

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 873**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

C09D 7/65 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2008 PCT/EP2008/057759**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2008 WO08155374**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2008 E 08761202 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2176367**

54 Título: **Procedimiento de lucha contra la aparición de neblina durante el recubrimiento de soportes flexibles con una composición de silicona líquida reticuable, en un dispositivo de cilindros**

30 Prioridad:

21.06.2007 FR 0704442

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

05.12.2018

73 Titular/es:

**ELKEM SILICONES FRANCE SAS (100.0%)
21 Avenue Georges-Pompidou
69003 Lyon, FR**

72 Inventor/es:

**MARTIN, NADIA;
IRELAND, TANIA;
FRANCES, JEAN-MARC;
DERUELLE, MARTIAL y
MAADADI, YASSINE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 692 873 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

Procedimiento de lucha contra la aparición de neblina durante el recubrimiento de soportes flexibles con una composición de silicona líquida reticulable, en un dispositivo de cilindros

5 La invención se refiere al campo general del recubrimiento de silicona sobre cilindros a gran velocidad de soportes flexibles diversos, tales como hojas de papel o de polímero sintético (poliolefina, poliéster, etc.) o también de tejido.

10 Más precisamente, la invención se refiere al recubrimiento de materiales flexibles con composiciones líquidas que contienen uno o varios poliorganosiloxanos reticulables por poliadición, por deshidrogenocondensación, por policondensación, por vía catiónica o por vía de radicales, a fin de formar una película o revestimiento protector que tenga, en particular, propiedades de anti-adherencia y/o hidrofóbicas.

15 Los soportes flexibles pueden ser papeles, cartones, películas de plástico, o películas metálicas. Las aplicaciones de estos soportes recubiertos de silicona son, por ejemplo: papel alimentario (moldes de repostería, embalaje), etiqueta/cinta adhesiva, junta, etc.

20 El recubrimiento de estos soportes flexibles con siliconas líquidas reticulables se realiza sobre dispositivos que funcionan de forma continua, y a una velocidad muy alta. Estos dispositivos comprenden cabezales de recubrimiento, constituidos de varios cilindros, entre ellos, en particular, un cilindro prensador y un cilindro de recubrimiento, el cual se alimenta de forma continua con composición de silicona líquida reticulable, mediante una serie de cilindros unidos los unos a los otros. La cinta de soporte flexible circula a gran velocidad entre el cilindro prensador y el cilindro de recubrimiento para ser recubierta en al menos una de sus caras con una película de silicona destinada a reticular por medio de medios de reticulación dispuestos aguas abajo del cabezal de recubrimiento. Estos medios de reticulación pueden ser emisores de calor, de radiaciones (por ejemplo ultravioleta) o de haces de electrones, por ejemplo.

30 En la curso de la productividad, los fabricantes de soportes flexibles recubiertos de silicona anti-adherente exigen formulaciones de silicona líquidas de recubrimiento, adecuadas para velocidades lineales de desplazamiento de la cinta de soportes flexibles cada vez más elevadas. El factor económico no es, evidentemente, anodino en esta búsqueda de nuevas formulaciones de silicona para recubrimiento a gran velocidad.

35 Ahora bien, se sabe que las altas velocidades en máquinas de recubrimiento en continuo son sinónimo de problemas de transferencia de la película líquida de silicona del cilindro de recubrimiento sobre la cinta de soporte flexible de desplazamiento. Estos problemas de transferencia ("splitting") se traducen en particular por la aparición de una neblina o de un aerosol ("bruma", "fogging") en el entorno del cabezal de recubrimiento y, más particularmente, a nivel de los contactos entre los cilindros en rotación y/o entre el cilindro de recubrimiento y el soporte flexible a recubrir. La densidad de esta neblina o de este aerosol aumenta cuando la velocidad lineal de desplazamiento, y por lo tanto la velocidad de rotación de los cilindros, aumenta.

40 Este fenómeno tiene como consecuencia, en primer lugar, una pérdida de consumible, y sobre todo un depósito de gotitas de líquido de recubrimiento sobre el soporte aguas abajo (por ejemplo a nivel del horno), lo que perjudica gravemente la calidad del revestimiento.

45 Además, esta formación indeseable de neblina tiene consecuencias nefastas en el plano de la higiene industrial y de la seguridad de los operarios, que están expuestos, en las proximidades del dispositivo de recubrimiento de cilindros, a una fuerte cantidad de aerosol. Esto puede resultar nocivo.

50 Por otro lado, el "bruma" provoca el ensuciamiento rápido del dispositivo de recubrimiento de cilindros, dando como resultado restricciones de mantenimiento y un desgaste prematuro.

Para prevenir las consecuencias de esta neblina, se dispone en general alrededor del cabezal de recubrimiento, de un sistema de aspiración que permite captar dicha neblina.

55 Por otro lado, el experto en la materia conoce un cierto número de ajustes del cabezal de recubrimiento para contrarrestar este fenómeno. A continuación se citarán algunos ejemplos:

A. disminuir la velocidad en detrimento de la productividad;

60 B. disminuir el índice de depósito de silicona en detrimento de las propiedades del soporte flexible siliconado que se busca obtener (aspecto, cobertura, anti-adherencia, propiedades mecánicas);

65 C. aumento de la diferencia entre la velocidad tangencial del cilindro de recubrimiento y la velocidad lineal del papel. Pero más allá de un cierta diferencia, la homogeneidad de la capa recubierta se altera gravemente. Además, esto permite reducir la densidad de la neblina sin por ello anularla lo suficiente como para permitir un aumento significativo de la velocidad de recubrimiento;

D. aumento de la presión entre el cilindro de recubrimiento y el cilindro prensador; de nuevo en un cierto límite y sin supresión interesante del fenómeno de formación de neblina.

- 5 Otro enfoque para luchar contra la formación de neblina en las máquinas de recubrimiento de cilindros consiste en actuar sobre la formulación de la composición de silicona líquida de recubrimiento.

Según este enfoque, se conoce reducir el grado de polimerización medio en número de los poliorganosiloxanos que constituyen el líquido de recubrimiento de silicona y, como consecuencia, reducir la viscosidad del baño de recubrimiento de silicona para limitar la densidad de la neblina.

Estos métodos conocidos sufren un grave inconveniente, que es modificar sustancialmente las propiedades y, en particular, la anti-adherencia del soporte flexible siliconado que se busca obtener.

15 A título de ilustración de este enfoque a través de la formulación de silicona, se puede citar la solicitud de patente internacional WO 2004/046248 que describe la utilización de polímeros de silicona en estrella utilizados como aditivo anti-neblina para aplicaciones de revestimiento sobre soportes flexibles. El procedimiento de preparación de estos polímeros de silicona en estrella consiste en hacer reaccionar (por hidrosilación) de manera incompleta un poliorganosiloxano, que comprende unas unidades reactivas $\equiv\text{SiH}$, con una olefina de cadena larga a fin de obtener un polihidrógenoorganosiloxano parcialmente sustituido que se hace después reaccionar por hidrosilación con una resina de silicona vinilada de tipo MQ y una diolefina de cadena larga. Está claro que tales composiciones son relativamente complejas y por lo tanto costosas de obtener. Por otro lado, siguen siendo todavía perfeccionables en lo que se refiere a la lucha contra la formación de neblina en el recubrimiento de silicona sobre cilindros, a gran velocidad.

25 La patente europea EP-0 716 115 describe un procedimiento de fabricación de una composición de silicona de recubrimiento a gran velocidad con unos cilindros, presentándose esta composición como permitiendo la reducción de la densidad de neblina. Según este procedimiento, se utiliza un polidimetil-metilhidrógenosiloxano con extremo de trimetilsililo de grado de polimerización igual a 12, así como un 0,01% de un polidimetilsiloxano sustituido por funciones perfluoroetilbutilo y metilvinilo, cuyos extremos son del tipo dimetilvinilsiloxilo y de grado de polimerización igual a 300, así como polipropilenglicol y eventualmente un alcohol esteárico u oleico. Esto conduce a unos polidimetilsiloxanos funcionalizados por grupos de polioxi-propileno. Estos polidimetilsiloxanos funcionalizados se asocian con otros polidimetilsiloxanos funcionalizados, por ejemplo por unidades hexenilo, así como con un catalizador de hidrosilación a base de platino, para formar composiciones de silicona de recubrimiento que permiten reducir la formación de neblina. Las unidades de funcionalización pueden ser restos hidrófobos, tales como restos de ácido esteárico u oleico.

40 La patente americana US-4 806 391 se refiere a tintas y barnices a base de silicona, y más precisamente a un procedimiento de aplicación de estas tintas/barnices sobre un sustrato, con la ayuda de una máquina de recubrimiento con rodillo que funciona a gran velocidad. Esta patente divulga en particular unas composiciones que comprenden polidimetilsiloxanos con extremos vinilados de viscosidad a 25°C comprendida entre 15000 y 50000 mPa.s. Estas composiciones líquidas de recubrimiento comprenden también un catalizador a base de platino y un aditivo reológico constituido por sílice de alta superficie específica, en particular sílice de combustión.

45 La patente americana US-6 057 033 divulga unas composiciones de silicona destinadas a ser recubiertas sobre soportes flexibles para formar, después de la reticulación por vía catiónica bajo UV, un revestimiento antiadherente. Además de los poliorganosiloxanos, estas composiciones comprenden fibras de celulosa que tienen una longitud media comprendida entre 15 y 100 μm y un grosor medio comprendido entre 5 y 40 μm . Los poliorganosiloxanos utilizados son unos poliorganosiloxanos funcionizados por unos grupos de reticulación de tipo acriloxi o metacriloxi, que permiten la reticulación por vía radicalar bajo UV.

50 Las fibras de celulosa incorporadas en la composición permiten aportar una solución al problema técnico que es la obtención de un revestimiento de silicona anti-adherente reticulado no quebradizo. Las fibras de celulosa se presentan como procuradoras de mejoras en lo que se refiere a la transferencia de la película de silicona de recubrimiento sobre el soporte, la resistencia al corte, las propiedades mecánicas (resistencia a la tensión y al desgarro), la fijación del revestimiento sobre el papel, la disminución de la absorción del líquido de recubrimiento dentro del papel, y accesoriamente la reducción de la formación de neblina.

60 En este último punto, la patente US 6 057 033 no proporciona ningún elemento cuantitativo de apreciación de la reducción de neblina que provocan las fibras celulósicas. Cabe pensar que esta reducción sigue siendo totalmente insuficiente.

65 Se citará, para que conste, la solicitud de patente japonesa JP-62 64 011, que describe un líquido de recubrimiento que contiene una resina filmógena y un disolvente y que contiene también unas partículas de cera de diámetro comprendido entre 1 y 10 μm , siendo el diámetro de la partícula más gruesa como mucho igual a un 150% del grosor de la película húmeda de revestimiento aplicada sobre el soporte. Tal líquido de recubrimiento permitiría un

aumento de la velocidad de recubrimiento de al menos de 10 a 30 m/min, a priori gracias a una limitación de la formación de neblina. La enseñanza de tal documento ha de ignorarse, ya que no se refiere a los recubrimientos de silicona.

5 En tal estado de la técnica, uno de los objetivos esenciales de la invención es proponer un procedimiento eficaz para luchar contra la aparición de neblina durante el recubrimiento de soportes flexibles con una composición de silicona líquida precursora de revestimientos reticulados, realizándose este recubrimiento con la ayuda de un dispositivo de recubrimiento de cilindro que funciona a gran velocidad.

10 Otro objetivo esencial de la invención es proponer un procedimiento económico y simple de lucha contra la aparición de neblina durante el recubrimiento de soportes flexibles con una composición de silicona destinada a reticular, realizándose este recubrimiento en un dispositivo de recubrimiento de cilindros que funciona a gran velocidad.

15 Otro objeto esencial de la invención es proponer una nueva composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona que no presente ya la formación de neblina durante el recubrimiento a gran velocidad sobre cilindros.

20 Otro objetivo esencial de la invención es proponer un procedimiento de lucha contra la aparición de neblina en el ámbito del recubrimiento de soportes flexibles, con una composición de silicona reticulable en revestimientos anti-adherentes, con la ayuda de un dispositivo de recubrimiento de cilindros.

25 Todos estos objetivos, entre otros, se alcanzan por la presente invención que se refiere en primer lugar a un procedimiento de lucha contra la aparición de neblina ("bruma") durante el recubrimiento de soportes flexibles que comprende las etapas I) y II) siguientes:

I) la preparación de una composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona que comprende:

- al menos un poliorganosiloxano A reticulable por poliadición, por deshidrogenocondensación, por policondensación, por vía catiónica o por vía radicalar,

- eventualmente al menos un compuesto organosilícico reticulante B,

- eventualmente al menos un catalizador o fotocebador C cuya naturaleza se selecciona según el tipo de reacción considerada para dicho poliorganosiloxano A,

- eventualmente al menos un sistema modulador de adherencia K, y

- eventualmente al menos un inhibidor de reticulación D; y

II) el recubrimiento de dicha composición de silicona líquida X sobre un soporte flexible con la ayuda de un dispositivo de recubrimiento de cilindros,

caracterizándose dicho procedimiento por que, en la etapa I), se añade a dicha composición de silicona líquida X un aditivo anti-neblina E (aditivo "antibruma"), que tiene las características siguientes:

- se presenta en forma líquida, eventualmente tras una dilución con la ayuda de un diluyente J', de un disolvente J" o en uno de los constituyentes de dicha composición de silicona líquida X, y

- es susceptible de obtenerse:

1) haciendo reaccionar, preferentemente a una temperatura comprendida entre 0°C y 200°C, uno o varios compuestos seleccionados entre los compuestos a) a d) siguientes:

a) una resina organosilícica F (eventualmente diluida con la ayuda de un diluyente J', de un disolvente J" o en uno de los constituyentes de dicha composición de silicona líquida X) que comprende en su estructura al menos dos unidades siloxilo diferentes seleccionadas entre las de fórmula:

- $(R^1)_3hSiO_{1/2}$ (unidad M),

- $(R^1)_2SiO_{2/2}$ (unidad D),

- $R^1SiO_{3/2}$ (unidad T), y

- $SiO_{4/2}$ (unidad Q),

unidades en las que:

- los radicales R¹, idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo lineales o ramificados de C₁ a C₆, los radicales alqueno de C₂ a C₄, fenilo, trifluoro-3,3,3-propilo, con, como condiciones:

5 - que una al menos de estas unidades sea una unidad T o Q, y

- que dicha resina organosilícica F comprenda unos grupos ≡SiOH y/o =SiOR², estando el contenido ponderal en grupos OH y/o OR² comprendido entre el 0,2 y el 10% en peso, siendo R² un radical alquilo lineal o ramificado de C₁ a C₆,

10

b) un compuesto organosiliciado N de fórmula general:



15 en la que R³ es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, X es un grupo hidrolizable y d tiene un valor medio ≤ 1;

c) un condensado L parcialmente hidrolizado de dicho organosiliciado N;

20 d) un condensado M de dicha resina organosilícica F con dicho compuesto organosiliciado N o dicho condensado L;

- con:

25 e) al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxano G que presenta, por molécula, al menos una unidad reactiva ≡SiOH y/o ≡SiR; siendo R un radical carbinol de C₁-C₄₀,

- en presencia:

30 - de la menos un catalizador de policondensación H,

- eventualmente una carga Z, y

- eventualmente al menos un diluyente J' o un disolvente J'', y

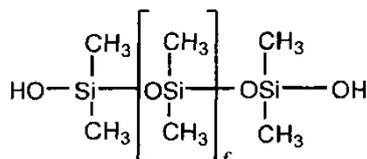
35 2) aislando el aditivo anti-neblina E, eventualmente después de la eliminación del catalizador de condensación H y/o desvolatilización y/o neutralización.

40 Como ejemplo de resina organosilícica F se pueden citar las resinas organosilícicas preparadas por cohidrólisis y/o cocondensación de alcoxisilanos mediante métodos conocidos por el experto en la materia o de clorosilanos seleccionados del grupo constituido de los de fórmulas (R¹)₃SiCl, (R¹)₂Si(Cl)₂, R¹Si(Cl)₃, Si(Cl)₄. Estas resinas son unos oligómeros o polímeros organopolisiloxanos ramificados bien conocidos y disponibles en el mercado. Presentan, en su estructura, al menos dos unidades siloxilo diferentes seleccionadas entre las de fórmula (R¹)₃SiO_{0,5} (unidad M), (R¹)₂SiO (unidad D), R¹SiO_{1,5} (unidad T) y SiO₂ (unidad Q), siendo una al menos de estas unidades una unidad T o Q. Los radicales R¹ se reparten de tal manera que las resinas comprendan aproximadamente 0,8 a 1,8 radicales R¹ por átomo de silicio. Además, estas resinas no están completamente condensadas y poseen todavía alrededor de 0,001 a 1,5 grupos OH y/o alcoxilo OR² por átomo de silicio. Los radicales R¹ y R² son tales como se han definido anteriormente.

50 Como ejemplos de resina organosilícica F se pueden citar las resinas MQ, las resinas MDQ, las resinas TD y las resinas MDT, M^{Vinilo}Q, MD^{Vinilo}Q, QQ^{OH}, pudiendo los grupos OH y/o OR² ser llevados por las unidades M, D y/o T, estando el contenido ponderal en grupos OH y/o OR² comprendido entre el 0,2 y el 10% en peso.

55 Como ejemplos de compuestos organosiliciados N se puede citar el grupo constituido por: CH₃Si(OCH₃)₃, CH₃Si(OC₂H₅)₃, (CH₂=CH)Si(OCH₃)₃, C₆H₅Si(OC₂H₅)₃, Si(OC₂H₅)₄, Si(OC₃H₇)₄, (CH₂=CH)Si(OC₂H₅)₃ y Si(OC₂H₅)₄.

El organosiloxano G es un polidimetilsiloxano lineal que tiene al menos una unidad ≡SiOH al final de la cadena. El componente G es de fórmula:



60

en la que: $1 \leq f \leq 2000$, preferentemente $1 \leq f \leq 1000$.

Las condiciones definidas en el modo de preparación del aditivo anti-neblina E (aditivo "antibruma"), es decir la naturaleza de la reacción (reacción de condensación) permite obtener un aditivo que se presenta en forma líquida que presenta propiedades anti-neblina destacable en todos los aspectos. Sin querer limitado a una teoría científica o a un mecanismo, parece ser que esta propiedad del aditivo anti-neblina E según la invención se debe a la naturaleza de la reacción utilizada (reacción de condensación) que permite obtener unos polímeros ramificados que presentan propiedades viscoelásticas, útiles para luchar contra la aparición de neblina en un sistema de recubrimiento de cilindros que funciona a gran velocidad. Estas propiedades viscoelásticas se caracterizan por un aspecto que fluye del aditivo anti-neblina E.

El aditivo anti-neblina E según la invención se utiliza en cantidades suficientes para reducir la cantidad de "bruma" durante el recubrimiento. Por supuesto, el experto en la materia, mediante ensayos de rutina, puede determinar sin dificultad estas cantidades. Por ejemplo, puede utilizar el aditivo según la invención en cantidades comprendidas entre 0,1 y 15 partes en peso con respecto al peso total de la composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona.

Por "condensación" se entiende una reacción entre unas unidades $\equiv\text{SiOH}$ (o $\equiv\text{SiOR}$) y conduce a la formación de uniones siloxilo $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ y a la liberación de agua (o de alcohol). Esta reacción se cataliza por una cantidad eficaz de un catalizador de condensación H.

El experto en la materia sabrá determinar la cantidad eficaz del catalizador de condensación H según el tipo de catalizador utilizado. Por cantidad eficaz, se entiende, en el sentido de la invención, la cantidad suficiente para iniciar la reacción. Esta cantidad se determina preferentemente de manera que sea lo más baja posible a fin de permitir una mejor conservación de la composición a lo largo del tiempo. Concentraciones útiles de catalizador se sitúan entre $1 \cdot 10^{-6}$ y 5, preferentemente entre $1 \cdot 10^{-5}$ y 2 partes en peso con respecto al peso de la materia seca de polímero organosiloxano a hacer reaccionar. Podrá ser adecuado cualquier catalizador susceptible de iniciar una reacción de condensación. Los catalizadores de condensación o de policondensación están generalmente unos compuestos de un metal seleccionado entre el estaño, el titanio y el circonio. Se pueden utilizar así los monocarboxilatos y los dicarboxilatos de estaño, tales como el etil-2-hexanoato de estaño, el dilaurato de dibutilestaño, el diacetato de dibutilestaño, los quelatos de estaño de valencia IV hexacoordinados, etc., tales como los descritos en el documento EP-A-0 367 69 o los citados en las páginas 205 y 307 del documento "Chemistry and technology of silicones", de NOLL, Academic Press, 1968 – 2ª edición).

Se pueden utilizar también:

- unos catalizadores básicos tales como, por ejemplo: la potasa KOH, los siliconatos de potasio, los fosfazenos, los carbenos, la asociación de KOH y de criptante tal como el kriptomix, o

- unos catalizadores ácidos tales como: el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido trifluorometanosulfónico, el Tonsil® y las resinas sulfónicas de tipo Amberlyst®.

El inhibidor de reticulación D se utiliza en general para conferir a la composición lista para el uso, una cierta duración de vida útil en recipiente ("pot-life"). Jugando, por una parte, sobre la naturaleza del conjunto catalítico y sobre su concentración en la composición (de la que resulta una velocidad de reticulación dada) y, por otro lado, sobre la naturaleza del retardador y sobre su concentración, es posible ajustar la duración de vida útil en un recipiente. La actividad del conjunto catalítico se restituye por calentamiento (termoactivación).

El inhibidor de reticulación D se selecciona preferentemente entre los alcoholes acetilénicos (etnilciclohexanol: ECH), los dialilmaleatos, los dialilisocianuratos, los dialquilmaleatos (dietilmaleatos o dialquialcnilodicarboxilatos)(dicarboxilato de dietilacetileno) o también entre los poliorganosiloxanos, ventajosamente cíclicos y sustituidos con al menos un alqueno, siendo el tetrametilvinilciclotetrasiloxano particularmente preferido, o los maleatos alquilados.

Los alcoholes acetilénicos (véase, por ejemplo los documentos FR-B-1 528 464 y FR-A-2 372 874) son unos retardadores útiles según la invención. Se pueden citar a título de ejemplos:

- el etnil-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;

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

Estos alcoholes α -acetilénicos son productos del mercado.

5 En la composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona, puede ser ventajoso utilizar al menos un sistema modulador de adherencia K, para permitir el control de las propiedades anti-adherencia del revestimiento de silicona reticulado.

10 A título ilustrativo de sistema modular de adherencia K en formulaciones de siliconas para anti-adherencia de papel o cinta adhesiva que tiene un soporte polimérico, se puede citar la solicitud de patente europea EP-A-0 601 938, cuyo contenido está integralmente incluido en el presente documento.

Según una variante, el sistema modulador de adherencia K es:

15 - en el caso de una formulación reticulante por poliadición: una resina poliorganosiloxano de fórmula $MD^{Vi}Q$; $MM^{Vi}Q$; $MM^{Vi}D^{Vi}Q$; $MM^{Vi}DD^{Vi}Q$; $MD^H Q$ o $MM^H Q$ (con Vi=grupo vinilo)

20 - en el caso de una formulación reticulante por policondensación: una resina poliorganosiloxano de fórmula $M^{OH}Q$, y

- en el caso de una formulación reticulante bajo radiación: una resina poliorganosiloxano de fórmula $MD^H Q$ ou $MM^H Q$.

25 A título de ejemplos de diluyente y/o de disolvente J' y J", se pueden citar los disolventes alifáticos, aromáticos, los disolventes clorados, por ejemplo: White spirit, las cetonas tales como la metiletilcetona y la acetona, los alcoholes tales como el isopropanol y el alcohol n-butílico, los hidrocarburos saturados, insaturados o aromáticos, ventajosamente el pentano, el hexano, el heptano, el octano, el tolueno, el xileno, el benceno, los cortes petrolíferos "naftas"; los cortes petrolíferos de C₇-C₈, unos polisiloxanos no reactivos para una reacción de condensación tales como unos polidimetilsiloxanos, los hidrocarburos halogenados y sus mezclas.

30 En lo que se refiere a los poliorganosiloxanos A de la composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona, pueden ser del tipo de los que reticulan a temperatura ambiente o al calor por unas reacciones de poliadición en presencia de un catalizador metálico, en este caso a base de platino. Son unas composiciones de poliorganosiloxanos reticulables denominadas RTV ("Room Temperature Vulcanising") o unas composiciones poliorganosiloxánicas de poliadición denominadas EVC que es la abreviatura de "elastómero vulcanizable en caliente".

35 Las composiciones poliorganosiloxánicas bicomponentes o monocomponentes RTV o EVC de poliadición, endurecen o reticulan esencialmente mediante reacciones de grupos hidrogenosililados sobre unos grupos alquénulos siliados, en presencia generalmente de un catalizador metálico (preferentemente con platino). Están descritas, por ejemplo, en las patentes US-3 220 972, 3 284 406, 3 436 366, 3 697 473 y 4 340 709.

45 Los poliorganosiloxanos A pueden también ser del tipo de los que reticulan a temperatura ambiente mediante reacciones de policondensación bajo la acción de la humedad, en presencia generalmente de un catalizador metálico, por ejemplo un compuesto del estaño (policondensación RTV). Las composiciones que utilizan este tipo de poliorganosiloxanos se describen, por ejemplo, en las patentes US-3 065 194, 3 542 901, 3 779 986, 4 417 042 y en la patente FR-2 638 752 (composiciones monocomponente) y en las patentes US-3 678 002, 3 888 815, 3 933 729 y 4 064 096 (composiciones bicomponente).

50 Los poliorganosiloxanos A que entran en estas composiciones de policondensación RTV son unos polisiloxanos lineales ramificados o reticulados portadores de grupos hidroxilo o de grupos hidrolizables, por ejemplo alcoxi. Tales composiciones pueden contener además un agente de reticulación que es, en particular, un compuesto que lleva al menos 3 grupos hidrolizables como, por ejemplo, un silicato, un alquiltrialcoxisilano o un aminoalquilo trialcoxisilano.

55 La composición de silicona líquida X puede también comprender uno o varios poliorganosiloxanos A reticulables por vía catiónica o radicalaria:

60 - en presencia de una cantidad eficaz de sistemas cebadores catiónicos (cebadores térmicos y/o fotocebadores) – los cebadores de tipo borato de onio o de complejos organometálicos, los disolventes donantes de protones (alcohol isopropílico, alcohol bencílico, etc.), y/o

- según el caso, en presencia de un iniciador radicalario, por medio de una activación por radiación actínica (UV) o por haces de electrones.

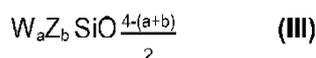
65 Estos poliorganosiloxanos son, por ejemplo, unas epoxisiliconas y/o unas vinilétersiliconas, lineales o cíclicas. Tales poliorganosiloxanos epoxi o viniloxifuncionales se describen, en particular, en las patentes DE-4 009 889, EP-

0 396 130, EP-0 355 381, EP-0 105 341, FR-2 110 115, FR-2 526 800. Los poliorganosiloxanos epoxi funcionales pueden prepararse por reacciones de hidrosililación entre unos aceites con unidades $\equiv\text{SiH}$ y unos compuestos epoxi-funcionales tales como el 1,2-epoxi-4-vinil-4-ciclohexano (VCMX) o alil-glicidiléter. Los poliorganosiloxanos viniloxifuncionales se pueden preparar por reacción de hidrosililación entre unos aceites con unidades SiH y unos compuestos viniloxifuncionales tales como el alilviniléter o el alil-viniletoxibenceno.

Según una variante preferida del procedimiento según la invención, la composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona a la que se añade el aditivo anti-neblina E ("antibruma") comprende:

- 10 - al menos un poliorganosiloxano A reticulable por poliadición,
- eventualmente al menos un compuesto organosilícico reticulante B,
- al menos un catalizador C1 de la reacción de poliadición;
- 15 - eventualmente al menos un sistema modulador de adherencia K, y
- eventualmente al menos un inhibidor de reticulación D.

20 Según esta variante preferida, el poliorganosiloxano A es del tipo de los que reticulan por poliadición y que presentan unas unidades silóxilos de fórmula (III) con, eventualmente, al menos una parte de las otras unidades que son unidades silóxilo fórmula media (IV):



25



fórmulas en las que:

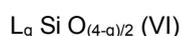
- 30 - W es un grupo alquenoilo, preferentemente vinilo o alilo,
- los símbolos Z, idénticos o diferentes, representan:
 - 35 - un radical alquilo lineal o ramificado que contiene 1 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido por al menos un halógeno, preferentemente el flúor, siendo preferentemente los radicales alquilo metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,
 - un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido,
 - 40 - un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, y/o
 - una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente en la parte arilo por unos halógenos y/o unos alquilos.
- 45 - a es 1 o 2, preferentemente igual a 1, b es 0, 1 o 2 y $a + b = 1, 2$ o 3, y
- c = 0, 1, 2 o 3.

50 Ejemplos de poliorganosiloxanos A reticulable por poliadición son los dimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsililo, los copolímeros metilvinildimetilpolisiloxanos con extremos trimetilsililo, los copolímeros metilvinildimetilpolisiloxanos con extremos dimetilvinilsililo.

55 El compuesto organosilícico reticulante B es preferentemente del tipo de los que presentan unas unidades de fórmula (V) con, eventualmente, al menos una parte de las otras unidades que son unas unidades de fórmula media (VI):



60



en las que:

- los símbolos L, idénticos o diferentes, representan:

- 5 - un radical alquilo lineal o ramificado que contiene 1 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido por al menos un halógeno, preferentemente el flúor, siendo preferentemente los radicales alquilo metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,
- 10 - un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido,
- un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, y/o
- 10 - una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente en la parte arilo por unos halógenos y/o unos alquilos,

- 15 - c = 0, 1 o 2, y
- g = 0, 1, 2 o 3.

Ejemplos de compuesto organosilícico reticulante B son, por ejemplo:

- 20 - los polímeros dimetilpolisiloxano con extremos hidrógenodimetilsililo,
- los polímeros poli(dimetilsiloxano) (metilhidrógenosiloxi) α,ω -dimetithidrógeno-siloxano,
- 25 - MDD^H: los copolímeros de unidades dimetil-hidrógenometilpolisiloxanos (dimetil) con extremos trimetilsililo,
- M^HDD^H: los copolímeros de unidades dimetil-hidrógenometilpolisiloxanos con extremos hidrógenodimetilsililo,
- MD^H: los hidrogenometilpolisiloxanos con extremos trimetilsililo,

30 El catalizador poliadición C1 está, por ejemplo, compuesto de al menos un metal que pertenece al grupo del platino. Este catalizador se puede seleccionar en particular entre los compuestos del platino y del rodio. Se pueden utilizar, en particular, los complejos del 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 del platino y de organosiloxanos vinilados descritos en las patentes US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 y US-A-3 814 730. El catalizador generalmente preferido es el platino. En este caso, la cantidad ponderal del catalizador de poliadición C1, calculada en peso de platino-metal, está generalmente comprendida entre 2 y 400 ppm.

40 Además de estos constituyentes, la composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona puede también contener al menos un aditivo habitual en las composiciones de silicona reticulante por poliadición, por policondensación, por vía catiónica o por vía radicalaria. Se pueden citar, por ejemplo, los pigmentos, etc.

45 Las cargas Z son preferentemente unas cargas minerales. Estas cargas pueden presentarse en forma de productos muy finamente divididos; entre estas cargas aparecen las sílices de combustión y las sílices de precipitación: su superficie específica es, por ejemplo, igual o superior a 40 m²/g, y se sitúa lo más frecuentemente en el intervalo 40-300 m²/g.

50 Estas cargas Z pueden también presentarse en forma de productos más bastamente divididos, de diámetro particular medio, por ejemplo superior a 1 μ m. Como ejemplos de tales cargas, se puede citar el cuarzo triturado, las sílices de diatomeas, los óxidos de hierro, de zinc, de magnesio, las diferentes formas de alumina (hidratada o no); su superficie específica es, por ejemplo igual o inferior a 30 m²/g.

55 Las cargas Z pueden haberse modificado en la superficie, por tratamiento con los diversos compuestos organosilícicos habitualmente empleados para este uso. Así, estos compuestos pueden ser unos organoclorosilanos, unos diorganociclopilisiloxanos, unos hexaorganodisiloxanos, unos hexaorganodisilazanos o unos diorganociclopilisilazanos. Las cargas tratadas contienen, en la mayoría de los casos, del 2 al 20% de su peso de compuestos organosilícicos.

60 Las cargas Z pueden estar constituidas de una mezcla de varios tipos de cargas de granulometría diferente; así, por ejemplo, pueden estar constituidas del 30 al 70% de sílices finamente divididas de superficie específica igual o superior a 40 m²/g y del 70 al 30% de sílices más bastamente divididas de superficie específica igual o inferior a 30 m²/g.

65 Otro objeto de la invención se refiere a una composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona que comprende:

- 5
- al menos un poliorganosiloxano A reticulable por poliadición, por déshidrogenocondensación, por policondensación, por vía catiónica o por vía radicalaria,
 - al menos un aditivo anti-neblina E ("antibruma") tal como se ha descrito anteriormente,
 - eventualmente al menos un compuesto organosilícico reticulante B,
- 10
- eventualmente al menos un catalizador o fotocebador C cuya naturaleza se selecciona según el tipo de reacción considerada para dicho poliorganosiloxano A,
 - eventualmente al menos un sistema modulador de adherencia K, y
 - eventualmente al menos un inhibidor de reticulación D.
- 15
- Según un modo de realización preferido, la composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona comprende:
- 20
- al menos un poliorganosiloxano A reticulable por poliadición, por déshidrogenocondensación, por policondensación, por vía catiónica o por vía radicalaria,
 - al menos un aditivo anti-neblina E ("antibruma") tal como se ha descrito anteriormente,
 - eventualmente al menos un compuesto organosilícico reticulante B,
- 25
- al menos un catalizador o fotocebador C cuya naturaleza se selecciona según el tipo de reacción considerada para dicho poliorganosiloxano A,
 - eventualmente, al menos un sistema modulador de adherencia K, y
- 30
- eventualmente al menos un inhibidor de reticulación D.
- Según otro modo de realización preferido, la composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona comprende:
- 35
- al menos un poliorganosiloxano A reticulable por poliadición, por deshídrogenocondensación, por policondensación, por vía catiónica o por vía radicalaria,
 - al menos un aditivo anti-neblina E ("antibruma") tal como se ha descrito anteriormente,
- 40
- al menos un compuesto organosilícico reticulante B,
 - al menos un catalizador o fotocebador C cuya naturaleza se selecciona según el tipo de reacción considerada para dicho poliorganosiloxano A,
- 45
- eventualmente, al menos un sistema modulador de adherencia K, y
 - eventualmente al menos un inhibidor de reticulación D.
- 50
- Según otro modo de realización preferido, la composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona comprende:
- 55
- al menos un poliorganosiloxano A reticulable por poliadición, por deshídrogenocondensación, por policondensación, por vía catiónica o por vía radicalaria,
 - al menos un aditivo anti-neblina E ("antibruma") tal como se ha descrito anteriormente,
 - al menos un compuesto organosilícico reticulante B,
- 60
- al menos un catalizador o fotocebador C cuya naturaleza se selecciona según el tipo de reacción considerada para dicho poliorganosiloxano A,
 - al menos un sistema modulador de adherencia K, y
 - eventualmente al menos un inhibidor de reticulación D.
- 65

Según otro modo de realización preferido, la composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona comprende:

- 5 - al menos un poliorganosiloxano A reticulable por poliadición, por deshidrogenocondensación, por policondensación, por vía catiónica o por vía radicalaria,
- al menos un aditivo anti-neblina E ("antibruma") tal como se ha descrito anteriormente,
- 10 - al menos un compuesto organosilícico reticulante B,
- al menos un catalizador o fotocebador C cuya naturaleza se selecciona según el tipo de reacción considerada para dicho poliorganosiloxano A,
- 15 - al menos un sistema modulador de adherencia K, y
- al menos al menos un inhibidor de reticulación D.

20 El último objeto de la invención se refiere a la utilización del aditivo anti-neblina E tal como se ha definido anteriormente, para reducir la aparición de neblina ("bruma") durante el recubrimiento de soportes flexibles con una composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona.

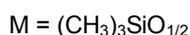
25 Parece por lo tanto que la invención propone un medio original simple, económico y fiable de lucha contra la producción de neblina durante el recubrimiento de soportes flexibles (por ejemplo de papel, de película o de película de polímero) en dispositivos de recubrimiento de cilindros que funcionan a gran velocidad. La consecuencia industrial práctica es que las velocidades de desplazamiento también se pueden aumentar sin que aparezca este fenómeno de neblina perjudicial para la calidad del recubrimiento. El medio de lucha propuesto por la invención tiene también como ventaja significativa el no perjudicar a las calidades de aspecto, a la cobertura, a las propiedades de anti-adherencia, así como a las propiedades mecánicas (rub-off) del revestimiento reticulado de silicona que se busca obtener en al menos una de las caras del soporte flexible.

30 Por otro lado, la reducción del "bruma" mejora de manera significativa las condiciones de higiene y de seguridad para el personal en su puesto cerca de los dispositivos industriales de recubrimiento de silicona sobre cilindros que funcionan a gran velocidad.

35 Los ejemplos siguientes tienen por vocación ilustrar unos modos de realización particulares de la invención sin limitar el alcance de la invención a estos sencillos modos de realización.

Ejemplos

40 Unidades silóxico:



45 I) Preparación de los aditivos anti-neblina E:

Las viscosidades se miden a 25 +/- 2 °C con la ayuda de un viscosímetro *Brookfield DV-/+* (móvil S34).

50 Ejemplo 1 - Preparación de un aditivo anti-neblina E1 según la invención:

En un matraz de tres bocas de 1 litro, equipado de un ancla y de una entrada y salida para un flujo de nitrógeno, se cargan 150 g de un polidimetilsiloxano al final de las cadenas trimetilsililo (viscosidad de 1000 mPa.s (cP) a 25°C), 72 g de un polidimetilsiloxano que comprende una función hidroxilo en final de cadena con una viscosidad de 14000 mPa.s (cP) a 25°C y 7,2 g de un condensado parcialmente hidrolizado de silicato de etilo (comúnmente denominado polisilicato de etilo parcialmente hidrolizado). Se agita la mezcla y se añade 0,9 g de un catalizador alcalino (solución de silanolato de potasio en el octametilsiliclotetrasiloxano, contenido equivalente KOH de 14% en peso). La mezcla se calienta a 130°C. Se mantienen la agitación y el calentamiento. Después, 5 g de sílice ("Aerogel® 200" de Nippon Aerogel Co que tiene una superficie específica de 200 m²/g) y 4,7 g de polidimetilsiloxano con función hidroxilo al final de la cadena y una viscosidad de 50 mPa.s (cP) a 25°C se añaden y dispersan de manera homogénea con la ayuda de un homomezclador. Se mantiene el calentamiento a 180°C durante 4 horas para terminar la reacción. Se enfría después el producto de reacción hasta la temperatura ambiente, lo que da como resultado un aditivo anti-bruma incoloro, fluido y transparente, de viscosidad 2600 mPa.s (cP) a 25°C. El conjunto del procedimiento se realiza bajo atmósfera de nitrógeno.

65 Ejemplo 2: Preparación de un aditivo anti-neblina E2 según la invención

El aditivo anti-neblina se prepara en dos etapas. La etapa 1 permite obtener una resina de ultra-alto peso molecular.

Etapa 1:

5 Se prepara una resina MQ de ultra-alto peso molecular por reacción de una resina MQ sólida (A), de peso molecular (Mw) igual a 12,900 y de fórmula general $\text{SiO}_{1,3}(\text{OH})_{1,28}\text{Me}_{0,12}$, un polidimetilsiloxano lineal (B) con unos extremos de cadenas $=\text{SiOH}$, cuya fórmula es $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{15}\text{H}$ y xileno en un matraz de tres bocas, equipado de un equipo comúnmente denominado "Dean-Stark" y de un condensador. El peso molecular (Mw) del compuesto (A) es de 12,900. El compuesto (B) es preferentemente un polidimetilsiloxano lineal con unos extremos de cadenas $\equiv\text{SiOH}$, cuya fórmula es $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{15}\text{H}$. La relación en peso de (A)/(B) = 15,7/1 La mezcla de reacción se calienta en reflujo (140°C) y con una agitación constante durante 24 horas, durante los cuales el amoniaco gaseoso, el catalizador, está burbujeadado en continuo en la mezcla de reacción y el agua producida por la reacción se elimina por el Dean-Stark. Al final de la reacción, el reactor se purga con nitrógeno y la mezcla que contiene el producto de reacción (1) se enfría hasta temperatura ambiente. El Mw de la resina obtenida es de 665 000, determinado por cromatografía de exclusión estérica.

Etapa2:

20 En un matraz de tres bocas de 2 litros, que contiene 52,2 g de una mezcla al 56% de resina MQ a ultra-alto peso molecular en xileno, preparada como se ha descrito anteriormente, se cargan 771,6 g de polidimetilsiloxano terminado trimetilsiloxi bajo agitación. La mezcla se calienta a 180°C bajo agitación a 5320 Pa durante 1 hora para eliminar el xileno. La mezcla se enfría después hasta 90°C antes de añadir 384 g de polidimetilsiloxano terminado silanol (3) y 1,8 g de una solución de KOH en el isopropanol (1,7 moles KOH por litro de solución). La mezcla se calienta a 90°C y bajo 5330 Pa hasta que la viscosidad deseada sea obtenida. Al final de la reacción, el catalizador KOH se neutraliza por 0,18 g de ácido acético en 1,92 g de agua y la mezcla se agita durante 0,5 hora, mientras que se enfría hasta temperatura ambiente. El producto obtenido es filamentososo y tiene una viscosidad de 31800 mPa.s (cP) a 25°C. Después, se añaden y dispersan de manera homogénea con la ayuda de un homomezclador 35 g de sílice TS-350 (sílice pirogenada tratada hexametildisilazano o HMDZ proporcionado por la compañía Cabot Corp.).

30 Ejemplo 3: Preparación de un aditivo anti-neblina E3 según la invención:

En un matraz de tres bocas de un litro, provisto de un agitador y de un sistema de barrido de nitrógeno, se cargan 280 g de un polidimetilsiloxano con extremo de cadena trimetilsililo de una viscosidad de 100 mPa.s a 25 °C, 505 g de un polidimetilsiloxano con extremo de cadena hidroxilo de una viscosidad de 14 000 mPa.s a 25°C y 165 g de un polisiloxano mixto, que contiene aproximadamente 31% de una resina MQ, cuyo contenido en OH es de 0,7% en peso. Se agita la mezcla y después se añaden 30,7 g de un catalizador alcalino (solución de silanolato de potasio en el octametilsiloxano, contenido equivalente KOH de 14% en peso). Se mantiene la agitación durante 45 minutos y después se añaden 38,4 g de sílice (Tixosil-365®, sílice precipitada proporcionada por la compañía Rhodia) y se dispersan de manera uniforme con la ayuda de un homomezclador. Se calienta después la mezcla a 160°C durante una hora para terminar la reacción y después se enfría hasta temperatura ambiente. Se obtiene un producto final con una viscosidad de ~ 70000 mPa.s (cP) a 25°C. Con el fin de limitar los problemas de aumento de viscosidad al almacenamiento, el producto puede neutralizarse con ácido acético o AcOH o una solución de ácido fosfórico en polidimetilsiloxano o diluido en un polisiloxano no reactivo.

45 Ejemplo 4: Preparación de un aditivo anti-neblina E4 según la invención:

En un matraz de tres bocas de 1 litro, provisto de un agitador y de un sistema de barrido de nitrógeno, se cargan 280 g de un polidimetilsiloxano con extremo de cadena trimetilsililo de una viscosidad de 100 mPa.s (cP) a 25 °C, 505 g de un polidimetilsiloxano con extremo de cadena hidroxilo de una viscosidad de 14 000 mPa.s (cP) a 25°C y 165 g de un polisiloxano mixto, que contiene aproximadamente un 31% de una resina MQ, cuyo contenido en OH es del 0,7% en peso. Se agita la mezcla y se añade 0,76 g de un catalizador alcalino (solución de silanolato de potasio en el octametilsiloxano, contenido equivalente KOH del 14% en peso). La mezcla se calienta a 110°C hasta la viscosidad deseada después se neutraliza el catalizador KOH con una solución de ácido fosfórico en polidimetilsiloxano. Se obtiene un producto transparente y filamentososo con una viscosidad de 68000 mPa.s (cP) a 25°C.

Ejemplo 5: Preparación de un aditivo anti-neblina E5 según la invención:

60 En matraz de tres bocas de 350 ml, provisto de un agitador y de un sistema de barrido de nitrógeno, se cargan 161 g de un polidimetilsiloxano con extremo de cadena hidroxilo de una viscosidad de 14 000 mPa.s (cP) a 25°C y 13,6 g de un polisiloxano mixto, que contiene aproximadamente un 31% de una resina MQ, cuyo contenido en OH es del 0,7% en peso. Se agita la mezcla y se añade 0,024 g de un catalizador alcalino (solución de silanolato de potasio en el octametilsiloxano, contenido equivalente KOH del 14% en peso). La mezcla se calienta a 130°C hasta la viscosidad deseada y después se neutraliza el catalizador KOH con una solución de ácido fosfórico en

polidimetilsiloxano. Se obtiene un producto filamentosos y transparente con una viscosidad de 91000 mPa.s (cP) a 25°C.

Ejemplo 6: Preparación de un aditivo anti-neblina E6 según la invención:

En un matraz de tres bocas de 350 ml, provisto de un agitador y de un sistema de barrido de nitrógeno, se cargan 108 g de un polidimetilsiloxano con extremo de cadena hidroxilo de una viscosidad de 3500 mPa.s (cP) a 25°C y 67 g de un polisiloxano mixto, que contiene aproximadamente un 31% de una resina MQ, cuyo contenido en OH es del 0,7% en peso. Se agita la mezcla y se añade 0,051 g de un catalizador alcalino (solución de silanolato de potasio en el octametilsiloxano, contenido equivalente KOH de 14% en peso). La mezcla se calienta a 110°C hasta la viscosidad deseada y después se neutraliza el catalizador KOH con una solución de ácido fosfórico en polidimetilsiloxano. Se obtiene un producto filamentosos y transparente con una viscosidad de 100000 mPa.s (cP) a 25°C.

II) Ensayo como aditivo anti-bruma

Los aditivos anti-neblina E1 a E6 preparados en la parte I) se ensayaron para la aplicación anti-bruma. Los resultados observados se reúnen en las tablas siguientes, en cantidad de "bruma" (neblina) medida (mg/m³) o en forma de relación de "bruma" medida con aditivo y sin aditivo para diferentes velocidades de rotación de los rodillos.

Descripción del ensayo

Para analizar y cuantificar la neblina producida en un dispositivo de recubrimiento de cilindros que funciona a gran velocidad, se ha utilizado a escala de laboratorio un dispositivo (proporcionado por la compañía Ermap, Francia), de 2 rodillos que funciona de manera reproducible y apto para hacer desplazar una cinta de papel a una velocidad lineal de más de 900 m/min. Los dos cilindros prensador/recubridor presentan un diámetro de 10 cm. El cilindro prensador está recubierto de caucho y el cilindro recubridor de cromo. El cilindro recubridor se ha tallado simétricamente de manera que la velocidad de los dos cilindros sea sincrónica. El cilindro prensador arrastrable por un motor está en contacto bajo presión constante con el cilindro recubridor. El líquido de silicona de recubrimiento se vierte directamente en el espacio entre los dos rodillos. La cantidad de fluido utilizada es de 0,25 ml.

Las diferentes composiciones se prepararon después mezclando un polímero de silicona A1 (polidimetilsiloxano cuyos extremos están bloqueados por un grupo dimetilvinilsiloxi cuya viscosidad es de 220 mPa.s) y los productos descritos anteriormente en los ejemplos 1 a 6, a razón de 1 a 4 partes en peso de producto en 100 partes en peso de polímero. Las composiciones se homogenizan en rodillo de barril el tiempo necesario. Se utiliza después el sistema rotativo descrito anteriormente sobre los rodillos sobre los cuales se esparce la preparación en cuestión. Se aumenta después progresivamente la velocidad de rotación de los rodillos. Paralelamente, se mide la densidad de la neblina disponiendo en las proximidades del lugar de contacto, entre los cilindros, un instrumento de medición denominado contador de partículas comercializado por la compañía ITS (Francia). El resultado de la medición de densidad de neblina se expresa en mg de aerosol de silicona por m³ de aire a una velocidad de medición dada.

La tabla siguiente reúne los resultados obtenidos:

Tabla II: resultados de los ensayos anti-bruma en valor absoluto

Aditivo anti-bruma	% peso aditivo	Bruma (mg/m ³) a 600 m/min	Bruma (mg/m ³) a 800 m/min	Bruma (mg/m ³) a 870 m/min
Referencia sin aditivo (comparativo)	0	21	63	73
Ejemplo 2 (invención)	2	1	5	15
Ejemplo 3 (invención)	2	1,7	8	15
Ejemplo 4 (invención)	1	1	6	14
Ejemplo 5 (invención)	1	1	8	17
Ejemplo 6 (invención)	1	2,5	10	24

El aditivo E1 según el ejemplo 1 da buenos resultados similares a los aditivos ensayados E2 a E6.

Preparación de un revestimiento de silicona anti-adherente sobre un soporte de papel

Los baños se obtienen mezclando sucesivamente los productos siguientes:

- un polímero de silicona de polidimetilsiloxano cuyos extremos se bloquean por un grupo dimetilvinilsiloxi cuya viscosidad es de 200 mPa.s,

- el aditivo según la invención (ejemplos 2, 3 y 4),

- una mezcla de aceites constituidos de copolímeros de polihidrógenometilsiloxano y de polidimetilsiloxano, bloqueándose los dos tipos de copolímeros por unos grupos trimetilsiloxano,

5 - un catalizador que contiene Pt (catalizador de Karsted) y puesto en solución en diviniltetrametildisiloxano.

10 Las proporciones de la mezcla se calculan de manera que se obtiene en el baño final una relación entre el número total en moles de grupos vinilo y el número total en mol de grupos hidrógenosiloxano de 1,8, una concentración en platino de 50 ppm y un porcentaje de etinilciclohexanol-1 del orden del 0,15% en peso con respecto al peso de la formulación. Por otro lado, el aditivo anti-bruma según la invención se añade al polímero de silicona de polidimetilsiloxano cuyos extremos están bloqueados por un grupo dimetilvinilsiloxi y cuya viscosidad es de 220 mPa.s en una proporción del 1 o 2% en peso con respecto al peso total de la formulación. Estos baños se utilizan después sucesivamente para recubrir un soporte de papel denominado "glassine" mediante una máquina de recubrimiento cuya cabeza de recubrimiento es una cabeza provista de cuatro cilindros húmedos. Aguas abajo de 15 esta cabeza, se utiliza una secadora en la que circula aire a 195°C aproximadamente, para hacer endurecer el recubrimiento de silicona llevándole a una temperatura máxima comprendida entre 130 y 160°C.

20 Después de haber procedido a la operación de recubrimiento utilizando sucesivamente los baños descritos anteriormente, se obtienen unos resultados comparables en cuanto a la reducción de la neblina durante el recubrimiento y obteniendo al mismo tiempo un revestimiento al tacto seco y con carácter anti-adherente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de lucha contra la aparición de neblina ("bruma") durante el recubrimiento de soportes flexibles que comprende las etapas I) y II) siguientes:

I) la preparación de una composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona que comprende:

- al menos un poliorganosiloxano A reticulable por poliadición, por deshidrogenocondensación, por policondensación, por vía catiónica o por vía radicalaria,

- eventualmente al menos un compuesto organosilícico reticulante B,

- eventualmente al menos un catalizador o fotocebador C cuya naturaleza se selecciona según el tipo de reacción considerada para dicho poliorganosiloxano A,

- eventualmente, al menos un sistema modulador de adherencia K, et

- eventualmente al menos un inhibidor de reticulación D; et

II) el recubrimiento de dicha composición de silicona líquida X sobre un soporte flexible con la ayuda de un dispositivo de recubrimiento de cilindros,

caracterizándose dicho procedimiento por que en la etapa I) se añade a dicha composición de silicona líquida X un aditivo anti-neblina E (aditivo "antibruma") que tiene las características siguientes:

- se presenta en una forma líquida, eventualmente tras una dilución con la ayuda de un diluyente J', de un disolvente J" o en unos de los constituyentes de dicha composición de silicona líquida X, y

- es susceptible de obtenerse:

1) haciendo reaccionar, preferentemente a una temperatura comprendida entre 0°C y 200°C uno o varios compuestos seleccionados entre los compuestos a) a d) siguientes:

a) una resina organosilícica F (eventualmente diluida con la ayuda de un diluyente J', de un disolvente J" o en uno de los constituyentes de dicha composición de silicona líquida X) que comprende en su estructura, al menos dos unidades silóxilos diferentes seleccionadas entre las de fórmula:

- $(R^1)_3SiO_{1/2}$ (unidad M),

- $(R^1)_2SiO_{2/2}$ (unidad D),

- $R^1SiO_{3/2}$ (unidad T), et

- $SiO_{4/2}$ (unidad Q),

unidades en las que:

- los radicales R^1 , idénticos o diferentes, se seleccionan entre los radicales alquilo lineales o ramificados de C_1 a C_6 , los radicales alquénilos de C_2 a C_4 , fenilo, trifluoro-3,3,3 propilo con, como condiciones:

- que una al menos de estas unidades sea una unidad T o Q, y

- que dicha resina organosilícica F comprenda unos grupos $\equiv SiOH$ y/o $=SiOR^2$, siendo el contenido ponderal en grupos OH y/o OR^2 comprendido entre el 0,2 y el 10% en peso, siendo R^2 un radical alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_6 ,

b) un compuesto organosilicé N de fórmula general:



en la que R^3 es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, X es un grupo hidrolizable y d tiene un valor medio ≤ 1 ;

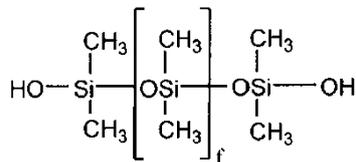
c) un condensado L parcialmente hidrolizado de dicho organosilicé N;

d) un condensado M de dicha resina organosilícica F con dicho compuesto organosilicé N o dicho condensado L;

- con:

e) al menos un monómero, oligómero y/o polímero organosiloxano G de fórmula:

5



en la que: $1 \leq f \leq 2000$, preferentemente $1 \leq f \leq 1000$.

10 - en presencia:

- de al menos un catalizador de policondensación H,

- de eventualmente una carga Z, y

15

- de eventualmente al menos un diluyente J' o un disolvente J", y

2) aislando el aditivo anti-neblina E, eventualmente después de la eliminación del catalizador de condensación H y/o desvolatilización y/o neutralización.

20

2. Procedimiento de lucha contra la aparición de neblina ("bruma") durante el recubrimiento de soportes flexibles según la reivindicación 1 en el que el compuesto organosiliciado N se selecciona entre el grupo constituido por: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ y $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

25

3. Procedimiento de lucha contra la aparición de neblina ("bruma") durante el recubrimiento de soportes flexibles según la reivindicación 1 en el que dicha composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona a la cual se añade el aditivo anti-neblina E ("antibruma") tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprende:

30

- al menos un poliorganosiloxano A reticulable por poliadición,

- al menos un compuesto organosilícico reticulante B,

35

- al menos un catalizador C1 de la reacción de poliadición;

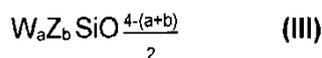
- eventualmente al menos un sistema modulador de adherencia K, y

- eventualmente al menos un inhibidor de reticulación D.

40

4. Procedimiento de lucha contra la aparición de neblina ("bruma") durante el recubrimiento de soportes flexibles según la reivindicación 3, caracterizado por que el poliorganosiloxano A reticulable por poliadición presenta unas unidades de fórmula (III) y eventualmente al menos una parte de las otras unidades son unas unidades de fórmula media (IV):

45



50 fórmulas en las que:

- W es un grupo alquénilo, preferentemente vinilo o alilo,

- los símbolos Z, idénticos o diferentes, representan:

55

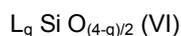
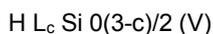
- un radical alquilo lineal o ramificado que contiene 1 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido por al menos un halógeno, preferentemente el flúor, siendo preferentemente los radicales alquilo metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,

- un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido,
- un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, y/o

5 - una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente en la parte arilo por unos halógenos y/o unos alquilos.

- 10 - a es 1 o 2, preferentemente igual a 1, b es 0, 1 o 2 y $a + b = 1, 2$ o 3, y
 - c = 0, 1, 2 o 3.

15 5. Procedimiento para luchar contra la aparición de neblina ("bruma") durante el recubrimiento de soportes flexibles según la reivindicación 3, caracterizado por que el compuesto organosilícico reticulante B presenta unas unidades de fórmula (V) y eventualmente al menos una parte de las otras unidades son unas unidades de fórmula media (VI):



20 en las que:

- los símbolos L, idénticos o diferentes, representan:

25 - un radical alquilo lineal o ramificado que contiene 1 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido por al menos un halógeno, preferentemente el flúor, siendo preferentemente los radicales alquilo metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,

- 30 - un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido,
 - un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, y/o

35 - una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente en la parte arilo por unos halógenos y/o unos alquilos,

- c = 0, 1 o 2, y
- g = 0, 1, 2 o 3.

40 6. Composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona que comprende:

- al menos un poliorganosiloxano A reticulable por poliadición, por deshidrogenocondensación, por policondensación, por vía catiónica o por vía radicalaria,

45 - al menos un aditivo anti-neblina E ("antibruma") tal como se describe según una de las reivindicaciones anteriores,

- eventualmente al menos un compuesto organosilícico reticulante B,

50 - eventualmente al menos un catalizador o fotocebadador C cuya naturaleza se selecciona según el tipo de reacción considerada para dicho poliorganosiloxano A,

- eventualmente, al menos un sistema modulador de adherencia K, y

55 - eventualmente al menos un inhibidor de reticulación D;

7. Utilización del aditivo anti-neblina E tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 para reducir la aparición de neblina ("bruma") durante el recubrimiento de soportes flexibles con una composición de silicona líquida X precursora de revestimiento(s) de silicona.

60