

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 051**

51 Int. Cl.:

C08J 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2008 PCT/EP2008/068261**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2009 WO09083563**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2008 E 08867106 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2225314**

54 Título: **Siliconas autoadhesivas, procedimiento de fabricación, complejos que las utilizan y aplicaciones**

30 Prioridad:

27.12.2007 FR 0760382

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

28.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRANCES, JEAN-MARC y
DUFFY, SEAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 695 051 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

Siliconas autoadhesivas, procedimiento de fabricación, complejos que las utilizan y aplicaciones

5 La presente invención se refiere a siliconas autoadhesivas, a su procedimiento de fabricación, a los complejos que las utilizan y a sus aplicaciones.

10 En diversos campos, se aplica un revestimiento de silicona antiadherente sobre un sustrato, y un revestimiento adhesivo sobre otro sustrato, después se ponen frente a frente las superficies así revestidas y finalmente se presiona la una contra la otra para hacer adherir reversiblemente los sustratos. Los sistemas en cuestión son, por ejemplo, los de las etiquetas autoadhesivas o de las cintas adhesivas. Según la aplicación o el posicionamiento de comercialización del producto, se puede desear una fuerza de despegado más o menos elevada para hacer la apertura difícil o, al contrario, más fácil.

15 Para modular esta fuerza de despegado, ya se ha propuesto la utilización del tratamiento Corona. Pero el efecto obtenido no es homogéneo y es sólo temporal.

20 Se ha modulado también la fuerza de despegado por tratamiento con radiaciones UV o haz de electrones (EP-A-1 278 809). Pero tal tratamiento es aplicable sólo a sustratos transparentes a las radiaciones UV. Además, la energía transmitida no es fácil de controlar.

25 La incorporación en la composición del revestimiento de silicona de resinas de silicona MQ o MM^{Vi}Q o MD^{Vi}Q o MM'Q o MD'Q, es otro medio conocido de modulación de esta fuerza de despegado en los sistemas antes evocados. Pero las resinas de estos tipos son difíciles de fabricar. Convencionalmente, M significa "unidad siloxi monosustituida por un átomo de oxígeno R₃SiO_{1/2}", D significa "unidad siloxi di-sustituida por un átomo de oxígeno R₂SiO_{2/2}", Q significa "unidad siloxi tetra-sustituida por un átomo de oxígeno SiO_{4/2}", M' significa "unidad siloxi monosustituida por un átomo de oxígeno y que comprende un grupo H unido al átomo de silicio HR₂SiO_{1/2}", D' significa "unidad siloxi di-sustituida por un átomo de oxígeno y que comprende un grupo H unido al átomo de silicio HR₂SiO_{2/2}", M^{Vi} significa "unidad siloxi monosustituida por un átomo de oxígeno y que comprende un grupo vinilo H₂C=CH- unido al átomo de silicio ViR₂SiO_{1/2}", D^{Vi} significa "unidad siloxi di-sustituida por un átomo de oxígeno y que comprende un grupo vinilo unido al átomo de silicio ViRSiO_{2/2}".

35 Se ha propuesto también obtener unos revestimientos de siliconas a partir de plasma a vacío, tal como se describe en la solicitud PCT WO02/28548, pero este procedimiento es difícilmente aplicable para obtener directamente unos revestimientos antiadherentes de gran superficie a alta velocidad.

40 Por otro lado, se conoce a través por la solicitud de patente FR-A-2 873 705, un procedimiento de tratamiento por plasma frío, bajo presión atmosférica, para tratar una superficie de poliéster o de poliamida (PA) para favorecer su ensamblaje posterior con poliolefinas. En este procedimiento, la superficie del sustrato a tratar se somete a un plasma frío creado por acción de una descarga eléctrica sobre un gas formador de plasma a base de nitrógeno, que presenta un contenido de oxígeno inferior a 50 ppm, a una presión del orden de la presión atmosférica, a fin de inyectar en la superficie del sustrato unas funciones nitrogenadas de tipo amina en particular, representando los átomos de nitrógeno inyectados en la superficie del sustrato del 0,5 al 10%, preferentemente del 1,5 al 4%, de las composiciones atómicas de la superficie de carbono, oxígeno y nitrógeno obtenidas por medición ESCA a un ángulo de 75.

50 La solicitud de patente WO-A-01/58992 tiene como objetivo un procedimiento de tratamiento plasma de la superficie de sustratos poliméricos (poliolefina, polímero vinílico, poliestireno, poliéster, poliamida, poliacrilonitrilo o policarbonato) durante el cual el sustrato se somete a una descarga eléctrica de barrera dieléctrica, en una mezcla gaseosa que comprende un gas portador (N₂), así como un gas reductor (H₂ a 50-30000 ppm vol) y/o un gas oxidante (CO₂ a 50-2000 ppm vol), a presión atmosférica. Este tratamiento aumenta la energía de la superficie y la adhesión.

55 Toda esta técnica anterior no ofrece solución satisfactoria al problema de la modulación de la adherencia de los revestimientos de silicona anti-adherentes.

Teniendo en cuenta su precio elevado, sería deseable no utilizar resinas de silicona MQ, o MM^{Vi}Q, o MD^{Vi}Q, o MM'Q, o MD'Q, para modular la fuerza de despegado en una composición de silicona antiadherente.

60 Sería también deseable poder modular linealmente la fuerza de despegado entre 10 cN/cm y 300 cN/cm.

65 Sería también deseable disponer de un procedimiento sencillo de implementar con respecto a los tratamientos con plasma al vacío, y que se pueda utilizar en modo dinámico, es decir que se pueda tratar un sustrato en movimiento, incluso a gran velocidad.

Idealmente, tal tratamiento debería tener unos efectos casi permanentes y dotados de una buena homogeneidad.

Ahora bien, después de largas investigaciones, la solicitante ha elaborado un procedimiento que conduce a nuevas composiciones de siliconas a base de aceites de siliconas satisfactorios.

5 Es por ello que la presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un sustrato que comprende un revestimiento antiadherente obtenido a partir de una composición de silicona "antiadherente" a base de aceite(s) de silicona(s) al menos en parte reticulado(s), teniendo este revestimiento unas propiedades de adhesión modificadas con respecto a sus propiedades de origen.

10 Según este procedimiento,
se proporciona un sustrato al menos parcialmente revestido de dicho revestimiento,

15 y se trata el revestimiento de silicona antiadherente por plasma frío,
aproximadamente a presión atmosférica,

20 en una atmósfera de nitrógeno eventualmente dopado por menos del 1% en peso de uno o varios de los elementos del grupo constituido por H₂; N₂O; acetileno; SiH₄; CF₄, CO₂, O₂, H₂O,

o en una atmósfera de dióxido de carbono, eventualmente dopado por menos del 1% en peso de uno o varios de los elementos seleccionados del grupo constituido por H₂; N₂O; acetileno; SiH₄; CF₄, CO₂, O₂, H₂O.

25 En la presente solicitud y en lo sucesivo, la expresión "composición de silicona "antiadherente"" designa una composición a base de uno o varios aceites de poliorganosiloxano que comprenden unas unidades siloxi M y D y reticulables por poliadición y/o por vía catiónica y/o radicalar, preferentemente bajo activación actínica (por ejemplo UV) y/o térmica y/o bajo haz. Según el caso, se utiliza un catalizador a base de platino, un fotocebador o un iniciador para esta reticulación.

30 M representa R₃SiO_{1/2}- y D representa R₂SiO-. Los radicales R- representan, independientemente los unos de los otros, -H, -OH o un radical orgánico seleccionado entre los radicales hidrocarbonados lineales o ramificados que contienen de 0 o 1 grado de insaturación, sustituidos o no, siendo dicho radical preferentemente:

35 - un grupo alquilo (que tiene de 1 a 8 átomos de carbono) como un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y sus isómeros,

- un grupo alqueno (que tiene de 1 a 8 átomos de carbono) como un grupo vinilo, alilo y hexenilo,

40 - un grupo arilo como fenilo,

- un grupo funcional como un grupo aminoalquilo, epoxialquilo, (met)acriloxilalquilo, isocianoalquilo, trifluoroalquilo (en particular trifluoropropilo), o perfluoroalquilo (en particular perfluorobutiletilo).

45 Entre estos productos, se prefieren aquellos en los que R designa un radical alquilo inferior de C₁-C₄, más particularmente metilo o un radical fenilo o trifluoropropilo.

Las unidades M son, por ejemplo, unas unidades Me₃SiO_{1/2}, Me₂ViSiO_{1/2}, Me₂EpoxiSiO_{1/2}, Me₂AcrilatoSiO_{1/2}, ViMe₂SiO o Me₂HSiO_{1/2}; designando Me metilo en todas las fórmulas de la presente invención.

50 Las unidades D son, por ejemplo unas unidades Me₂SiO_{2/2}, MeViSiO_{2/2}, MeHSiO_{2/2}, MeEpoxiSiO_{2/2} o MeAcrilatoSiO_{2/2}.

Se trata, por ejemplo, de una composición a base de Me₂SiO_{2/2}, MeViSiO_{2/2}, Me₃SiO_{1/2}, Me₂ViSiO_{1/2}, Me₂HSiO_{1/2}, MeHSiO_{2/2} y SiO_{4/2},

55 preferentemente a base de Me₂SiO_{2/2}, MeViSiO_{2/2}, Me₃SiO_{1/2}, Me₂ViSiO_{1/2}, Me₂HSiO_{1/2}, MeHSiO_{2/2}, y SiO_{4/2} < 10% molar Si,

60 en particular a base de Me₂SiO_{2/2}, Me₂ViSiO_{1/2}, MeViSiO_{2/2}, MeHSiO_{2/2}, Me₂HSiO_{1/2}, Me₃SiO_{1/2}, y SiO_{4/2} < 5% molar Si,

y particularmente a base de Me₂SiO_{2/2}, Me₂ViSiO_{1/2}, MeHSiO_{2/2}, Me₂HSiO_{1/2}, Me₃SiO_{1/2} y SiO_{4/2} = 0% molar Si.

65 Se trata por ejemplo también de una composición a base de Me₂SiO_{2/2}, Me₃SiO_{1/2}, Me₂EpoxiSiO_{1/2}, MeEpoxiSiO_{2/2} y SiO_{4/2},

preferentemente a base de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{Me}_2\text{EpoxiSiO}_{1/2}$, $\text{MeEpoxiSiO}_{2/2}$ y $\text{SiO}_{4/2} < 10\%$ molar Si,
 en particular a base de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{Me}_2\text{EpoxiSiO}_{1/2}$, $\text{MeEpoxiSiO}_{2/2}$ y $\text{SiO}_{4/2} < 5\%$ molar,

5 y particularmente a base de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{Me}_2\text{EpoxiSiO}_{1/2}$, $\text{MeEpoxiSiO}_{2/2}$ y $\text{SiO}_{4/2} = 0\%$ molar Si.

Se trata por ejemplo también de una composición a base de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{Me}_2\text{AcrilatoSiO}_{1/2}$, a base de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{MeAcrilatoSiO}_{2/2}$ y $\text{SiO}_{4/2}$,

10 preferentemente a base de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{Me}_2\text{AcrilatoSiO}_{1/2}$, de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{MeAcrilatoSiO}_{2/2}$ y $\text{SiO}_{4/2} < 10\%$ molar Si,
 en particular a base de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{Me}_2\text{AcrilatoSiO}_{1/2}$, de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{MeAcrilatoSiO}_{2/2}$ y $\text{SiO}_{4/2} < 5\%$ molar Si

15 y particularmente a base de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{Me}_2\text{AcrilatoSiO}_{1/2}$, de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{MeAcrilatoSiO}_{2/2}$ y $\text{SiO}_{4/2} = 0\%$ molar Si.

El sustrato revestido puede ser de diversas naturalezas, como papel o análogos y/o materias plásticas.

20 Cuando el sustrato es de papel o análogo, puede tratarse, por ejemplo, de un papel resistente a grasas (glassine), o de un papel estucado o también del papel kraft.

25 Cuando el sustrato está constituido de una o varias materias plásticas, estas son, por ejemplo, unos termoplásticos como poliolefinas tales como el polietileno y el polipropileno, los policarbonatos, los poliuretanos, los cloruros de polivinilo, los poliésteres (por ejemplo los tereftalatos de polietileno), los polimetacrilatos, los poliepóxidos, las polisulfonas, las poliamidas, las poliimidas, los poliestirenos, las resinas fenólicas, las resinas epoxi o melanina-formaldehído.

Puede también formarse de películas metálicas, por ejemplo de acero inoxidable o no, de aluminio o de cobre, preferentemente de películas metálicas finas.

30 El grosor del sustrato a revestir puede ir, por ejemplo, según la aplicación, de 0,001 a 10 mm, preferentemente de 0,01 a 1 mm, en particular de 0,05 a 0,5 mm, muy particularmente de 0,02 a 0,2 mm.

35 El sustrato puede presentarse en forma aplanada como una hoja metálica, un tejido o un no tejido, una película, un papel, un cartón, una cinta, pero también en una forma no aplanada, como tubular.

El sustrato puede, por otro lado, presentarse en forma de fibras naturales o sintéticas (tejidas o no tejidas).

Puede ser, en particular, material compuesto. Puede estar constituido esencial o totalmente de tales compuestos.

40 Por "revestido" se entiende que todo o parte de la superficie del sustrato puede revestirse por la composición de silicona anti-adherente, según la aplicación considerada. Por ejemplo, su el sustrato es una hoja, una de las caras puede revestirse, o las dos caras, en una pequeña, mediana o gran superficie.

45 Cabe recordar que un plasma frío, también denominado plasma no térmico, es un plasma que aparece bajo unas presiones que no son altas presiones. Bajo estas condiciones, las únicas transmisiones de energía importante entre partículas se realizan por colisión de electrones. Así, no se puede producir ningún equilibrio térmico. El sistema está a temperatura ambiente a nivel macroscópico, de allí el nombre de plasma frío. Sin embargo, a nivel microscópico, los electrones emitidos por el electrodo entran en colisión con las moléculas de gas y las activan. Se produce una ionización o una disociación que produce unos radicales. Estas especies excitadas difunden en el recinto del reactor y llegan a la superficie del sustrato. Varios tipos de reacciones de superficie pueden entonces intervenir: implantación, transferencia de energía, creación de uniones o destrucción de uniones. El medio plasma, por la presencia de radicales libres y de especies ionizadas, permite en particular una modificación en superficie del sustrato tratado en condiciones suaves.

55 Mediante la expresión "aproximadamente a presión atmosférica" se designa, por ejemplo, una presión de 0,5 a 2 bares, preferentemente de 0,75 a 1,5 bar, en particular de 0,75 a 1,25 bar, muy particularmente de 0,9 a 1,1 bar.

60 Se adopta más particularmente el procedimiento ALDYNE[®], que consiste en utilizar descargas eléctricas filamentosas, uniformemente distribuidas a presión atmosférica en unas mezclas gaseosas de composición controlada y que excluye cualquier traza de oxígeno del aire. Tal procedimiento permite realiza un recubrimiento en seco de manera autónoma o en línea sustituyendo, por ejemplo, unas estaciones Corona y/o unas estaciones de recubrimiento primario. Se describe ampliamente en la bibliografía, en particular en el documento WO 01/58992 y FR-A-2 873 705.

65 La atmósfera no contiene silicona, ya presente en el sustrato. Así, la silicona no se deposita sobre el sustrato por el plasma.

La atmósfera en la que se realiza el plasma frío es neutra, preferentemente a base de nitrógeno.

Se puede trabajar sin dopante.

5 El dopante, que puede ser reductor u oxidante, representa ventajosamente del 0,0001% al 5%, preferentemente del 0,0001% al 1%, en particular del 0,0001% al 0,1%, muy particularmente del 0,0001% al 0,05% en peso de la atmósfera utilizada.

10 El dopante utilizado es preferentemente C_2H_2 o N_2O .

Se prefiere una atmósfera a base de nitrógeno dopado por C_2H_2 o N_2O , particularmente C_2H_2 .

15 En unas condiciones preferidas de realización de la invención, el tratamiento por plasma frío se realiza en las condiciones siguientes:

- la descarga eléctrica de excitación es una descarga de microondas, preferentemente de 1 a 5 GHz y preferentemente alrededor de 2,45 GHz.

20 - la dosis de energía recibida por la composición de silicona antiadherente es de 1 a 100 W/minuto/cm², preferentemente de 10 a 80 W/minuto/cm², en particular de 20 a 60 W/minuto/cm², muy particularmente de 25 a 50 W/minuto/cm²,

25 - la temperatura de reacción puede ir entre la temperatura ambiente, es decir aproximadamente 20°C y 80°C, preferentemente de 20°C a 40°C.

30 En otras condiciones preferidas de realización de la invención, el sustrato se trata no de forma estática, sino continua o semi-continua, desplazándose en el reactor de plasma. El desplazamiento se puede llevar a cabo entonces a una velocidad lineal comprendida entre 1 y 1000 m/min, en particular entre 10 y 500 m/min, y preferentemente entre 20 y 250 m/min.

35 Los sustratos, al menos parcialmente revestidos de una composición de silicona "antiadherente" a base de aceite(s) de silicona(s) tratado(s), preferentemente al menos en parte (por ejemplo totalmente reticulado(s)), y después tratado(s), según el procedimiento anterior son unos productos nuevos.

40 Por ello, la presente solicitud tiene también por objeto un sustrato al menos parcialmente revestido con un revestimiento que comprende una composición de silicona antiadherente a base de aceite(s) de silicona, preferentemente al menos en parte (de manera ideal totalmente), reticulado(s), y después tratada según el procedimiento descrito anteriormente.

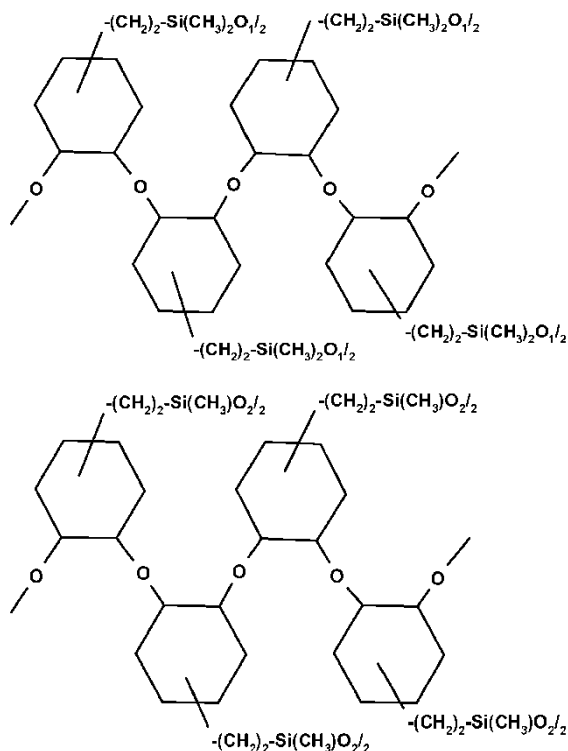
45 Teniendo en cuenta el tratamiento sufrido, las composiciones de silicona antiadherentes al menos en parte (de manera ideal totalmente), reticulada(s) tienen una estructura modificada. Así, por ejemplo, en el caso en el que la reticulación se realice por poliadición y para unos aceites $M^{Vi}(D)_xM^{Vi}$ y/o $M(D)_x(D)_y^{Vi}M$ y/o $M^{Vi}(D)_x(D)_y^{Vi}M^{Vi} + M'DM'$ o $MD'M$ o $MDD'M$ o $M'DD'M$, en presencia de un catalizador de platino, el tratamiento por plasma frío según la invención da una red reticulada y unas unidades $MeSi(-CH_2-CH_2-)_{1/2}(O_{2/2})$ (partiendo de $D^{Vi} + D'$ o M' o de $D' + D^{Vi}$ o M^{Vi}), $MeSi(-CH(CH_3)-)_{1/2}(O_{2/2})$ (partiendo de $D^{Vi} + D'$ o M' o de $D' + D^{Vi}$ o M^{Vi}); $Me_2Si(-CH_2-CH_2-)_{1/2}(O_{1/2})$ (partiendo de $M' + D^{Vi}$ o M^{Vi} o de $M^{Vi} + D'$ o M'), $Me_2Si(-CH(CH_3)-)_{1/2}O_{1/2}$ (partiendo de $M' + D^{Vi}$ o M^{Vi} o de $M^{Vi} + D'$ o M').

50 La presente solicitud tiene así más particularmente por objeto un sustrato al menos parcialmente revestido de un revestimiento antiadherente que comprende

⇒ una composición de silicona antiadherente al menos en parte (de manera ideal totalmente) reticulada y a base de unidades de $Me_2SiO_{2/2}$, $MeSi(-CH_2-CH_2-)_{1/2}(O_{2/2})$, $MeSi(-CH(CH_3)-)_{1/2}(O_{2/2})Me_3SiO_{1/2}$, $Me_2Si(-CH_2-CH_2-)_{1/2}(O_{1/2})$, $Me_2Si(-CH(CH_3)-)_{1/2}O_{1/2}$, y $SiO_{4/2}$,

55 ⇒ una composición de silicona "antiadherente" al menos en parte (de manera ideal totalmente) reticulada y a base de unidades de $Me_2SiO_{2/2}$, $-(CH_2-CH-)_n-COO-R-SiMe(O_{2/2})$, $Me_3SiO_{1/2}$, $-(CH_2-CH-)_n-COO-R-SiMe_2(O_{1/2})$ y $SiO_{4/2}$,

60 ⇒ o una composición de silicona "antiadherente" al menos en parte (de manera ideal totalmente) reticulada y a base de unidades de $Me_2SiO_{2/2}$, $Me_3SiO_{1/2}$, $SiO_{4/2}$,



- 5 Cuando se desea realizar un sustrato al menos parcialmente revestido de un revestimiento de silicona antiadherente con una fuerza de despegado débil (denominada "premium release") frente a un adhesivo, por ejemplo inferior a 10 cN/cm, se utilizan ventajosamente uno o varios aceites de silicona que tienen una cantidad importante de unidades D, por ejemplo superior al 80% molar y una cantidad baja de unidades funcionales, por ejemplo menos del 5% molar.
- 10 Cuando se desea realizar un sustrato con una fuerza de despegado media, por ejemplo entre 10 cN/cm y 30 cN/cm (denominada "medium reléase") se utilizan ventajosamente uno o varios aceites que tienen una cantidad importante de unidades D, por ejemplo superior al 80% molar y una cantidad baja de unidades funcionales, por ejemplo menos del 5% molar.
- 15 Cuando se desea realizar un sustrato con una fuerza de despegado elevada (denominada "tight reléase"), por ejemplo superior a 30 cN/cm, se utilizan ventajosamente uno o varios aceites que tienen una cantidad importante de unidades SiO₂, por ejemplo superior al 5% molar y una cantidad baja de unidades D, por ejemplo menos del 80% molar.
- 20 Por unidad "funcional" se designa por ejemplo, en el sentido de la presente invención, una unidad siloxi M, D o T de las cuales uno al menos de los sustituyentes R del silicio es un grupo organofuncional, por ejemplo del tipo de las definidos anteriormente.
- 25 Un protocolo reconocido de medición de la fuerza de despegado se describe, por ejemplo, por FINAT, según FINAT 3 o FINAT 10. Se mide la fuerza de despegado del adhesivo a baja velocidad de pelado a un ángulo de 180° a una velocidad de 300 mm/min con la ayuda de un dinamómetro calibrado.
- 30 Se preparan las probetas de despegado manteniéndolas 20h a 23°C (FINAT 3) y 20 h a 70°C (FINAT 10) en presión de 70 g/cm². Se retiran de su presurización y después se almacenan al menos 4h a 23°C a 50% de humedad relativa antes de la medición.
- 35 Las probetas tienen una anchura de 2,54 cm y una longitud de al menos 175 mm. Los resultados se expresan en cN/cm.
- Las composiciones de silicona antiadherentes, objetos de la presente invención, poseen propiedades y ventajas muy interesantes. Presentan, en particular, unas fuerzas de despegado con los adhesivos variados sobre unos intervalos de valores interesantes.
- 40 Las fuerzas de despegado con los adhesivos pueden modularse linealmente de 10 cN/cm a 300 cN/cm, en función de la dosis de energía recibida en la superficie de la silicona.

Una primera ventaja de la invención es evitar o minimizar el uso de resinas MQ o MM^vQ o MD^vQ o MM'Q o MD'Q, difíciles de fabricar, que se deben introducir clásicamente para esperar obtener un poder modulante de las fuerzas de despegado en una composición antiadherente.

5 Con respecto a los tratamientos plasma al vacío, los procedimientos anteriormente son sencillos de implementar y pueden utilizarse en modo dinámico, a una velocidad de desplazamiento del sustrato comprendida entre 1 y 1000 m/min, y preferentemente entre 10 y 250 m/min. Este procedimiento constituye otra ventaja de la invención.

10 El tratamiento es casi permanente, lo que constituye otra ventaja, ya que la película tratada puede almacenarse varios meses a temperatura ambiente y a bajo grado de higrometría (< 50% de humedad relativa) sin modificar el poder antiadherente. Este procedimiento constituye otra ventaja de la invención.

El tratamiento permite elaborar unos productos de una buena homogeneidad.

15 Estas propiedades y calidades se ilustran a continuación en la parte experimental. Justifican la utilización de composiciones de silicona antiadherentes descritas anteriormente para el aumento de las fuerzas de despegado para obtener unas fuerzas de despegado denominadas "tight-release" o "medium-release".

20 Por ello, la presente solicitud tiene también por objeto un procedimiento de aumento de las fuerzas de despegado de un sustrato revestido con una composición de silicona antiadherente anterior frente a un adhesivo para obtener una fuerza de despegado denominada "tight-release" o "medium-release".

25 Se pueden transformar también unas fuerzas de despegado "low-release" en "medium-release" o "tight-release", o transformar unas fuerzas de despegado "medium-release" en "tight-release".

En consecuencia, la presente solicitud tiene también por objeto un complejo de silicona-autoadhesivo caracterizado por que comprende un primer sustrato revestido de una composición de silicona antiadherente descrita anteriormente y un segundo sustrato revestido de un adhesivo.

30 El adhesivo es, por ejemplo, un adhesivo acrílico, en particular acrílico disolvente o acrílico base acuosa o acrílico fotorreticulable, preferentemente acrílico a base de agua o acrílico disolvente, preferentemente el RESA[®] 7475, y particularmente el adhesivo acrílico a base de agua comercializado por BASF bajo la marca BASF Acronal[®], adherido o no, preferentemente el Acronal[®] v210.

35 Puede ser también un adhesivo de caucho, en particular los adhesivos comerciales TESA[®] 7476 o TESA[®] 4154 o TESA[®] 4651 citados a título de ejemplo.

40 Puede ser también un adhesivo de fusión en caliente ("hot-melt") o UV hot-melt, en particular uno de los descritos en la patente US 6,720,399 o uno de los adhesivos fotopolimerizables de BASF conocidos bajo la marca AC-Resin[®], a título de ejemplo el AC-Resin[®] 258 UV.

Se prefieren los adhesivos acrílicos o los adhesivos de caucho.

45 Tales complejos se pueden utilizar, en particular, en numerosas aplicaciones como las etiquetas, los rollos adhesivos, en particular para embalajes, las compresas sanitarias, las cintas adhesivas de pañales, en particular las bragas pañal, los revestimientos bituminosos.

50 Es por ello que la presente solicitud tiene también por objeto etiquetas, rollos adhesivos, en particular para embalajes, las compresas sanitarias, cintas adhesivas de pañales, en particular las bragas pañal, y los revestimientos bituminosos que comprenden un complejo de silicona-autoadhesiva descrito anteriormente.

La presente solicitud tiene también por objeto unas etiquetas denominadas "clear on clear", es decir que comprenden unos soportes adhesivos y de silicona transparentes.

55 La presente solicitud tiene también por objeto una envoltura provista de un complejo descrito anteriormente. Para este fin, la solapa o el cuerpo de la envoltura puede llevar uno el adhesivo y el otro la composición de silicona antiadherente.

60 Las condiciones preferidas de implementación de los procedimientos anteriormente descritos se aplican también a los otros objetos de la invención considerados anteriormente, en particular a las composiciones de siliconas antiadherentes y a los complejos.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente solicitud.

65 PARTE EXPERIMENTAL

Preparación 1: Preparación de un revestimiento de silicona reticulado por poliadición:

Se prepara una composición de silicona a base de:

a) un aceite polidimetilsiloxano α,ω -(dimetilvinilsiloxi): $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})$ que contiene unas unidades del tipo poli(dimetilsiloxi): $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})$ y poli(metilvinilsiloxi): $(\text{MeViSiO}_{2/2})$, con el 2,5% en peso de Vi y que tiene una viscosidad de 450 cps,

b) un aceite polidimetilsiloxano con extremos α,ω -(dimetilvinilsiloxi): $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})$ que contiene unas unidades del tipo poli(dimetilsiloxi): $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})$, con el 0,37% en peso de Vi y que tiene una viscosidad de 600 cps,

c) un aceite polidimetilsiloxano hidrogenado α,ω -(trimetilsiloxi): $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})$ que contiene unas unidades del tipo poli(metilhidrogenosiloxi): $(\text{MeHSiO}_{2/2})$, con el 1,5% en peso de H y que tiene una viscosidad de 30 cps,

de la siguiente manera:

Se mezclan por agitación 1000 g de la mezcla a)/b) 80/20 con 70 g del polímero c), después se añaden 50 g de catalizador a base de platino de Karstedt a 2800 ppm de Pt diluido en un aceite de polidimetilsiloxano d) con extremos α,ω -(dimetilvinilsiloxi): $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})$ que contiene unas unidades del tipo poli(dimetilsiloxi): $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})$, con el 0,5% en peso de Vi y que tiene una viscosidad de 350 cps.

Se mezcla de nuevo la preparación antes de verterla en la ranura de estucado para el recubrimiento sobre película.

Se deposita con la ayuda de una máquina de recubrimiento provista de un cabezal de cinco cilindros $0,8 \text{ g/m}^2$ de la composición de silicona así obtenida sobre un soporte de poliéster de la compañía Toray (ref. Lumirror® 60.01).

Se hace reticular con calor la composición de silicona en hornos a una velocidad de desplazamiento de 100 m/min.

La temperatura del soporte es de 140°C en la salida del horno.

Ejemplo 1:

Se realiza un tratamiento con plasma de la película poliéster siliconada reticulada de la preparación 1 a 75 m/min según el procedimiento ALDYNE® para una dosis eléctrica en la superficie de la silicona de 20 W/minuto/cm^2 . Se trabaja a la temperatura y presión ambientes.

El procedimiento ALDYNE® consiste en utilizar unas descargas eléctricas filamentosas, uniformemente distribuidas a presión atmosféricas en unas mezclas gaseosas de composición controlada y que excluyen cualquier rastro de oxígeno del aire, llevando a cabo un recubrimiento en seco de manera autónoma o en línea, sustituyendo, por ejemplo, unas estaciones Corona y/o de recubrimiento primario.

La atmósfera es reductora ya que el gas de tratamiento utilizado es el nitrógeno puro dopado con 500 ppm de hidrógeno.

Se recubre en línea con un adhesivo de caucho natural TESA® 4651 y un adhesivo acrílico TESA® 7475.

Ejemplo 2:

Se lleva a cabo un tratamiento con plasma según el procedimiento ALDYNE® de la película poliéster siliconado de la preparación 1 a 75 m/min para una dosis eléctrica en la superficie de la silicona de 20 W/minuto/cm^2 .

La atmósfera es oxidante ya que el gas de tratamiento utilizado es el nitrógeno puro dopado con 500 ppm de protóxido de nitrógeno.

Se recubre en línea con un adhesivo de caucho natural TESA® 4651 y un adhesivo acrílico TESA® 7475.

Ejemplo 3:

Se realiza un tratamiento con plasma según el procedimiento ALDYNE® de la película poliéster siliconado de la preparación 1 a 75 m/min para una dosis eléctrica en la superficie de la silicona de 20 W/minuto/cm^2 .

La atmósfera es orgánica ya que el gas de tratamiento utilizado es el nitrógeno puro dopado con 500 ppm de acetileno.

Se recubre en línea con un adhesivo caucho natural TESA® 4651 y un adhesivo acrílico TESA® 7475.

Ejemplo 4:

Se lleva a cabo un tratamiento con plasma según el procedimiento ALDYNE® de la película poliéster siliconado de la preparación 1 a 75 m/min para una dosis eléctrica en la superficie de la silicona de 20 W/minuto/cm².

La atmósfera es neutra ya que el gas de tratamiento utilizado es el nitrógeno puro no dopado.

Se recubre en línea con un adhesivo caucho natural TESA® 4651 y un adhesivo acrílico TESA® 7475.

Ejemplo 5:

Se lleva a cabo un tratamiento con plasma según el procedimiento ALDYNE® de la película poliéster siliconado de la preparación 1 a 75 m/min para una dosis eléctrica en la superficie de la silicona de 60 W/minuto/cm².

La atmósfera es neutra ya que el gas de tratamiento utilizado es el nitrógeno puro dopado con 500 ppm de hidrógeno.

Se recubre en línea con un adhesivo de caucho natural TESA® 4651 y un adhesivo acrílico TESA® 7475.

Ejemplo 6:

Se lleva a cabo un tratamiento con plasma según el procedimiento ALDYNE® de la película poliéster siliconado de la preparación 1 a 75 m/min para una dosis eléctrica en la superficie de la silicona de 60 W/minuto/cm².

La atmósfera es neutra ya que el gas de tratamiento utilizado es el nitrógeno puro no dopado.

Se recubre después de 24 h con un adhesivo caucho natural TESA® 4651 y un adhesivo acrílico TESA® 7475.

Estudio de las propiedades:

Después de haber retirado de la máquina de recubrimiento, la película se somete a un ensayo de envejecimiento que consiste en almacenar los complejos adhesivos bajo presión 70 g/cm² durante 20 h a 20°C y 20 h a 70°C en envejecimiento acelerado.

Se ha medido entonces la fuerza de despegado para cada uno de los productos según el método de ensayo de la FINAT enumerada FINAT 3 (20 h a 23°C) y FINAT 10 (20 h a 70°C).

Los resultados obtenidos son los siguientes:

20 h a 23°C	Condiciones	Dosis (W/min/cm ²)	TESA® 4651	TESA® 7475
			cN/cm	cN/cm
Control	Sin plasma	0	7	7
Ejemplo 1	Plasma N ₂ /dopado H ₂	20	23,5	256
Ejemplo 2	Plasma N ₂ / dopado N ₂ O	20	19	238
Ejemplo 3	Plasma N ₂ / dopado HC≡CH	20	61,7	321
Ejemplo 4	Plasma N ₂ no dopado	20	40	280
Ejemplo 5	Plasma N ₂ /dopado H ₂	60	53	1000
Ejemplo 6	Plasma N ₂ no dopado	60	43	1000
20 h a 70°C	Condiciones	Dosis (W/min/cm ²)	TESA® 4651	TESA® 7475
			cN/cm	cN/cm
Control	Sin plasma	0	12	14
Ejemplo 1	Plasma N ₂ /dopado H ₂	20	70	250
Ejemplo 2	Plasma N ₂ /dopado N ₂ O	20	37	233
Ejemplo 3	Plasma N ₂ /dopado HC≡CH	20	150	321
Ejemplo 4	Plasma N ₂ no dopado	20	70	280
Ejemplo 5	Plasma N ₂ /dopado H ₂	60	65	1000
Ejemplo 6	Plasma N ₂ no dopado	60	43	1000

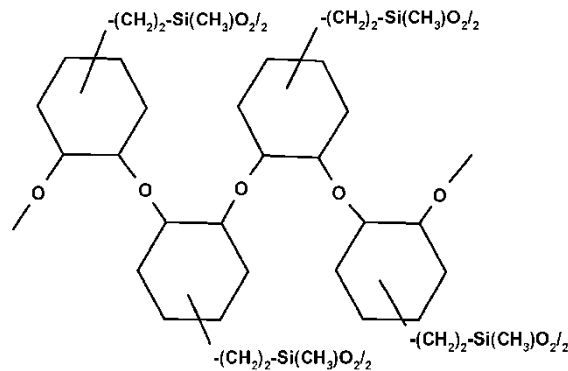
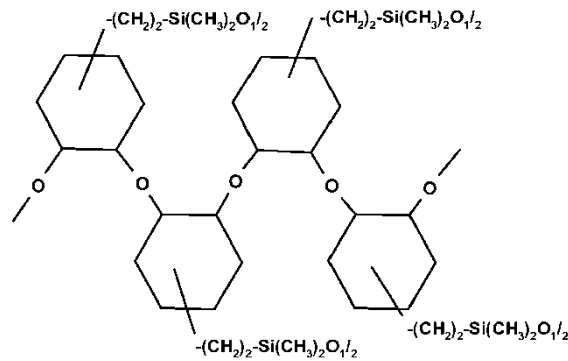
Se observa que la dosis de 60 W/minuto/cm² es demasiado fuerte para el adhesivo acrílico TESA® 7475 (ejemplos 5 y 6). Los tratamientos plasma N₂, dopados o no, tales que la dosis sea inferior a 60 W/minuto/cm², son muy eficaces para modular las fuerzas de despegado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un sustrato que comprende un revestimiento antiadherente obtenido a partir de una silicona "antiadherente" a base de aceite(s) de silicona(s) preferentemente al menos en parte reticulado(s) y a propiedades de adhesión modificadas con respecto a sus propiedades de origen, en el que
- 5 se prevé un sustrato al menos parcialmente revestido de dicho revestimiento,
- 10 y se trata el revestimiento silicona antiadherente por plasma frío,
- aproximadamente a presión atmosférica,
- 15 en una atmósfera de nitrógeno eventualmente dopado por menos del 1% en peso de uno o varios de los elementos en el grupo constituido por H₂; N₂O; acetileno; SiH₄; CF₄, CO₂, O₂, H₂O,
- 20 o en una atmósfera de dióxido de carbono, eventualmente dopado por menos del 1% en peso de uno o varios elementos seleccionados del grupo constituido por H₂; N₂O; acetileno; SiH₄; CF₄, N₂, O₂, H₂O.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición de silicona "antiadherente" comprende uno o varios aceites poliorganosiloxano que comprenden unas unidades M y D y reticuable por poliadición y/o por vía catiónica y/o radicalar, preferentemente bajo activación actínica y/o térmica y/o por haz de electrones, representando M R₃SiO_{1/2}⁻ y representando D R₂SiO_{2/2}⁻, representando los radicales R independientemente los unos de los otros H; -OH o un radical orgánico seleccionado entre unos radicales hidrocarburos lineales o ramificados que contiene 0 o 1 grado de insaturación, sustituidos o no, preferentemente un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo arilo, un grupo organofuncional, ventajosamente un grupo aminoalquilo, epoxialquilo (met)acriloxialquilo, isocianoalquilo, trifluoroalquilo o perfluoroalquilo.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que las unidades M se seleccionan entre las unidades Me₃SiO_{1/2}, Me₂ViSiO_{1/2}, Me₂EpoxiSiO_{1/2}, Me₂AcrilatoSiO_{1/2}, ViMe₂SiO y Me₂HSiO_{1/2}.
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por que las unidades D se seleccionan entre las unidades Me₂SiO_{2/2}, MeViSiO_{2/2}, MeHSiO_{2/2}, MeEpoxiSiO_{2/2} y MeAcrilatoSiO_{2/2}.
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el sustrato es a base de materias plásticas y/o de papel o análogos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se realiza a una presión de 0,75 a 1,5 bares.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la atmósfera contiene del 0,0001% al 5% en peso de dopante.
- 45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la atmósfera es una atmósfera a base de nitrógeno dopado por H₂, C₂H₂ o N₂O.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la dosis de energía recibida por la composición de silicona "antiadherente" es de 10 a 80 W/minuto/cm².
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el sustrato se trata en continuo a una velocidad lineal de desplazamiento comprendida entre 1 y 1000 m/min.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que para obtener un revestimiento de silicona antiadherente que tenga una fuerza de despegado:
- 55 a) inferior a 10 cN/cm, se utiliza una o varios aceites silicona que tienen una cantidad de unidades D superior al 80% molar y una cantidad de unidad(es) funcional(es) inferior al 5% molar,
- 60 b) comprendida entre 10 cN/cm y 30 cN/cm, se utiliza uno o varios aceites de silicona que tienen una cantidad unidades D superior al 80% molar y una cantidad de unidad(es) funcional(es) superior al 5% molar;
- c) superior a 30 cN/cm, se utiliza uno o varios aceites de silicona que tienen una cantidad de unidades SiO₂ superior al 5% molar, y una cantidad de unidades D inferior al 80% molar.
- 65 12. Sustrato al menos parcialmente revestido de un revestimiento antiadherente que comprende una composición de silicona antiadherente a base de aceite(s) silicona(s) al menos en parte reticulado(s) y después tratado(s) según el procedimiento tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Sustrato según la reivindicación 12, al menos parcialmente revestido de un revestimiento antiadherente que comprende:

- 5 ⇒ una composición de silicona antiadherente al menos en parte reticulada y a base de unidades de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{MeSi}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_{1/2}(\text{O}_{2/2})$, $\text{MeSi}(-\text{CH}(\text{CH}_3))_{1/2}(\text{O}_{2/2})$, $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{Me}_2\text{Si}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_{1/2}(\text{O}_{1/2})$, $\text{Me}_2\text{Si}(-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_{1/2}\text{O}_{1/2}$, y $\text{SiO}_{4/2}$,
- 10 ⇒ una composición de silicona antiadherente al menos en parte reticulada y a base de unidades de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $(\text{CH}_2-\text{CH}-)_n-\text{COO}-\text{R}-\text{SiMe}(\text{O}_{2/2})$, $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{CH}_2-\text{CH}-)_n-\text{COO}-\text{R}-\text{SiMe}_2(\text{O}_{1/2})$ y $\text{SiO}_{4/2}$,
- ⇒ o una composición de silicona antiadherente al menos en parte reticulada y a base de unidades de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{SiO}_{4/2}$,



20 14. Complejo de silicona autoadhesiva, caracterizado por que comprende un primer sustrato tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 12 y 13 y un segundo sustrato revestido de un adhesivo.

15. Complejo de silicona autoadhesiva, según la reivindicación 14, caracterizado por que el adhesivo es un adhesivo acrílico o un adhesivo de caucho.

25 16. Etiqueta, rollo adhesivo, compresa sanitaria, pañal tal como una braga pañal, o revestimiento bituminoso que comprende un complejo de silicona autoadhesivo tal como se define en una de las reivindicaciones 14 y 15.

17. Envoltura que comprende un complejo de silicona autoadhesivo tal como se define en una de las reivindicaciones 14 y 15.

30