	31	46
N-Q	2	22	26	72
N-R	2	10	13	35
N-S	3	6	8	30
N-T	3	4	5	28
N-U	3	6	6	33
N-V	2	18	20	48
N-W	3	15	16	38
N-X	3	9	11	33
N-Y	2	12	13	40
N-Z1	1	159	296	563
N-Z2	1	162	312	620

5 De la Tabla 3b se puede observar que composiciones no de acuerdo con la invención, consistentes solo en componentes II y III, correspondientes a los Ejemplos N-Q a N-Y, no presentan una muy buena adherencia al sustrato expresada a través del frote (todos los valores por encima de 1). Algunos de los ejemplos comparativos alcanzan una adherencia suficiente, en particular aquellas mezclas con un valor de separación más bien elevado. Mezclas con valores de separación particularmente bajos (N-S a N-U, así como N-X) presentan solo una adherencia insuficiente. Esto demuestra que con mezclas consistentes solo en componentes II y III no se puede obtener un revestimiento con una buena adherencia y simultáneamente un bajo valor de separación.

10 Además, se puede observar que el uso de exclusivamente componente I y componente III, correspondiente a los Ejemplos N-Z1 y N-Z2 no conduce a revestimientos con bajos valores de separación. En este caso, es irrelevante que el componente III se mezcle con el componente I de acuerdo con la invención o con el componente I no de acuerdo con la invención. Por lo tanto, mezclas sin el componente II no conducen al objetivo y no son conformes a la invención. Más bien el componente II debe añadirse con el fin de alcanzar los bajos valores de separación requeridos.

15 Además, se puede observar que mediante la adición de componentes I no de acuerdo con la invención (N-A a N-P) se puede mejorar ciertamente el frote, pero se aumentan los valores de separación. Para ello, los valores N-A, N-E a N-L deben compararse con los valores N-Q a N-Y.

Mediante la aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención se consigue, por lo tanto, obtener al mismo tiempo un buen frote, un bajo valor de separación, así como una buena estabilidad del valor de separación.

20

## REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen los componentes (I), (II) y, opcionalmente, (III)

- 5 (I) 1 a 90% en peso, referido a la suma de todos los componentes de la composición, de uno o varios hidrocarburos, consistentes en los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno, que presentan 2 a 6 grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, y al menos un grupo oxietileno,
- 10 (II) 10 a 99% en peso, referido a la suma de todos los componentes de la composición, de una o varias siliconas organo-modificadas con 50 a 500, preferiblemente 60 a 300, más preferiblemente 70 a 200, de manera particularmente preferida 80 a 180 átomos de silicio, en donde 0,4 a 10%, preferiblemente 0,6 a 8% y más preferiblemente 0,8 a 7% de los átomos de silicio presentan grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, pudiendo portar un átomo de silicio uno, dos o tres grupos de este tipo,
- 15 (III) 0 a 70% en peso, referido a la suma de todos los componentes de la composición, de una o varias siliconas organo-modificadas con 4 a 40, preferiblemente 10 a 30 átomos de silicio, en donde 15 a 100%, preferiblemente 20 a 50% de los átomos de silicio presentan grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, preferiblemente funciones éster del ácido acrílico y/o metacrílico,
- estando el componente (I) preferiblemente libre de átomos de silicio.

2. Composiciones según la reivindicación 1, caracterizadas por que los componentes (II) presentan como grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, funciones éster del ácido acrílico y/o metacrílico.

3. Composiciones según la reivindicación 1, caracterizadas por que los componentes (III) presentan, junto a los grupos polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturados, también además grupos éster no polimerizables en los radicales.

4. Composiciones según la reivindicación 2, caracterizadas por que los componentes (II) no presentan grupos éster que no están polimerizados en los radicales.

5. Composiciones según la reivindicación 1, caracterizadas por que los componentes (II) son uno o varios compuestos de la fórmula (I)



con

- $M^1 = [R^1_3 SiO_{1/2}]$ ,
- $M^2 = [R^1_2 R^2 SiO_{1/2}]$ ,
- $D^1 = [R^1_2 SiO_{2/2}]$ ,
- 30  $D^2 = [R^1 R^2 SiO_{2/2}]$ ,
- $a = 0$  a  $2$ ,
- $b = 0$  a  $2$ , en donde  $a + b = 2$ ,
- $c = 50$  a  $490$ , preferiblemente  $60$  a  $290$ , más preferiblemente  $70$  a  $190$ , de manera particularmente preferida  $80$  a  $170$ ,
- 35  $d = 0$  a  $15$ , preferiblemente  $0$  a  $10$ ,

en donde la relación de la suma  $(b + d)$  a la suma  $(c + d + 2)$  es de  $0,004$  a  $0,1$ , preferiblemente de  $0,006$  a  $0,8$  y más preferiblemente de  $0,008$  a  $0,7$ ;

en donde la suma  $(c + d + 2)$  es igual a  $50$  hasta  $500$ , preferiblemente a  $60$  hasta  $300$ , más preferiblemente a  $70$  hasta  $200$ , de manera particularmente preferida asciende a  $80$  a  $180$ ,

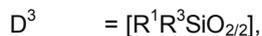
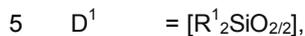
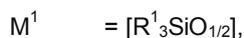
40  $R^1$  hidrocarburos alifáticos con  $1$  a  $10$  átomos de carbono, iguales o diferentes, o hidrocarburos aromáticos con  $6$  a  $12$  átomos de carbono, preferiblemente grupos metilo y/o fenilo, de manera particularmente preferida grupos metilo,

45  $R^2$  hidrocarburos iguales o diferentes que presentan  $1$  a  $5$  funciones éster iguales o diferentes, siendo el hidrocarburo lineal, cíclico, ramificado y/o aromático, preferiblemente lineal o ramificado, estando elegidas las funciones éster de funciones éster polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturadas y grupos éster no polimerizables en los radicales.

6. Composiciones según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que los componentes (III) son uno o varios compuestos de la fórmula (II)



con



$$e = 0 \text{ a } 2,$$

$$f = 0 \text{ a } 2, \text{ preferiblemente cero, en donde } e + f = 2,$$

$$g = 0 \text{ a } 38, \text{ preferiblemente } 10 \text{ a } 26,$$

$$10 \quad h = 0 \text{ a } 20, \text{ preferiblemente } 4 \text{ a } 15,$$

en donde la relación de la suma (f + h) a la suma (g + h + 2) es de 0,15 a 1, preferiblemente de 0,2 a 0,5,

en donde la suma (g + h + 2) es igual a 4 hasta 40, preferiblemente asciende a 10 a 30,

en donde los radicales R<sup>1</sup> están definidos como se indica para la fórmula (I),

15  $R^3$  hidrocarburos iguales o diferentes que presentan 1 a 5 funciones éster iguales o diferentes, siendo el hidrocarburo lineal, cíclico, ramificado y/o aromático, preferiblemente lineal o ramificado, estando elegidas las funciones éster de funciones éster polimerizables en los radicales, etilénicamente insaturadas y grupos éster no polimerizables en los radicales.

7. Composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que el componente (III) está contenido necesariamente.

20 8. Uso de las composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, como masas de revestimiento curables por radiación.

9. Uso de las composiciones según la reivindicación 7, caracterizado por que la masa de revestimiento curable por radiación es un revestimiento de separación.

25 10. Masas de revestimiento curables por radiación que contienen composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, y otros aditivos.

11. Masas de revestimiento curables por radiación según la reivindicación 9, caracterizadas por que los aditivos se eligen de fotoiniciadores, fotosensibilizadores, cargas, pigmentos, disolventes, compuestos con contenido en fósforo que se polimerizan bajo luz UV, estabilizadores, p. ej., fosfitos o estabilizadores a la luz de aminas estéricamente impedidas (HALS), aditivos anti-condensación y sinérgidas de amina.

30